

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Wagner Benício Bastos

**Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e
Materiais Nanoestruturados: Investigação por
Microscopia de Piezoresposta**

São Carlos – SP

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Wagner Benício Bastos

**Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e
Materiais Nanoestruturados: Investigação por
Microscopia de Piezoresposta**

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientação: Prof. Dr. José Antonio Eiras

São Carlos – SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B327df

Bastos, Wagner Benício.

Domínios ferroelétricos em cerâmicas e materiais nanoestruturados : investigação por microscopia de piezoresposta / Wagner Benício Bastos. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

147 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Física da matéria condensada. 2. Materiais ferroelétricos. 3. Microscopia de piezoresposta. 4. Materiais nanoestruturados. 5. Microscopia de força piezoelétrica. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

2

WAGNER BENÍCIO BASTOS

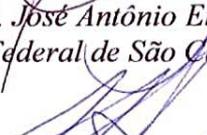
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovada em 08/12/2011.

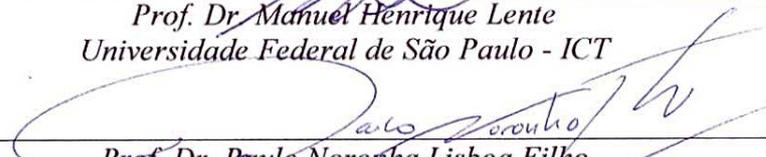
BANCA EXAMINADORA



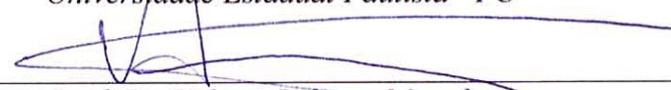
Prof. Dr. José Antônio Eiras
Universidade Federal de São Carlos - DF



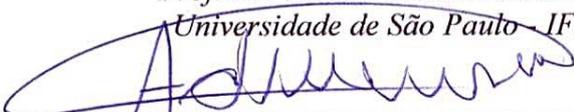
Prof. Dr. Manuel Henrique Lente
Universidade Federal de São Paulo - ICT



Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho
Universidade Estadual Paulista - EC



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Universidade de São Paulo - IFSC



Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
Universidade Federal de São Carlos - DF

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

à Deus que sempre está conosco,

à minha esposa Isabel, que sempre está ao meu lado,

à minha filhinha Isabela, uma grande fonte de alegria e inspiração,

às nossas famílias, que sempre nos apoiaram em nossa caminhada e especialmente em memória de minha Tia Hilda carinhosamente chamada de “Ia”, quem contribuiu valorosamente na minha vida.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por suas pegadas na areia.
- A minha esposa Isabel e minha filhinha Isabela por tudo que elas representam na minha vida.
- Aos meus pais, irmãos e irmã, a toda minha família pela a educação que esforçaram-se em me dá e ao meu irmão Bertoldo por mais uma vez me ajudar na parte computacional usada neste trabalho.
- Ao professor Eiras pela orientação neste trabalho e pela formação acadêmica que me foi dada.
- Ao Professor Kholkin pela atenção, orientação e pelos seus ensinamentos e aos amigos Igor, Karpinski, Alexandro e Dmitry Kiselev por compartilhar seus conhecimentos, pelo companheirismo, ajuda, atenção e pelos momentos de descontração em inglês, em espanhol e em russo, por tudo... Большое спасибо .
- A Professora Ducinei e ao Fernando Londoño pelas amostras de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ e pelas discussões que ajudaram na realização deste trabalho.
- Ao Ricardo G. Mendes pelas amostras de $\text{Pb}(\text{Zi}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ e ensinamentos sobre filmes finos no início de meu doutorado.
- Ao amigo Christian K. Kusaka pelo seu valoroso companheirismo e ajuda, pelos filmes finos e medidas macroscópicas realizadas em conjunto que me ajudaram a aprender mais sobre este trabalho.
- Aos amigos de sala Eriton Botero, Fábio Zabotto, Danilo Conti, Flávio Milton e Bárbara Fraygola pelos momentos de descontração, discussões científicas e ajuda em minha chegada ao grupo.
- Aos companheiros de laboratório Suely, Delfin, Roney, Matheus, Alexandre, William, Carolina, Flávia, André, Washington e aos companheiros que seguiram seu caminho Ubyrajara, Lauro, Nayana, Alvaro, Claudia, Evaristo, Robson, Erika, Luiz Otávio, Rafael, Thalita, James, entre outros que passaram pelo laboratório durante meus estudos.

- Ao José de los Santos (Pepe), Manuel Lente, Michel Venet e Diego A. Ochoa Guerrero pelos ensinamentos e ajudas em conversas científicas.
- Aos técnicos Francisco Picon, Natália Zanardi e “Luizão” Lopes pelas valorosas ajudas técnicas no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Departamento de Física e a Renata pela ajuda constante e durante meu período de doutorado sanduiche em Portugal.
- Ao Instituto de cristalografia da USP pelas medidas de DRX.
- Aos órgãos de financiamento científico CNPq, Fapesp e em especial à Capes pelo apoio financeiro através do programa CAPES/FCT 266/2010 que permitiu meu doutorado sanduiche em Portugal.

E, finalmente, muito obrigado a todos aqueles citados ou não, mas que contribuíram de forma direta ou indireta para minha formação acadêmica, científica, pessoal e profissional.

EPÍGRAFE

Pegadas na Areia

Uma noite eu tive um sonho...

Sonhei que estava andando na praia com o Senhor e, através do céu, passavam cenas da minha vida. Para cada cena que se passava, percebi que eram deixados dois pares de pegadas na areia: um era o meu e o outro era do Senhor. Quando a última cena da minha vida passou diante de nós, olhei para trás, para as pegadas na areia, e notei que muitas vezes, no caminho da vida, havia apenas um par de pegadas na areia. Notei, também, que isto aconteceu nos momentos mais difíceis e angustiosos do meu viver.

Isso entristeceu-me deveras e perguntei então ao Senhor:

— Senhor, Tu me disseste que, uma vez que resolvesse Te seguir, Tu andarias sempre comigo, em todo o meu caminho, mas notei que durante as maiores atribulações do meu viver, havia apenas um par de pegadas na areia. Não compreendo porque, nas horas em que mais necessitava de Ti, Tu me deixaste...

O Senhor me respondeu:

— Meu precioso filho, Eu te amo e jamais te deixaria nas horas de tua prova e de teu sofrimento. Quando vistes na areia apenas um par de pegadas, foi exatamente aí que Eu, nos braços... te carreguei.

Margaret Fishback Powers.

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se em nanoescala a estrutura de domínios ferroelétricos por Microscopia de Piezoresposta (PFM). Para isto, um Microscópio de Força Atômica (AFM) foi modificado para usá-lo como PFM em temperatura ambiente e em altas temperaturas. Foram utilizadas cerâmicas ferroelétricas nas formas de corpos cerâmicos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ (PZT 40/60) e $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21) produzidas por métodos convencionais. Os materiais nanoestruturados de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ (PZT 40/60) e $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ (PZT 20/80) preparados, respectivamente, por *RF-Sputtering* e pelo método dos precursores óxidos também foram estudados. Na cerâmica de PZT 40/60, foi observado o padrão de domínios ferroelétricos na configuração de *twins* e construído um modelo tridimensional de sua estrutura. O comportamento da polarização através das paredes de domínios de 180° e 90° foi investigado e as larguras das paredes de domínios foram estimadas em cerca de 29 nm e 75 nm, respectivamente. Nas amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80, ciclos remanescentes de histerese piezoelétrica obtidos por medidas locais sobre diferentes grãos revelaram uma forte influência entre a orientação cristalográfica e a polarização remanescente em cada grão. Estudos da reorientação da polarização realizados por litografia ferroelétrica em PFM revelaram que a componente vertical da polarização no material depende apenas do sentido vertical do campo elétrico aplicado enquanto que a componente paralela à superfície da amostra depende do movimento da ponteira sobre sua superfície. Isto permitiu estabelecer um procedimento para controlar a orientação destas duas componentes no material. Foi acompanhada por imagens de PFM a evolução dos domínios ferroelétricos da cerâmica de PLT 21 ($T_C \sim 125^\circ\text{C}$) em altas temperaturas. A superfície da amostra apresentou características ferroelétricas mesmo na temperatura de 142°C . Os resultados mostraram que a intensidade da polarização nas regiões com um padrão de domínios diminuiu com o aumento de temperatura.

Palavras-Chaves: Domínios ferroelétricos. Microscopia de Piezoresposta (PFM). Materiais nanoestruturados.

ABSTRACT

In this work, ferroelectric domain structure was investigated by Piezoresponse Force Microscopy (PFM). To this, an Atomic Force Microscope (AFM) has been modified to use it as PFM at room temperature and at high temperatures. Ferroelectric ceramics were used in the as bulk ceramic samples of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ (PZT 40/60) and $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21) produced by conventional methods. Nanostructured materials of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ (PZT 40/60) and $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ (PZT 20/80) prepared respectively by sputtering and oxide precursors method were also studied. In a bulk ceramic PZT 40/60 was observed patterns of ferroelectric domain in twins configuration and built a three-dimensional model of its structure. The behavior of the polarization through the domain walls of 90° and 180° was investigated and widths of domains walls were estimated to be about 29 nm and 75 nm, respectively. In nanostructured samples PZT 40/60 and PZT 20/80, piezoelectric hysteresis remaining cycles, obtained by local measurements on different grains, shown a strong influence between the crystallographic orientation and the remanent polarization in each grain. Studies of polarization reorienting performed by ferroelectric lithography PFM revealed that the vertical component of the polarized material depends only on the vertical direction of the applied electric field, while the component parallel to the surface of the sample depends on the movement of the tip on its surface. This allows a procedure to control the orientation of these two components in the material. It was accompanied by images of PFM developments ferroelectric domains of ceramic PLT 21 ($T_C \sim 125^\circ\text{C}$) at high temperatures. The surface of the sample showed ferroelectric characteristics even at temperatures of 142°C . The results showed that the intensity of the polarization in the regions with a domain pattern decreases with increasing temperature.

Keywords: Ferroelectric domain. Piezoresponse Force Microscopy (PFM). Nanostructured materials.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Imagens do padrão de domínios ferroelétricos por diferentes técnicas: (a) cristal de BaTiO₃ por microscopia de birrefringência, (b) cristal de NaNO₂ por contraste dispersivo de raio-X, (c) grão cerâmico de BaTiO₃ por microscopia eletrônica de transmissão, (d) topografia da cerâmica de PZT por microscopia de força atômica após tratamento químico e (e) imagem de PFM de uma amostra nanoestruturada de PZT após a reorientação da polarização em duas área adjacentes. 2
- Figura 2.1 – Foto dos irmãos (a) Paul-Jacques Curie e (b) Pierre Curie, os primeiros a observarem a piezoelectricidade no (c) Sal de Rochelle em 1880..... 4
- Figura 2.2 – Fotografia de (a) Joseph Valasek em 1920, (b) a primeira curva de histerese ferroelétrica, $P \times E$, em seus experimentos com o Sal de Rochelle e (c) Valasek em 1969. 5
- Figura 2.3 – Classificação dos materiais cristalinos segundo seu grupo de simetria. 8
- Figura 2.4 – Reorientação da polarização do material ferroelétrico em função do campo elétrico aplicado: (a) Curva de histerese ferroelétrica típica ilustrando o estado de polarização nos ponto em destaque, configuração da polarização de um ferroelétrico policristalino (b) antes do campo aplicado e (c) depois da reorientação..... 10
- Figura 2.5 – Relação entre as propriedades térmica, mecânica e elétrica..... 12
- Figura 2.6 – Deformação espacial de um material ferroelétrico de simetria tetragonal $4mm$: (a) o campo elétrico aplicado paralelo a polarização espontânea e (b) campo elétrico perpendicular a polarização espontânea..... 15
- Figura 2.7 – Esquematização dos efeitos piezoeletrico inverso e eletrostricção: (a) ciclos ideais das histereses ferroelétrica e eletromecânica apresentando a mudança da dimensão na direção da polarização e (b) um ciclo de histerese eletromecânica real conhecido como “curva da borboleta” onde são indicados os campos coercitivos. 16
- Figura 2.8 – Estrutura perovskita ABO₃ de uma (a) cerâmica ferroelétrica de PZT tetragonal com uma visão da escala macroscópica até sua célula unitária e (b) distorção da célula unitária no diagrama de fase, onde é indicado o contorno de fase morfofotrópico (CFM). 17
- Figura 2.9 – Ilustração do comportamento típico da transição de fase de um material ferroelétrico: (a) primeira ordem e (b) segunda ordem. 19

- Figura 2.10 – Representação ideal dos domínios ferroelétricos e das paredes de domínios em um material com simetria tetragonal do tipo perovskita: (a) linha A-A' é a parede de domínio de 90° e a linha B-B' é a parede de 180°. (b) Representação dos domínios ferroelétricos no volume do material..... 20
- Figura 2.11 – Configuração tridimensional de domínios de 90° e 180° e das paredes de domínios em um material ferroelétrico tetragonal de estrutura perovskita: (a) esquema ilustrando as três possíveis direções da polarização e (b)-(e) as quatro possíveis combinações dos domínios ferroelétricos para a superfície do material na direção [001]..... 20
- Figura 3.1 – (a) e (b) O princípio de funcionamento do primeiro STM, (c) imagem da reconstrução atômica da superfície de Si(111)-7×7, (d) o primeiro STM e seus inventores, Rohrer (esquerda) e Binnig (direita), em 1981, e (e) a sequência da escrita da sigla “IBM” usando o reposicionamento de átomos de xenônio em uma superfície de níquel..... 22
- Figura 3.2 – O primeiro microscópio de força atômica (AFM) em 1986..... 22
- Figura 3.3 – *Scanner* típico de um AFM: (a) cerâmicas piezoelétricas que compõem o *scanner*, (b) circuito de controle do movimento vertical, direção-Z, e (c) circuito de controle horizontal, direções X e Y..... 24
- Figura 3.4 – Detalhes da sonda utilizada em um microscópio de força atômica. 24
- Figura 3.5 – Esquemática do sistema de detecção de um típico AFM: (a) sistema óptico associado ao AFM (topografia) e ao LFM (força de atrito), divisão do fotodiodo para a detecção dos movimentos (b) vertical (deflexão) e (c) horizontal (torção)..... 25
- Figura 3.6 – Esquema simplificado do funcionamento do AFM: (a) disposição dos elementos que compõem um AFM e (b) interação atômica entre a ponteira e a superfície da amostra. 26
- Figura 3.7 – Curva da força da interação atômica em função da distância de separação entre os átomos da extremidade ponteira e os átomos da superfície da amostra, onde C, NC e IC representam as regiões de contato, não-contato e contato intermitente, respectivamente..... 27
- Figura 3.8 – Construção tridimensional da topografia: (a) esquema espacial de varredura com os pontos correspondendo às posições onde a sonda realiza as medidas e (b) topografia de uma amostra nanoestruturada de BaTiO₃ com sua altura representada

por uma escala de cores, onde tons mais claros e mais escuros representam, respectivamente, picos e vales da superfície.....	29
Figura 3.9 – Resolução da imagem de AFM dependente da geometria da ponteira e da morfologia da superfície da amostra.	31
Figura 3.10 – Influência do raio de curvatura da ponteira na resolução da topografia de um AFM: (a) $R = 40$ nm e (b) $R = 5$ nm.....	32
Figura 3.11 – Convolução da ponteira para dois tipos de ponteiras e diferentes raios de curvatura.	33
Figura 3.12 – Topografia de uma amostra de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ com grãos revelados onde se destaca o efeito de convolução em uma imagem 3D.	34
Figura 3.13 – Histerese do <i>scanner</i> : (a) ciclo de contração e dilatação do <i>scanner</i> em função da tensão elétrica aplicada, topografias de uma amostra padrão (b) com o efeito de histerese e (c) sem o artefato após o <i>scanner</i> estabilizado.	34
Figura 3.14 – Deformação térmica em uma amostra nanoestruturada de $(\text{Pb}_{0,56}\text{Ba}_{0,44})\text{NbO}_6$: (a) esquema de montagem da amostra, topografias (b) com o efeito de deformação e (c) sem o artefato após a estabilização térmica.	35
Figura 3.15 – Artefato gerado por processamento de imagem: (a) imagem correta, (b) imagem processada inadequadamente e (c) comparativo entre perfis da linha A-B nas duas imagens.	35
Figura 3.16 – Deformação irregular do <i>scanner</i> : (a) deformação do <i>scanner</i> em função do tempo durante uma brusca mudança da tensão elétrica aplicada em seu material piezoelétrico e (b) a imagem com artefato.....	36
Figura 3.17 – Artefatos por sondas danificadas: (a) topografia com a ponteira quebrada de um $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ nanoestruturado, (b) topografia com a ponteira suja de um $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ nanoestruturado, imagens da (c) ponteira quebrada e da (d) ponteira suja.....	37
Figura 3.18 – Imagens da topografia de uma amostra nanoestruturada de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ com parâmetros inadequados de varredura: (a) baixa velocidade de varredura e (b) alta velocidade.	37
Figura 3.19 – Imagens de domínios ferroelétricos em uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ por microscopia de potencial elétrico (KFM): (a) topografia, (b) KFM com parâmetros elétricos inadequados ocasionando artefatos e (c) KFM na mesma área com os parâmetros otimizados destacando uma (d) área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ com um padrão de domínios ferroelétricos de 180°	38

Figura 3.20 – Esquema básico de um típico Microscópio de Piezoresposta (PFM).	40
Figura 3.21 – Movimento da micro-haste gerado pelos coeficientes piezoelétricos efetivos d_{15} e d_{33} . A configuração de domínios ferroelétricos de 90° é do tipo a-c. ΔL e ΔZ são os sinais elétricos fornecidos pelo fotodiodo.	42
Figura 3.22 – Esquemática da deformação estática de um par de domínios ferroelétricos antiparalelos durante uma varredura de AFM: (a) sem campo elétrico aplicado a topografia não muda e (b) quando o campo é aplicado a altura muda localmente acompanhando o sentido do campo de modo que se expandi no mesmo sentido e se contrai em sentidos contrários.	43
Figura 3.23 – Esquemática da diferença de fase entre o estímulo e a resposta: (a) sistema óptico do fotodiodo do AFM, (b), (c), (d) e (e) comportamento fase quando a polarização do material está na direção $+Z$, (f), (g), (h) e (i) comportamento da fase quando a polarização está na direção $-Z$	44
Figura 3.24 – Interpretação do sinal de piezoresposta fora-do-plano e no-plano.	46
Figura 3.25 – Imagens de litografia ferroelétrica aplicada na engenharia de padrões de domínios ferroelétricos visualizadas por PFM: (a) quadrados inscritos, (b) faixas, (c) pontos, (d) curvas, (e) padrões mais complexos, (f) logotipo da olimpíada de Beijing de 2008 com a imagem original em detalhe na parte superior direita e (g) gravação da bandeira do Brasil e da sigla GCFERR (Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas) sobre um material nanoestruturado de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$).	48
Figura 3.26 – Parâmetros característicos de um material ferroelétrico obtidos de uma medida de piezo-histerese por PFM.	49
Figura 3.27 – Esquemática das medidas de piezo-histerese: (a) piezo-histerese em campo elétrico contínuo e (b) piezo-histerese remanescente (campo pulsado).	50
Figura 3.28 – Esquemática do contraste da imagem de piezoresposta fora-do-plano: (a) estrutura de domínios ferroelétricos, (b) perfil do sinal de piezoresposta da linha sólida na estrutura de domínios identificando as intensidades máxima e mínima relacionadas à escala de cores e (c) a imagem de piezoresposta obtida.	51
Figura 3.29 – Artefato por deslizamento da ponteira sobre a superfície de uma amostra nanoestruturada: (a) topografia, (b) piezoresposta fora-do-plano sem artefato e (c) piezoresposta no-plano com artefato de ruído. Varredura de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$	52
Figura 4.1 – Montagem para sinterização das amostras de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$	54

Figura 4.2 – Máquinas de (a) corte e (b) polimento com a (c) esquematização da montagem usada para o polimento inicial de paralelização das faces opostas das amostras cerâmicas.....	55
Figura 4.3 – Amostras cerâmicas preparadas para medidas de PFM: (a) PZT 40/60 para medidas em temperatura ambiente e (b) PLT 21 para medidas em alta temperatura.	56
Figura 4.4 – Ilustração da sequência de preparação dos substratos: (a) corte do <i>wafer</i> de silício e a caneta de corte com ponta de diamante, (b) <i>DC-Sputtering</i> usado para deposição do eletrodo de platina sobre a superfície do substrato e (c) detalhe da deposição de platina.....	57
Figura 4.5 – (a) Fluxograma do procedimento geral para a obtenção do (b) alvo cerâmico de PZT 40/60 puro.....	58
Figura 4.6 – Deposição de nanoestruturas por <i>RF-Sputtering</i> : (a) equipamento de deposição, (b) detalhe do plasma envolvendo a superfície do alvo, (c) esquematização do processo de <i>RF-Sputtering</i> e (d) alvo de PZT 40/60 puro após diversas deposições...	59
Figura 4.7 – Exemplos de alvos de PZT 40/60 puro que quebraram durante uma das etapas de preparação: (a) quebra na sinterização e (b) quebra após diversas deposições.	59
Figura 4.8 – Esquematização do preparo da amostra nanoestruturada de PZT 20/80 pelo método dos precursores óxidos (MPO): (a) fluxograma do processo, (b) <i>Spin coater</i> usado para deposição e (c) detalhes da deposição.....	61
Figura 4.9 – Difratomogramas das amostras cerâmicas de (a) PZT 40/60 e (b) PLT 21, amostras nanoestruturadas de (c) PZT 40/60 e (d) PZT 20/80.	61
Figura 4.10 – Medida de KFM: (a) esquematização básica do KFM com detalhes da região de interação entre a ponteira e a superfície da amostra, (b) imagem de potencial elétrico da cerâmica de PLT 21 com (c) detalhes de uma estrutura de domínios ferroelétricos e (d) um perfil do sinal de KFM destes domínios.	62
Figura 4.11 – Sistema do AFM-Veeco usado como Microscópio de Piezoresposta em Portugal.....	63
Figura 4.12 – Sistema do AFM-Shimadzu modificado para Microscópio de Piezoresposta no Brasil.....	64
Figura 4.13 – Caixa de conexões construída para acessar os sinais elétricos do AFM-Shimadzu.....	65
Figura 4.14 – Exemplo do sinal de piezoresposta fora-do-plano em uma amostra cerâmica de PZT 40/60 com a tensão de <i>offset</i> : (a) topografia, (b) piezoresposta fora-do-plano e	

(c) perfil da linha A-B com $V_{offset} \sim 6,22V_{dc}$. A varredura compreende uma área de $2,5 \times 2,5 \mu m^2$	66
Figura 4.15 – Esquematização do sinal de piezoresposta obtido corretamente com a escala de cores associada a imagem construída.....	67
Figura 4.16 – Processamento na imagem de piezoresposta fora-do-plano após o processo de litografia ferroelétrica em uma amostra nanoestruturada de PZT 20/80: (a) imagem obtida e (b) imagem processada com artefatos de processamento.....	67
Figura 4.17 – Sinal da fase φ nas medidas de piezoresposta fora-do-plano em uma amostra nanoestruturada de PZT 20/80: (a) antes da correção das referências no AFM-Shimadzu, (b) depois da correção e (c) os perfis comparativos das linhas A-B.	69
Figura 4.18 – Esquematização do experimento de obtenção das frequências usadas no PFM.	69
Figura 4.19 – Termalização das primeiras 48 horas da sonda em estado livre no AFM-Shimadzu através do monitoramento do sinal do fotodiodo vertical em função do tempo, onde se observa a estabilidade térmica da micro-haste após 40 horas.....	71
Figura 4.20 – Esquematização da reconstrução tridimensional da estrutura de domínios ferroelétricos por PFM: (a) medidas de PFM em uma determinada área da amostra, (b) rotação de 90° e medidas de PFM na mesma área, (c) associação das medidas em cada direções e (d) vetor de polarização em um ponto da superfície construído através das três projeção de PFM.....	72
Figura 4.21 – Esquematização do experimento da polarização das amostras ferroelétricas por litografia ferroelétrica.	73
Figura 4.22 – Esquematização da medidas de piezo-histerese: (a) posicionamento da ponteira sobre o centro um grão da amostra nanoestruturada, ciclos de piezo-histereses (b) em campo contínuo e (c) remanescente.	74
Figura 4.23 – Esquema de montagem da amostra cerâmica de PLT 21 preparada para medidas de PFM em alta temperatura e do módulo de aquecimento.	75
Figura 4.24 – Gráfico de calibração entre o sensor de temperara do modulo de aquecimento e o termopar de cobre-constantan colocado no porta-amostra e em uma amostra “cega” nas mesma condição que a amostra de PLT 21. A região em destaque cinza é a faixa de temperatura sem a sonda se danificar.	76
Figura 4.25 – Esquema de montagem da amostra cerâmica de PLT 21 para medidas de alta temperatura em PFM na câmara ambiental.	77

- Figura 5.1 – Imagens de piezoresposta fora-do-plano durante o processo de reorientação da polarização na superfície da cerâmica de PZT 40/60: (a) topografia, piezoresposta (b) como preparado, (c) após $+30V_{dc}$, (d) após $+50V_{dc}$, (e) após $+70V_{dc}$, (f) perfis das linhas A-B sobre as imagens de piezoresposta destacando duas regiões, 1 e 2, e (g) o piezo-histograma da população de domínios no processo de polarização destacando os picos de piezoresposta em função da tensão elétrica aplicada. 80
- Figura 5.2 – Contornos de grãos de uma amostra cerâmica de PZT 40/60: (a) contorno revelado na imagem de piezoresposta fora-do-plano após o processo de polarização (Figura 5.1(e)), (b) perfis de altura e de piezoresposta através dos contornos de grãos, (c) topografia e (d) imagem de piezoresposta fora-do-plano do material como preparado com a delimitação dos contornos de grãos. 82
- Figura 5.3 – Imagens de piezoresposta no-plano durante o processo de reorientação polarização na superfície da cerâmica de PZT 40/60: (a) topografia, piezoresposta (b) como preparado, (c) após $+30V_{dc}$, (d) após $+50V_{dc}$, (e) após $+70V_{dc}$, (f) perfis das linhas A-B sobre as imagens de piezoresposta e (g) o piezo-histograma da população de domínios no processo de polarização, em destaque dos picos de piezoresposta em função da tensão aplicada. 83
- Figura 5.4 – Comportamento da distribuição da população de domínios ferroelétricos fora-do-plano e no-plano nos casos: (a) macro-escala e (b) micro-escala..... 85
- Figura 5.5 – Distribuição geral da orientação dos domínios ferroelétricos em uma cerâmica descrito pelo vetor de polarização: (a) material como preparado em microescala, (b) após a reorientação em nanoescala pela ponteira do AFM e (c) após a reorientação em macroescala por eletrodos paralelos. 87
- Figura 5.6 – Imagens de piezoresposta fora-do-plano no processo de polarizações positiva e negativa na cerâmica de PZT 40/60: (a) material como preparado, (b) após a polarização positiva de $+70V_{dc}$ em $10 \times 10 \mu m^2$, (c) após a polarização negativa de $-70V_{dc}$ em $8 \times 8 \mu m^2$ (quadro pontilhado em branco) e (d) os perfis das linhas A-B indicando as regiões polarizadas. A área varrida total é de $12 \times 12 \mu m^2$ 88
- Figura 5.7 – Ciclos de piezo-histerese após a polarização negativa na cerâmica de PZT 40/60: (a) imagem de piezoresposta fora-do-plano indicando as posições 1 e 2 das piezo-histereses, (b) perfis das linhas A-B e C-D sobre os pontos 1 e 2, respectivamente, e as (c)-(d) piezo-histereses remanescente (campo pulsado) e contínua nas posições indicadas. 90

- Figura 5.8 – Esquema de reorientação dos domínios nos ciclos de piezo-histereses remanescentes na cerâmica de PZT 40/60..... 92
- Figura 5.9 – Padrão da estrutura de domínios ferroelétricos de uma cerâmica de PZT 40/60 em uma varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$: (a) topografia, (b) perfil de uma ranhura da superfície, imagens de piezoresposta (c) fora-do-plano, (d) no-plano na direção-Y e (e) no-plano na direção-X. A legenda apresenta as direções da polarização de acordo com o sistema de eixos ortogonais indicando o ponto zero onde não há contraste significativo..... 93
- Figura 5.10 – Piezo-histograma da distribuição da população de domínios nas três direções do vetor de polarização (P_x, P_y, P_z). As distribuições correspondem às medidas de PFM da Figura 5.9 da cerâmica de PZT 40/60..... 94
- Figura 5.11 – Análise dos domínios ferroelétricos de 180° na amostra cerâmica de PZT 40/60: (a) imagens de PFM nas três direções de uma área em destaque da Figura 5.9, (b) perfis da linha A-B através de uma parede de domínios nas projeções P_x, P_y e P_z com a curva do módulo de \mathbf{P} calculado pela Equação (5.1) e (c) modelo do comportamento do vetor de polarização ao longo da parede de domínios de 180° 95
- Figura 5.12 – Parede de domínios de 180° : (a) inversão de P_z do vetor da polarização espontânea dos domínios de 180° com estimativa da largura da parede em ~ 29 nm pelo ajuste da Equação (5.1), modelos da componente P_z da piezoresposta para uma parede de 180° (b) com uma inclinação e (c) perpendicular à superfície..... 97
- Figura 5.13 – Largura dos domínios de 180° : (a) imagem de zPFM da estrutura de domínios ferroelétricos de 180° e (b) perfil periódico dos domínios com ~ 200 nm de largura entre suas paredes..... 97
- Figura 5.14 – Análise dos domínios ferroelétricos de 90° na amostra cerâmica de PZT 40/60: (a) imagens de PFM nas três direções de uma área em destaque da Figura 5.9, (b) perfis da linha A-B através de uma parede de domínios nas projeções P_x, P_y e P_z com a curva do módulo de \mathbf{P} calculado pela Equação (5.1) e onde se destacam os pontos 1 e 2, (c) representação espacial dos pontos 1 e 2 por dois vetores em três planos distintos e (d) modelo do comportamento do vetor de polarização ao longo da parede de domínios de 90° destacando a posição espacial dos dois vetores considerados..... 98
- Figura 5.15 – Representação tridimensional da estrutura de domínios ferroelétricos de uma região da Figura 5.9: (a) as três projeções de polarização por PFM, (b) modelo 2D das projeções, (c) modelo 3D da estrutura de domínios ferroelétricos no interior

- de um grão da cerâmica de PZT 40/60 e (d) modelo teórico comparativo da estrutura de domínios indicando as paredes de domínios de 90° e 180° com um par destacado de domínios de 90° 100
- Figura 5.16 – Representação 3D da posição relativa da estrutura de domínios ferroelétricos experimental e o plano cristalográfico [001]: (a) par de domínios de 90° considerado do modelo teórico da Figura 5.12(d), (b) análise espacial entre o plano da superfície da amostra onde foram obtidas as medidas de PFM e o plano cristalográfico [001] do material e (c) posição relativa entre a superfície da amostra e o plano cristalográfico. 101
- Figura 5.17 – Imagens de piezoresposta na amostra nanoestruturada de PZT 40/60 sobre uma área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$: (a) topografia, piezoresposta (b) fora-do-plano e (c) no-plano. A legenda define a escalas de cada imagem. 103
- Figura 5.18 – Imagens de piezoresposta na amostra nanoestruturada de PZT 20/80 sobre uma área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$: (a) topografia, piezoresposta (b) fora-do-plano e (c) no-plano com artefato (ruído) na parte superior da imagem. 103
- Figura 5.19 – Imagens de piezoresposta fora-do-plano da amostra nanoestruturada de PZT 60/40 em $10 \times 10 \mu\text{m}^2$: (a) topografia com a esquematização dos sentidos dos campos elétricos aplicados através das tensões de $\pm 10\text{V}$, piezorespostas (b) antes e (c) após o chaveamento de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e os (d) perfis da linha A-B. 104
- Figura 5.20 – Imagens de piezoresposta fora-do-plano da amostra nanoestruturada de PZT 20/80 em $10 \times 10 \mu\text{m}^2$: (a) topografia com a esquematização dos sentidos dos campos elétricos aplicados através das tensões de $\pm 25\text{V}$, piezorespostas (b) antes e (c) após o chaveamento de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e os (e) perfis das linhas A-B. 104
- Figura 5.21 – Dano na superfície do material e na sonda provocado por alta tensão elétrica de $+30\text{V}_{\text{dc}}$ aplicada sobre a amostra nanoestrutura de PZT 40/60 com 225 nm de espessura. Uma pequena área perfurada surgiu após o experimento. 105
- Figura 5.22 – Piezo-histerese remanescente em um grão da amostra nanoestruturada de PZT 40/60: (a) topografia indicando o grão medido (símbolo verde), medidas de PFM fora-do-plano (b) antes e (c) depois do primeiro ciclo, (d) diferença das medidas entre (b) e (c), (e) primeiro e segundo ciclos, (f) perfis das linhas A-B. As setas indicam onde a polarização dos grãos adjacentes sofreu influência. A área varrida foi de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 107

- Figura 5.23 – Piezo-histerese remanescente em um grão da amostra nanoestruturada de PZT 20/80: (a) topografia indicando o grão medido (símbolo verde), medidas de PFM fora-do-plano (b) antes e (c) depois do primeiro ciclo, (d) diferença das medidas entre (b) e (c), (e) primeiro e segundo ciclos de piezo-histerese e (f) perfis das linhas A-B. A área varrida foi de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 107
- Figura 5.24 – Esquemática da tensão mecânica sofrida por um grão chaveado pelo material vizinho. 109
- Figura 5.25 – Esquemática de três grãos no primeiro ciclo de piezo-histerese em um grão da amostra nanoestruturada de PZT 20/80: medidas de PFM (a) fora-do-plano, (b) no-plano, (c) perfis da polarização fora-do-plano e no-plano, o efeito de deformação da superfície em (d) baixo campo elétrico e (e) alto campo elétrico. 110
- Figura 5.26 – Piezo-histerese remanescente de dois grãos distantes ($2 \mu\text{m}$) nas amostras nanoestruturadas: (a) PZT 40/60 e (b) PZT 20/80. 111
- Figura 5.27 – Relação entre o coeficiente piezoelétrico longitudinal e a direção da polarização espontânea para simetria tetragonal do PZT 40/60: (a) superfície do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} (campo elétrico e medida ao longo do eixo-c) e (b) projeção do plano cristalográfico [010] de (a) indicando a posição coeficiente piezoelétrico efetivo d_{zz} medido na superfície do material. 112
- Figura 5.28 – Dependência do coeficiente piezoelétrico efetivo d_{zz} com relação à orientação cristalográfica dos grãos: (a) grão 1 e (b) grão 2. Foram considerados os valores de saturação das piezo-histereses remanescentes. 113
- Figura 5.29 – Ciclos de piezo-histereses de máxima magnitude das amostras nanoestruturadas de (a) PZT 40/60 e (b) PZT 20/80. São indicadas as tensões coercitiva, V_c , e nucleação, V_n , e do coeficiente efetivo $d_{33\text{-efetivo}}$ 113
- Figura 5.30 – Evolução da polarização em um ciclo de piezo-histerese remanescente realizada sobre um grão do PZT 40/60 nanoestruturado. As imagens ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) mostram o estado do chaveamento do grão durante a sequência de pulsos. O grão possui 150 nm de tamanho lateral. 114
- Figura 5.31 – (a)-(g) Processo de polarização coletiva em uma amostra nanoestruturada de PZT 40/60 e (h) piezo-histograma das áreas chaveadas. As áreas de chaveamento e de observação são de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, respectivamente. 116

- Figura 5.32 – (a)-(g) Processo de polarização coletiva em uma amostra nanoestruturada de PZT 20/80 60 e (h) piezo-histograma das áreas chaveadas. As áreas de chaveamento e de observação são de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e de $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$, respectivamente..... 116
- Figura 5.33 – Dependência do chaveamento ferroelétrico na amostra nanoestruturada de PZT 20/80 em função da varredura no eixo-Y durante aplicação de $+25V_{dc}$: imagens da piezoresposta (a) fora-do-plano e (c) no-plano após as varreduras como indicadas pelas setas, (b) e (d) perfis da linhas A-B e C-D das respectivas piezorespostas, e (e) visão em perspectiva da piezoresposta fora-do-plano de uma faixa de polarização. A área varrida foi de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 120
- Figura 5.34 – Dependência do chaveamento ferroelétrico na amostra nanoestruturada de PZT 20/80 em função da varredura no eixo-X durante aplicação de $+25V_{dc}$: imagens da piezoresposta (a) fora-do-plano e (c) no-plano após as varreduras como indicadas pelas setas, (b) e (d) perfis da linhas A-B e C-D das respectivas piezorespostas. A área varrida foi de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 120
- Figura 5.35 – Esquema do vetor de campo elétrico radial com a ponteira no menor potencial e o eletrodo inferior com a tensão elétrica V_{dc} : (a) visão de cima do plano X-Y e (b) visão lateral do plano X-Z..... 121
- Figura 5.36 – Esquema do experimento de orientação da polarização no-plano pelo vetor de campo elétrico radial e detecção por piezoresposta: (a) trajetória +Y, (b) detecção da polarização resultante, (c) trajetória +X, (d) detecção da polarização..... 122
- Figura 5.37 – Curva da permissividade elétrica real em função da temperatura de uma amostra de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ com o ponto de transição de fase em torno de 125°C 123
- Figura 5.38 – Medidas de PFM durante o aquecimento da amostra cerâmica de PLT 21: (a), (c), (e) piezoresposta fora-do-plano e (b), (d), (f) piezoresposta no-plano nas temperaturas de 37°C , 100°C e 142°C . As varreduras abrangem uma área de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 124
- Figura 5.39 – Análise das medidas de piezoresposta em alta temperatura na amostra cerâmica de PLT 21: (a) e (b) perfis da linha A-B sobre uma parede de domínio, (c) e (d) perfis da linha C-D..... 125
- Figura 5.40 – Comparação e deconvolução dos piezo-histogramas das medidas de PFM para as temperaturas de 37°C e 142°C da amostra cerâmica de PLT 21. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos das populações de domínios em baixa

temperatura de 37°C. As imagens de piezorespostas a direita de cada histograma indicam as áreas correspondentes as populações P1, P2, P3 e P4.	127
Figura 5.41 – Imagens de PFM na cerâmica de PLT 21: (a),(c) e (e) topografias e (b),(d) e (f) piezoresposta fora-do-plano nas temperatura ambiente de 30°C, 135°C antes e depois do chaveamento, respectivamente. As áreas de chaveamento e de observação foram de 15×15 μm^2 e 25×25 μm^2 , respectivamente.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Exemplos de materiais ferroelétricos largamente usados e seu fenômeno explorado em algumas aplicações.	8
Tabela 2.2 – Unidades das quantidades físicas que contribuem no deslocamento elétrico na Equação 2.4 no Sistema Internacional (SI).	10
Tabela 4.1 – Precursores óxidos, procedência, pureza e condições de tratamento térmico usados na preparação das amostras.	53
Tabela 4.2 – Dimensões após o processo de corte e polimento de paralelização.	55
Tabela 4.3 – Espessura estimada e faixa de tamanho de grão das amostras nanoestruturadas.....	62
Tabela 4.4 – Frequências usadas nas medidas de piezorespostas.....	70
Tabela 5.1 – Dados experimentais das propriedades locais de grãos individuais das amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80 para os ciclos de piezo-histereses de máxima magnitude.....	114

SUMÁRIO

1 – Introdução.....	1
2 – Fundamentos Teóricos da Ferroeletricidade.....	4
2.1 – Breve história da ferroeletricidade	4
2.2 – Ferroeletricidade.....	7
2.3 – Termodinâmica.....	11
2.4 – Efeitos eletromecânicos: piezoelétrico e eletrostricção.....	14
2.5 – Estrutura perovskita.....	17
2.6 – Transição de fase.....	18
2.7 – Domínios ferroelétricos	19
3 – Fundamentos de Microscopias de Força Atômica e de Piezoresposta.....	21
3.1 – Breve história dos microscópios de varredura por contato mecânico - SPM	21
3.2 – Microscópio de Força Atômica (AFM)	23
3.2.1 – Sistema básico de um AFM.....	23
3.2.2 – Princípio de operação.....	26
3.2.3 – Construção da imagem topográfica: um mapa tridimensional da superfície	28
3.3 – Ponteira e a resolução tridimensional das imagens de AFM	30
3.4 – Artefatos.....	32
3.4.1 – Convolução.....	33
3.4.2 – Histerese do <i>scanner</i>	34
3.4.3 – Efeito de deslocamento térmico da amostra (<i>drift</i> térmico).....	34
3.4.4 – Processamento de imagem	35
3.4.5 – Efeito de deformação irregular (<i>creep</i>).....	36
3.4.6 – Sonda danificada.....	36
3.4.7 – Parâmetros inadequados de varredura.....	37
3.4.8 – Ruídos ambientais.....	38
3.4.9 – Artefatos de influência de efeitos físicos	38
3.5 – Microscópio de Piezoresposta (PFM).....	39
3.5.1 – Princípio de funcionamento do PFM	39
3.5.2 – Obtenção e interpretação do sinal de piezoresposta	43
3.5.3 – Litografia ferroelétrica e engenharia de padrões de domínios ferroelétricos.....	47

3.5.4 – Medidas locais de piezo-histerese por PFM.....	48
3.5.5 – Contraste do sinal de piezoresposta na detecção de domínios ferroelétricos	50
3.5.6 – Artefatos em PFM.....	51
4 – Procedimentos Experimentais	53
4.1 – Preparação das amostras cerâmicas.....	53
4.1.1 – Corpos cerâmicos de PZT 40/60.....	53
4.1.2 – Corpos cerâmicos de PLT 21.....	54
4.1.3 – Preparação das amostras cerâmicas para medidas em PFM.....	55
4.2 – Preparação das amostras nanoestruturadas	56
4.2.1 – Corte, limpeza e preparação dos substratos de silício.....	57
4.2.2 – Nanoestruturas de PZT 40/60 preparadas por <i>RF-Sputtering</i>	58
4.2.3 – Nanoestruturas de PZT 20/80 preparadas pelo método de precursores óxidos....	60
4.3 – Caracterizações gerais das amostras cerâmicas e nanoestruturadas preparadas	61
4.4 – Das técnicas de microscopia de força aos microscópios de piezoresposta usados	62
4.5 – Implementação do AFM no Brasil para medidas de piezoresposta	65
4.6 – Procedimentos experimentais em PFM	69
4.6.1 – Frequência de sinal elétrico AC para PFM.....	69
4.6.2 – Termalização.....	70
4.6.3 – PFM nas três direções	71
4.6.4 – Reorientação da polarização do material por litografia ferroelétrica.....	72
4.6.5 – Medidas locais de piezo-histerese.....	73
4.6.6 – Chaveamento local por litografia ferroelétrica em PFM.....	74
4.6.7 – Medidas de PFM com alta temperatura.....	75
5 – Resultados e Discussões	78
5.1 – Amostras cerâmicas de PZT 40/60.....	78
5.1.1 – Reorientação da polarização por PFM	78
5.1.1.1 – Comportamento da polarização na contribuição fora-do-plano	79
5.1.1.2 – Comportamento da polarização na contribuição no-plano.....	82
5.1.1.3 – Modelo de reorientação da polarização	84
5.1.1.4 – Reversibilidade da polarização	88
5.1.1.5 – Medidas locais por piezo-histerese.....	90
5.1.2 – Estrutura de domínios ferroelétricos e sua reconstrução tridimensional	92
5.1.2.1 – Padrões de domínios ferroelétricos e polarização total.....	92
5.1.2.2 – Domínios ferroelétricos e paredes de domínios	94

5.1.2.3 – Reconstrução 3D da estrutura de domínios ferroelétricos	99
5.2 – Amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e de PZT 20/80	102
5.2.1 – Domínios ferroelétricos em nanoestruturas de PZT	102
5.2.2 – Reorientação da polarização	103
5.2.3 – Medidas locais de piezo-histerese por PFM	106
5.2.4 – Reorientação dos domínios ferroelétricos no-plano por PFM	118
5.3 – Estudos de domínios ferroelétricos em alta temperatura na cerâmica de PLT 21	122
6 – Conclusões	131
7 – Proposta de trabalhos futuros	134
8 – Referências	135
APÊNDICE A – <i>Software</i> de monitoramento da termalização da sonda de AFM	147

1 – Introdução

Os materiais ferroelétricos sejam na forma de monocristais sejam na forma de cerâmicas (policristais) têm sido, de um modo geral, objeto de intensas pesquisas em diversas áreas da ciência e tecnologia [1, 2, 3]. Em particular, as cerâmicas ferroelétricas têm ganhado maior destaque pela sua facilidade e baixo custo de produção se comparados aos monocristais. Outro importante aspecto destas cerâmicas é a possibilidade de obtê-las em uma grande variedade de formas geométricas bem como em diversas composições. Estas vantagens permitiram que os materiais cerâmicos ferroelétricos pudessem ter suas propriedades físicas controladas ou alteradas através de processos mais acessíveis [4]. Surgiu, então, um grande potencial de aplicações tais como capacitores, sensores de infravermelho e de pressão mecânica, transdutores ultra-sônicos e hidrofones, dentre outros.

Nas últimas décadas, devido ao contínuo processo de miniaturização de dispositivos eletro-eletrônicos e em razão das excelentes propriedades físicas, as cerâmicas ferroelétricas em sua forma nanoestruturada tomou um dos principais focos no estudo e desenvolvimento de memórias ferroelétricas não voláteis conhecidas como NV-FeRAM (*Non-Volatile Ferroelectric Random Access Memory*). Aplicações em micro e nano-dispositivos eletromecânicos chamados, respectivamente, de MEMS e NEMS (*Micro/Nano-Electro-Mechanical Systems*) também avançaram rapidamente [5, 6, 7, 8, 9].

Todas estas aplicações baseiam-se em propriedades intrínsecas tais como as altas constantes piezelétricas e dielétricas, alta polarização remanescente bem como na reversibilidade da polarização espontânea [10, 11, 12, 13].

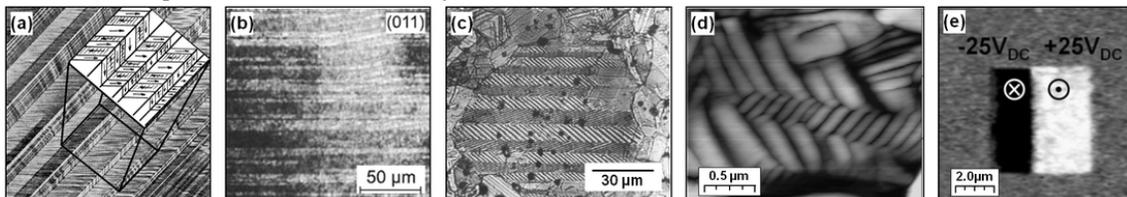
Além disto, a descrição das propriedades macroscópicas requer o conhecimento das estruturas de domínios ferroelétricos e do seu mecanismo de chaveamento. Assim, determinar a estrutura de domínios e o processo de reorientação tornou-se uma investigação de fundamental importância, pois, além de ampliar o conhecimento a cerca das propriedades físicas dos materiais ferroelétricos, nos permitirá, em anos futuros, otimizar suas aplicações tecnológicas.

Deste modo, muitas técnicas surgiram para o estudo dos domínios ferroelétricos como apresentado na Figura 1.1(a)-(c). Trabalhos realizados desde a década de 50 por MERZ *et al.* [14, 15] e depois por ARLT [16], dentre outros, usando técnicas como

microscopia de birrefringência e microscopia eletrônica de varredura, por exemplo, permitiram observar os domínios ferroelétricos em diversas escalas.

Contudo, dispositivos de medida cada vez mais precisos desenvolvidos nos últimos anos permitiram não somente observar mais também modificar as estruturas de domínios ferroelétricos em micro e nanoescala bem como interagir com o material sob os aspectos elétrico, mecânico ou térmico. Este é o caso do microscópio de força atômica (AFM) (Figura 1.1(d)) e de técnicas de microscopia de força derivadas dele como, por exemplo, microscopia de potencial elétrico (KFM) e microscopia de piezoresposta (PFM) (Figura 1.1(e)). Abriu-se, então, uma nova e interessante área de pesquisa de materiais ferroelétricos em diversas escalas, sobretudo em sua forma nanoestruturada. Deste modo, o AFM tornou-se uma ferramenta essencial para o estudo e a quantificação local de propriedades elétricas de materiais ferroelétricos, incluindo tamanho e contorno de grãos, propriedades térmicas, fenômenos de transporte e domínios ferroelétricos [17, 18], dentre outras.

Figura 1.1 – Imagens do padrão de domínios ferroelétricos por diferentes técnicas: (a) cristal de BaTiO₃ por microscopia de birrefringência, (b) cristal de NaNO₂ por contraste dispersivo de raio-X, (c) grão cerâmico de BaTiO₃ por microscopia eletrônica de transmissão, (d) topografia da cerâmica de PZT por microscopia de força atômica após tratamento químico e (e) imagem de PFM de uma amostra nanoestruturada de PZT após a reorientação da polarização em duas área adjacentes.



Fonte: Adaptados de (a) MERZ *et al.* [14, 15], (b) SUZUKI *et al.* [19], (c) ARLT [16], (d) WANG *et al.* [4] e (e) elaborado pelo próprio autor.

Motivados por este contexto, o foco principal deste trabalho foi o estudo local em cerâmicas ferroelétricas de titanato zirconato de chumbo (PZT) sob as formas de corpos cerâmicos e amostras nanoestruturadas além de estudos da transição de fase ferroelétrica em cerâmica de titanato de chumbo modificada com o metal de transição lantânio (PLT) em alta temperatura através de microscopia de piezoresposta com os objetivos de:

- Investigar e reconstruir a estrutura de domínios ferroelétricos em corpos cerâmicos tetragonais de $\text{Pb}(\text{Zi}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$;
- Investigar localmente o comportamento eletromecânico de grãos de amostras nanoestruturadas de $\text{Pb}(\text{Zi}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Zi}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$;

- Manipular localmente a estrutura de domínios em nanoescala nas amostras nanoestruturadas de $\text{Pb}(\text{Zi}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Zi}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$;
- Investigar o processo de reorientação da polarização dos domínios ferroelétricos nas amostras nanoestruturadas e em corpos cerâmicos.
- Manipular a orientação da polarização do material ferroelétrico no plano das amostras nanoestruturadas;
- Investigar a estrutura de domínios ferroelétricos em alta temperatura de amostras cerâmicas de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$.

Para que estes objetivos fossem alcançados foi necessário:

- Modificar um AFM para realizar medidas de PFM;
- Adaptar os dispositivos de alta temperatura do AFM para as investigações de transição de fase ferroelétrica por PFM;
- Desenvolver procedimentos para as medidas de PFM em alta temperatura.

Esta tese está organizada em mais 5 capítulos posteriores. No Capítulo 2, “*Fundamentos Teóricos da Ferroelectricidade*”, são apresentados uma breve revisão das bases fundamentais da ferroelectricidade e piezoelectricidade. No Capítulo 3, “*Fundamentos de Microscopia de Força Atômica e de Piezoresposta*”, é apresentado um breve histórico destes equipamentos, o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica e as bases fundamentais das técnicas em microscopia de piezoresposta abordando também as relações entre esta técnica e a ferroelectricidade. No Capítulo 4, “*Procedimentos Experimentais*”, são abordados os métodos de crescimento e preparação das amostras cerâmicas e nanoestruturadas bem como as técnicas de microscopia de força atômica e de piezoresposta empregadas neste trabalho. No Capítulo 5, são apresentados os resultados e discussões. E, finalmente, no Capítulo 6, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho. No apêndice é apresentado informações a respeito de trabalhos complementares que foram necessários para a realização da tese.

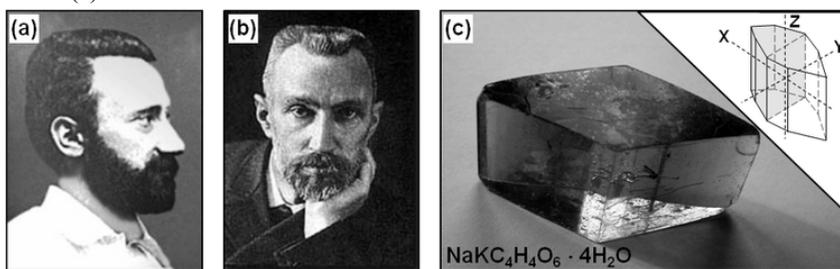
2 – Fundamentos Teóricos da Ferroeletricidade

Neste capítulo, será apresentada uma revisão das bases fundamentais da ferroeletricidade e da piezoelectricidade que serão de fundamental importância na compreensão das técnicas de medidas usadas nos capítulos posteriores. Uma visão histórica da ferroeletricidade será inicialmente introduzida e, em seguida, as propriedades básicas dos ferroelétricos e das estruturas de domínios ferroelétricos dos materiais investigados neste trabalho serão discutidas.

2.1 – Breve história da ferroeletricidade

Historicamente, a trajetória da ferroeletricidade como conhecemos hoje iniciou com a observação do fenômeno que alguns materiais apresentavam no processo de reorientação de seus dipolos elétricos em função da temperatura. Tal fenômeno chamado de piroelectricidade já era conhecido desde meados de 1880 quando estes materiais produziam um campo elétrico ao serem aquecidos. Desde então, diversos experimentos foram feitos entre os séculos XVIII e XIX na tentativa de melhor caracterizar a piroelectricidade. Isto levou a observação de outro fenômeno, a piezoelectricidade, em 1880, pelos irmãos Paul-Jacques Curie e Pierre Curie em seus trabalhos no Sal de Seignette (Figura 2.1), mais conhecido hoje por Sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Este fenômeno se caracteriza pelo surgimento de um campo elétrico com a aplicação de uma pressão mecânica. Posteriormente, observaram também o efeito inverso, uma deformação mecânica gerada pela aplicação um campo elétrico externo [20].

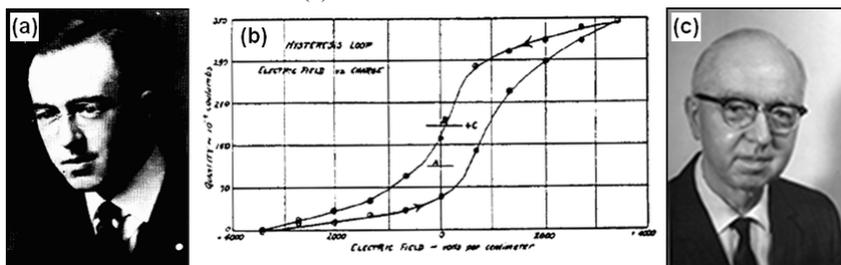
Figura 2.1 – Foto dos irmãos (a) Paul-Jacques Curie e (b) Pierre Curie, os primeiros a observarem a piezoelectricidade no (c) Sal de Rochelle em 1880.



Fonte: Adaptado de (a) - (b) ARCA [21] e (c) DOLINŠEK [22].

Contínuos estudos no Sal de Rochelle levaram, em 1920, à descoberta da ferroeletricidade por Joseph Valasek (Figura 2.2(a)). Foi ele, posteriormente, quem atribuiu tal termo pela primeira vez por sua analogia aos fenômenos encontrados em materiais ferromagnéticos. Em sua publicação intitulada “*Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt*”, Valasek apresentou a primeira curva de histerese ferroelétrica, P vs. E , [23, 24] e constatou que o fenômeno da ferroeletricidade permitia a reorientação da polarização deste material quando submetido a um campo elétrico intenso e que o comportamento desta curva era não-linear [12, 25, 26] (Figura 2.2(b)).

Figura 2.2 – Fotografia de (a) Joseph Valasek em 1920, (b) a primeira curva de histerese ferroelétrica, $P \times E$, em seus experimentos com o Sal de Rochelle e (c) Valasek em 1969.



Fonte: Adaptado de VALASEK [24] e STUEWER [27].

Contudo, não houve muito interesse nestas pesquisas devido à falta de uma aplicação imediata da ferroeletricidade, a ausência de uma teoria que esclarecesse tal fenômeno e da dificuldade na reprodução do Sal de Rochelle na fase ferroelétrica.

Somente nos anos 40 e 50 com a Segunda Guerra Mundial que ocorreu uma mudança deste cenário. O grande potencial que estes materiais ofereciam aliados aos interesses militares durante este período impulsionou o estudo dos materiais ferroelétricos monocristalinos como o próprio Sal de Rochelle, o KDP (KH_2PO_4) e o titanato de bário (BaTiO_3), sendo este último provavelmente o material mais investigado [12]. Foi ainda neste período que ocorreu o maior surgimento de novos ferroelétricos bem como a produção destes materiais em sua forma cerâmica (materiais policristalinos) cujo processo de fabricação envolvido era relativamente mais viável em termos econômicos. Além disto, a vantagem de produzi-los sob a forma de corpos cerâmicos com grande variedade de formatos geométricos para aplicações específicas não era encontrada no caso dos monocristais [28, 29].

Esta flexibilidade deu início a uma vasta aplicabilidade dos materiais ferroelétricos cerâmicos tais como dispositivos eletro-eletrônicos, transdutores piezoelétricos (sonares, hidrofones), limpadores ultrasônicos, capacitores simples e multicamadas, filtros de propagação de onda superficial, piezo-transformadores, guias de onda, dentre outros [29].

Entretanto, havia ainda uma limitação na aplicação destes materiais sob sua forma de corpos cerâmicos quando se necessitava miniaturizar diversos dispositivos até então criados, sobretudo os eletro-eletrônicos que estavam intimamente envolvidos no desenvolvimento e produção de equipamentos sofisticados naquela época, os computadores. Neste sentido, uma das aplicações mais buscadas era a memória de armazenamento de dados de alta densidade [30, 31].

A partir da década de 80 surgiram novas técnicas de produção de cerâmicas ferroelétricas agora sob a forma de películas extremamente finas conhecidas como filmes finos [32]. Técnicas de deposição de materiais como *RF-Magnetron Sputtering*, deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition – PLD*), deposição de solução química (*Chemical Solution Deposition – CSD*) e deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*), dentre outras, permitiram a produção de materiais com espessuras nunca antes atingidas e com tamanhos de grãos possuindo algumas dezenas de nanômetros [33].

Emergiu, então, uma nova categoria de materiais, os ferroelétricos policristalinos nanoestruturados [34]. Neste momento, abriu-se um vasto leque de novas aplicações eletrônicas e óticas [35, 36] incluindo aquelas anteriormente citadas, porém em escalas mais reduzidas. O desenvolvimento de micro e nano capacitores, atuadores, posicionadores e sensores, cabeçotes de discos rígidos de computadores (*Hard Disk – HD*), acelerômetros e, recentemente, dispositivos micro- e nano-eletromecânicos chamados de MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*) e NEMS (*Nano-Electro-Mechanical Systems*) [37, 38, 39, 40] são exemplos disto. Estudos para o desenvolvimento de memórias ferroelétricas não-voláteis (NV-FeRAM) vêm tomando grande foco na última década [41, 42, 43] por se tratar de memórias mais rápidas, com baixo consumo de energia e de alta densidade de armazenamento sendo considerada a nova geração de memórias.

A partir daí, deu origem a novas pesquisas sobre os materiais ferroelétricos tanto no contexto científico quanto no tecnológico, pois em nanoescala as propriedades dos mesmos materiais a anos já estudados mudam sensivelmente e, conseqüentemente, suas aplicações.

Desde então, a diversidade de técnicas e a liberdade de produzir materiais com as mais variadas formas e dimensões permitiram que diversos novos materiais fossem produzidos e várias características importantes sobre a fenomenologia dos ferroelétricos fossem estudadas e descritas nas últimas décadas.

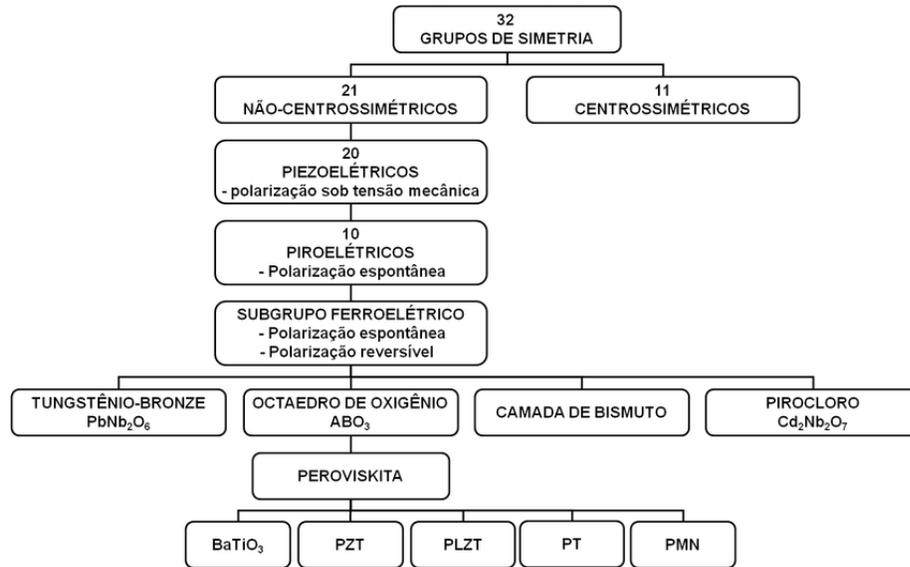
2.2 – Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos são caracterizados pela presença de polarização espontânea (momento de dipolo elétrico macroscópico por unidade de volume), cuja direção pode ser reorientada entre duas possíveis direções de equilíbrio segundo a aplicação de um campo elétrico externo adequado [25, 44]. Esta polarização é estável, se apresenta dentro de uma determinada faixa de temperatura do material e decresce quando se aproxima dos limites desta faixa de temperatura desaparecendo completamente ao ultrapassá-la [45].

O que determina se um material é ferroelétrico é a sua estrutura cristalina sendo que a direção de polarização é controlada pela simetria do cristal [44]. Deste modo, um cristal que pertença ao grupo dos ferroelétricos pode ser representado como sendo formado por dois conjuntos de íons, positivos e negativos, cujo centro de cargas destes conjuntos estão deslocados espacialmente. Quando a posição de equilíbrio destes íons é não-centrossimétrica dá origem a um dipolo elétrico. Neste momento, o cristal se encontra na chamada fase ferroelétrica. É nesta fase que ele apresenta polarização espontânea onde é possível invertê-la (ou reorientá-la) sob a ação de um campo elétrico externo [26]. Na outra fase chamada de paraelétrica, os dois conjuntos de íons são centrossimétricos, assim, o dipolo elétrico e, por sua vez, a polarização espontânea desaparecem. A temperatura que separa estas duas fases é denominada de temperatura de Curie (T_C).

Apenas um grupo seletivo de materiais pode ser considerado ferroelétrico dependendo de sua estrutura cristalina. Em função da sua simetria, os cristais podem ser classificados em 32 classes diferentes que, por sua vez, são divididos em dois grupos principais sendo 11 não-centrossimétricos (materiais polares) e 21 centrossimétricos (materiais apolares) [20]. A Figura 2.3 apresenta a classificação dos cristais segundo seu grupo de simetria e a Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de materiais ferroelétricos largamente utilizados e o fenômeno explorado relacionado com algumas aplicações.

Figura 2.3 – Classificação dos materiais cristalinos segundo seu grupo de simetria.



Fonte: Adaptado de HAERTLING [20].

Tabela 2.1 – Exemplos de materiais ferroelétricos largamente usados e seu fenômeno explorado em algumas aplicações.

Material	Fenômeno	Aplicação
BaTiO ₃	Dielétrico	Capacitores, sensores
PbTiO ₃	Dielétrico	Memória não-volátil
	Piroelétrico	Pirodetetores
	Piezoelétrico	Transdutor acústico
Pb(Zr,Ti)O ₃	Dielétrico	Memória não-volátil, capacitores
	Piroelétrico	Pirodetetores
	Piezoelétrico	Dispositivo SAW
	Eletro-ótico	Guias de onda
(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃	Piroelétrico	Pirodetetores
	Eletro-ótico	Guias de onda, memória óptica
LiNbO ₃	Eletro-ótico	Guias de onda, armazenadores holográficos
(Sr,Ba)Nb ₂ O ₆	Piroelétrico	Pirodetetores
	Eletro-ótico	Guias de onda, moduladores, filtros SAW, armazenadores holográficos
(Pb,La)TiO ₃	Eletro-ótico	Guias de onda

Fonte: Adaptado de MENDES [46], LONDOÑO BADILLO [47] e BOTERO [48].

Nos materiais do tipo centrossimétrico, a polarização ocorre apenas sob a ação de um campo elétrico externo e , então, desaparecendo sem a presença deste campo:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j, \quad (2.1)$$

onde D é o deslocamento elétrico, ε é a constante dielétrica e E é o campo elétrico aplicado.

Dos 21 grupos de materiais não-centrossimétricos, 20 são piezoelétricos cuja característica é apresentar uma polarização elétrica como resposta a uma tensão mecânica aplicada e vice-versa:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + d_{ik} X_k, \quad (2.2)$$

onde d é o coeficiente piezoelétrico e X é a tensão mecânica aplicada.

E destes 20 materiais piezoelétricos, 10 grupos são piroelétricos (polarização espontânea). Estes possuem a característica de serem permanentemente polarizados dentro de um intervalo de temperatura e a mudança da polarização espontânea pode ser detectada pela variação da carga na superfície do material [20, 49]:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + d_{ik} X_k + p_i \Delta T, \quad (2.3)$$

onde p é o coeficiente piroelétrico e ΔT a variação térmica.

Se a polarização elétrica do material piroelétrico tiver dois estados estáveis de modo a serem reorientados de um estado para o outro quando submetidos à influência de um campo elétrico externo, o material é considerado ferroelétrico:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + d_{ik} X_k + p_i \Delta T + P_{s_i}, \quad (2.4)$$

onde P_s representa a polarização espontânea influenciada pelo campo elétrico, $P_s = P_s(E)$. Na condição isotérmica, o termo $p_i \Delta T$ do efeito piroelétrico não contribui para o deslocamento elétrico. Por outro lado, a reorientação da polarização espontânea possui uma contribuição dominante sobre o deslocamento elétrico. A Tabela 2.2 apresenta as unidades das quantidades físicas da Equação (2.4) no Sistema Internacional (SI).

Tabela 2.2 – Unidades das quantidades físicas que contribuem no deslocamento elétrico na Equação (2.4) no Sistema Internacional (SI).

Quantidade Física	Símbolo	Unidade (S.I.)
Deslocamento elétrico	D	C/m^2
Permissividade elétrica	ε	C/Nm^2 ou F/m
Campo elétrico	E	V/m
Coefficiente piezoelétrico	d	m/V^* ou C/N^{**}
Tensão mecânica	X	N/m^2
Coefficiente piroelétrico	p	$C/m^2 \text{ } ^\circ C$
Temperatura	ΔT	$^\circ C$
Polarização espontânea	P_s	C/m^2

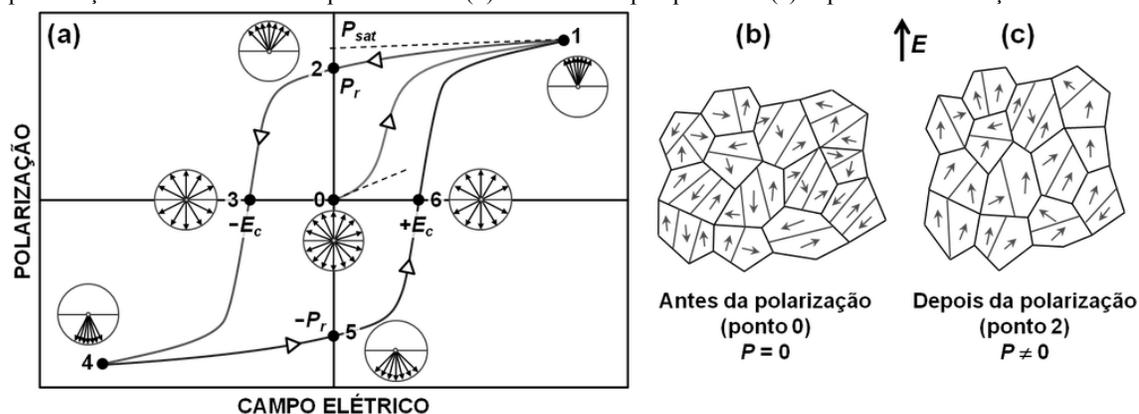
* Unidade para o efeito piezoelétrico inverso.

** Unidade para o efeito piezoelétrico direto.

Fonte: Adaptados de JAFFE *et al.* [50]

A principal característica dos materiais ferroelétricos é a inversão de sua polarização que pode ser observada pela curva de histerese ferroelétrica [28]. Na Figura 2.4 é apresentada uma curva de histerese ferroelétrica típica onde se observa a dependência da polarização com o campo elétrico aplicado e o efeito macroscópico da polarização durante o processo de reorientação.

Figura 2.4 – Reorientação da polarização do material ferroelétrico em função do campo elétrico aplicado: (a) Curva de histerese ferroelétrica típica ilustrando o estado de polarização nos pontos em destaque, configuração da polarização de um ferroelétrico policristalino (b) antes do campo aplicado e (c) depois da reorientação.



Fonte: Adaptado de LINES *et al.* [51], KUNA [52] e DAMJANOVIC [53].

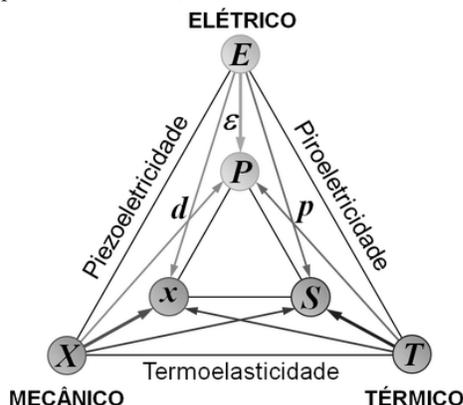
A partir da curva de histerese ferroelétrica, algumas informações importantes podem ser obtidas do material estudado. Inicialmente, um material ferroelétrico possui sua polarização macroscópica nula, $P = 0$ (ponto 0 na Figura 2.4(a)), como ilustrado na Figura 2.4(b). Para baixos campos elétricos aplicados, o comportamento da polarização é linear como indicado pela linha tracejada na origem do gráfico. Entretanto, com o contínuo aumento deste campo, a curva toma um comportamento diferente rumo a sua polarização de saturação, P_{sat} (caminho $0 \rightarrow 1$). Esta polarização corresponde ao limite máximo de polarização macroscópica alcançada pelo material, onde seus dipolos estão completamente alinhados segundo a direção do campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido ($E = 0$), a polarização não retorna pelo caminho inicial permanecendo com uma parte da polarização retida. Esta é denominada de polarização remanescente do material, P_r (ponto 2 na Figura 2.4(a)). Isto significa que uma parte dos dipolos permaneceu orientada de acordo com a direção do campo elétrico aplicado [28] resultando em um efeito de memória. Mas esta orientação é anulada quando se inverte o campo elétrico até atingir um determinado valor chamado de campo coercitivo, E_c (ponto 3). O resultado disto é deixar os dipolos aleatoriamente alinhados de modo que a polarização total torna-se nula ($P = 0$). Este processo é cíclico e depende de cada material, por isso, os valores de P_{sat} , P_r e E_c são parâmetros usados para caracterizar os materiais ferroelétricos. Mais adiante serão vistos comportamentos semelhantes em nanoescala.

2.3 – Termodinâmica

Usando uma abordagem termodinâmica, é possível descrever características importantes dos materiais ferroelétricos bem como relacionar suas quantidades físicas e deduzir as possíveis orientações da polarização e até mesmo da orientação das paredes de domínios.

De um modo geral, pode-se assumir que o comportamento térmico, elástico e elétrico de um material dielétrico homogêneo pode ser completamente descrito por seis quantidades físicas: temperatura (T), entropia (S), tensão mecânica (X), deformação mecânica (x), campo elétrico (E) e deslocamento elétrico (D). A Figura 2.5 apresenta estas seis quantidades físicas separadas em três sistemas físicos distintos (térmico, elétrico e elástico) relacionados entre si por coeficientes adequados.

Figura 2.5 – Relação entre as propriedades térmica, mecânica e elétrica.



Fonte: Adaptado de NYE [49] e MARTIN *et al.* [54].

Contudo, o estado de um sistema pode ser ainda descrito através de três variáveis independentes escolhidas mediante oito combinações dos pares conjugados: (T, S) , (X, x) e (E, D) . Deste modo, há oito possíveis potenciais termodinâmicos diferentes que descrevem o sistema de acordo com um problema específico. A fase estável do sistema sob um determinado conjunto de variáveis independentes é aquela em que se minimiza a energia livre.

Considerando o conjunto de variáveis independentes (T, X, E) sob condições isotérmicas, o potencial termodinâmico é a energia livre de Gibbs (G) dado por:

$$G_1(T, X, E) = U - TS - X_{ij}x_{ij} + E_i D_j, \quad (2.5)$$

onde o segundo, terceiro e quarto termos a direita da equação representam, respectivamente, as contribuições das energias térmica, elástica e elétrica. Aplicando a derivação parcial desta equação inicialmente pela variável independente D e, em seguida, por X , temos:

$$\left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X \partial D} \right) = \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right). \quad (2.6)$$

Para pequenas variações em T , X e D , a energia elástica de Gibbs pode ser expandida em uma série de Taylor em torno do estado de equilíbrio $G_{10}(T)$ em termos das variáveis independentes. Assim, no caso simples unidimensional, onde a polarização ocorre em apenas uma direção e considerando o campo elétrico sendo aplicado paralelamente à polarização, temos:

$$G_1 = G_{10}(T) + \frac{1}{2}\alpha_1 D^2 + \frac{1}{4}\alpha_2 D^4 + \frac{1}{6}\alpha_3 D^6 + \frac{1}{2}sX^2 + MXD^2 + \dots \quad (2.7)$$

onde α_1 , α_2 e α_3 representam derivadas parciais da energia elástica de Gibbs (coeficientes de expansão de Taylor) [53] e identificam efeitos físicos [49]. M é o tensor eletrostrictivo.

Aplicando a derivação parcial na Equação (2.7) inicialmente pela variável independente D e, em seguida, por X , considerando $D = Ps$, temos:

$$\left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X \partial D} \right) = 2MPs. \quad (2.8)$$

Das equações piezoelétricas constitutivas na forma-g, pode-se obter um coeficiente piezoelétrico g através de sua derivada parcial expressa por:

$$g = \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right). \quad (2.9)$$

Mas o coeficiente g também pode ser expresso pela relação [49]:

$$d_{im} = \varepsilon_{ij}^X g_{jm} \quad [\text{m/V}] \text{ ou } [\text{C/N}]. \quad (2.10)$$

Combinando as Equações (2.6), (2.8) e (2.9), obtemos a relação:

$$g_{jm} = \left(\frac{\partial E_j}{\partial X_m} \right) = \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X_m \partial D_j} \right) = 2M_{mjk} Ps_k \Rightarrow g_{jm} = 2M_{mjk} Ps_k. \quad (2.11)$$

Substituindo a Equação (2.11) em (2.10) e levando em consideração os índices adequados obtemos:

$$d_{im} = 2\varepsilon_{ij} M_{mjk} Ps_k, \quad (2.12)$$

onde relaciona os coeficientes piezoelétricos e as componentes do vetor de polarização espontânea do material. Para o caso particular de simetria tetragonal $4mm$, considerando a

polarização espontânea orientada no eixo “3” ou direção-Z, pode se representar os tensores na forma matricial como:

$$d_{im} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad Ps_k = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ Ps_3 \end{pmatrix}.$$

A partir da Equação (2.12) e destes tensores acima apresentados, tem-se a dependência dos coeficientes piezoelétricos da simetria tetragonal $4mm$ com respeito a polarização espontânea do material como sendo:

$$d_{33} = 2\varepsilon_{33}M_{33}Ps_3 \quad (2.13a)$$

$$d_{31} = 2\varepsilon_{33}M_{13}Ps_3 \quad (2.13b)$$

$$d_{15} = 2\varepsilon_{11}M_{44}Ps_3 \quad (2.13c)$$

Estas três relações podem descrever a deformação espacial que o material ferroelétrico desenvolve quando o campo elétrico é aplicado em direções diferentes com respeito à direção do vetor de polarização do material.

2.4 – Efeitos eletromecânicos: piezoelétrico e eletrostricção

Como discutido na seção 2.2, os materiais que exibem a piezoeletricidade podem ser polarizados pela aplicação de um campo elétrico externo ou sob a ação de uma tensão mecânica. A relação entre a tensão mecânica, X_{jk} , aplicada ao material e a polarização resultante, P_i , é conhecida como efeito piezoelétrico direto, e é dada por:

$$P_i = d_{ijk}X_{jk}, \quad (2.14)$$

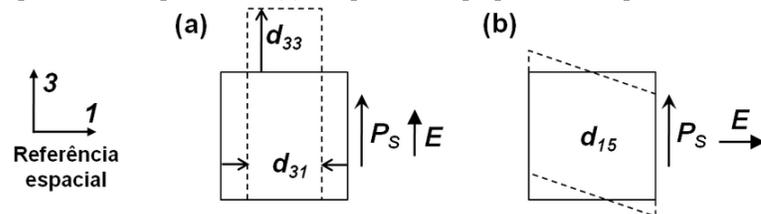
onde d_{ijk} é um tensor de terceira ordem dos coeficientes piezoelétricos. Esta equação expressa o comportamento linear entre as componentes do vetor da polarização e da tensão mecânica. A magnitude e a orientação da polarização resultante de um determinado material dependem da intensidade e do tipo de tensão mecânica: compressão ou distensão.

Por outro lado, o material piezoelétrico desenvolve uma deformação, x_{jk} , sob a ação de um campo elétrico, E . Este comportamento é chamado de efeito piezoelétrico inverso e pode ser descrito pela relação linear:

$$x_{jk} = d_{ijk} E_i. \quad (2.15)$$

A direção relativa entre o campo elétrico e a polarização do material determina o tipo de deformação: contração ou expansão. Os coeficientes piezoelétricos d para os efeitos piezoelétricos direto e inverso são idênticos [49, 53]. Considerando um material tetragonal de simetria $4mm$ e as Equações (2.13) e (2.15), a Figura 2.6 ilustra a deformação espacial do material para duas direções do campo elétrico, uma paralela a polarização espontânea e a outra perpendicular. De acordo com a referência espacial desta figura, quando o campo elétrico é aplicado no mesmo sentido da polarização espontânea, isto é, ambos na direção “3”, o material se expande na direção “3” devido ao coeficiente piezoelétrico d_{33} (deformação longitudinal) ao passo que se contrai simetricamente na direção “1” pelo d_{31} (deformação transversal) (Figura 2.6(a)). Entretanto, no caso em que o campo elétrico é aplicado perpendicular a direção da polarização, o material se deforma por cisalhamento (*shear*) devido ao coeficiente d_{15} [53] (Figura 2.6(b)).

Figura 2.6 – Deformação espacial de um material ferroelétrico de simetria tetragonal $4mm$: (a) o campo elétrico aplicado paralelo a polarização espontânea e (b) campo elétrico perpendicular a polarização espontânea.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

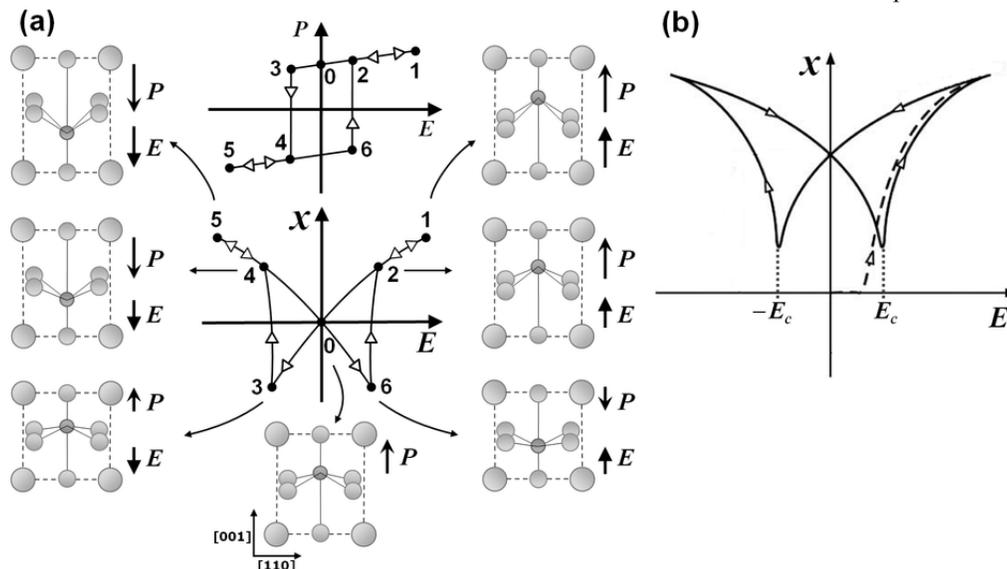
Além do ciclo de histerese ferroelétrica (seção 2.2), $P \times E$, a reorientação da polarização por um campo elétrico externo aplicado em um material ferroelétrico leva também a uma histerese eletromecânica, $x \times E$. Sua curva lembra o formato de uma borboleta. Este comportamento é devido ao efeito piezoelétrico inverso normal à superfície bem como devido à reorientação da polarização [53, 55]. A Figura 2.7 ilustra como a deformação mecânica do material muda durante um ciclo de campo elétrico.

Pode-se descrever este comportamento considerando um monocristal assumido que o campo elétrico aplicado é paralelo a sua polarização espontânea. Inicialmente, com o campo elétrico nulo (ponto 0 na Figura 2.7(a)) a deformação x do cristal é considerada nula. Quando o campo elétrico é aplicado na mesma direção e sentido que a polarização espontânea, o material se expande proporcionalmente ao valor do campo como previsto pela Equação (2.15). Se a deformação mecânica é pequena, apenas o efeito linear precisa ser considerado. Isto ocorre para pequenos campos próximos ao ponto 0 da Figura 2.7(a). Entretanto, para grandes deformações em função de campos intensos, o termo quadrático deve ser introduzido ao efeito piezoeletrico inverso. Deste modo, a deformação total pode ser expressa como:

$$x_{jk} = d_{ijk} E_i + M_{ijkl} E_i E_l, \quad (2.16)$$

onde M_{ijkl} são as componentes do tensor de quarta ordem chamados de coeficientes eletrostrictivos.

Figura 2.7 – Esquematização dos efeitos piezoeletrico inverso e eletrostrictão: (a) ciclos ideais das histereses ferroelétrica e eletromecânica apresentando a mudança da dimensão na direção da polarização e (b) um ciclo de histerese eletromecânica real conhecido como “curva da borboleta” onde são indicados os campos coercitivos.



Fonte: (a) Elaborado pelo próprio autor e (b) adaptado de KUNA [52].

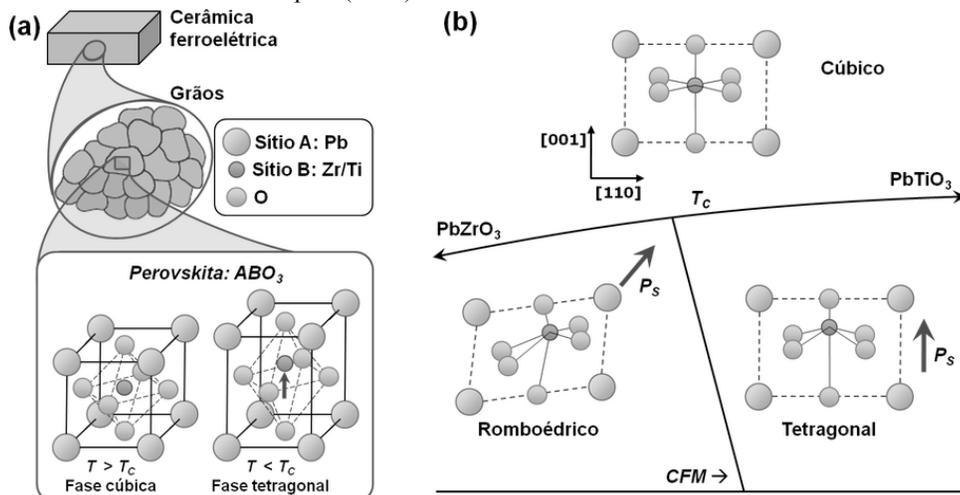
Este é um efeito de acoplamento não-linear entre o campo elétrico e a deformação mecânica. Isto ocorre ao longo do caminho $0 \rightarrow 1$ na Figura 2.7(a). Com a redução do campo elétrico, mas ainda paralelo a P_S , a deformação retorna sobre o caminho

inverso $1 \rightarrow 0$ tornando-se nula novamente. Ao mudar o sentido do campo (antiparalelo a P_S) e a medida que este aumenta de intensidade no sentido negativo, o material se contrai com relação ao ponto 0, novamente de acordo com a Equação (2.15). No ponto 3, o campo elétrico é intenso o suficiente para mudar o sentido da polarização. Isto resulta em uma polarização paralela ao campo, assim a deformação mecânica torna-se positivo de novo (ponto 4). Durante o aumento do campo na direção negativa, a deformação mecânica aumenta até o ponto 5 e, em seguida, diminui e volta ao ponto 0 quando o campo é reduzindo novamente. A reversão da polarização e a mudança brusca da deformação mecânica ocorre novamente no ponto 6. Entretanto, a relação entre a deformação mecânica e o campo elétrico é mais complicada como mostra a Figura 2.7(b), onde é apresentada uma curva $x \times E$ real.

2.5 – Estrutura perovskita

Como foi visto na Figura 2.3 da seção 2.2, uma das principais estruturas ferroelétricas é a Perovskita cuja fórmula geral é descrita como ABO_3 . No estado paraelétrico ($T > T_C$) a estrutura Perovskita é descrita como sendo constituído por uma célula cúbica onde seus vértices possuem cátions com maior raio atômico (sítio A), um cátion menor no centro do cubo (sítio B) e átomos de oxigênio no centro das faces deste cubo [28]. Na Figura 2.8 é apresentado um esquema ilustrando uma cerâmica ferroelétrica de PZT e as distorções da célula unitária no diagrama de fase indicando as direções da polarização espontânea.

Figura 2.8 – Estrutura perovskita ABO_3 de uma (a) cerâmica ferroelétrica de PZT tetragonal com uma visão da escala macroscópica até sua célula unitária e (b) distorção da célula unitária no diagrama de fase, onde é indicado o contorno de fase morfotrópico (CFM).



Fonte: (a) Elaborado pelo próprio autor e (b) adaptado de TRESSLER *et al.* [56].

2.6 – Transição de fase

Como foi discutido anteriormente, as características ferroelétricas existem somente dentro de um determinado intervalo de temperatura do material. Este comportamento, observado na Figura 2.8 da seção anterior, depende também de sua composição como o exemplo do PZT nesta mesma figura. Devonshire, baseado na teoria de Landau-Ginzburg, propôs uma descrição para o comportamento dos materiais ferroelétricos na região da transição de fase [57].

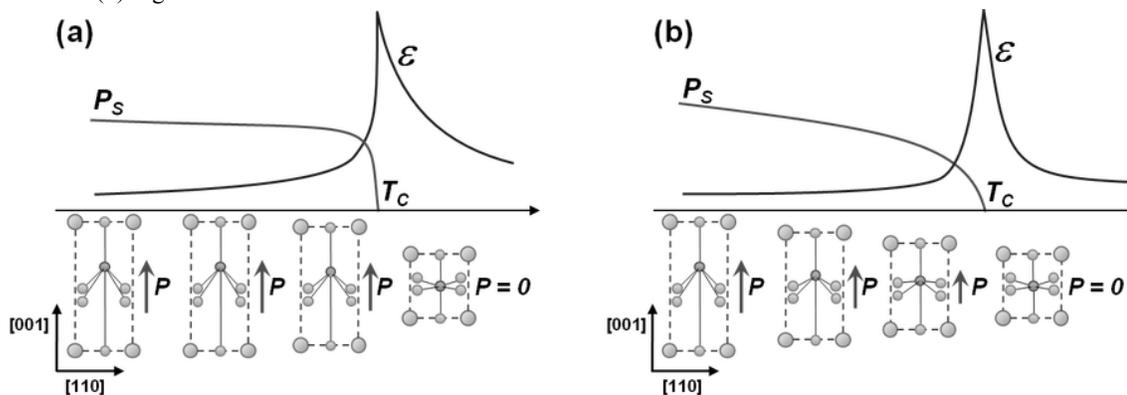
Ao analisar a dependência da curva de permissividade elétrica com a temperatura, observa-se um máximo no valor da permissividade próxima a uma determinada temperatura. Este fenômeno é conhecido como anomalia dielétrica e a temperatura é chamada de temperatura de Curie, T_C . Acima desta temperatura o material não apresenta ferroeletricidade e o comportamento da parte real da susceptibilidade elétrica, χ , em função da temperatura pode ser descrito pela lei de Curie-Weiss [12, 20]:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (2.17)$$

onde C é a constante de Curie.

Com o aumento de temperatura, a simetria do material ferroelétrico tetragonal, por exemplo, muda para a cúbica, assim, o valor da polarização espontânea diminui tornando-se nulo após ultrapassar T_C , onde o material é paraelétrico. Há dois tipos de comportamentos que descrevem a transição de fase: primeira ordem, quando P_s cai abruptamente a zero, e segunda ordem, quando a queda é mais lenta. A Figura 2.9 apresenta estes dois comportamentos através das curvas de polarização espontânea e permissividade dielétrica com uma esquematização do comportamento da polarização em função do aumento de temperatura.

Figura 2.9 – Ilustração do comportamento típico da transição de fase de um material ferroelétrico: (a) primeira ordem e (b) segunda ordem.



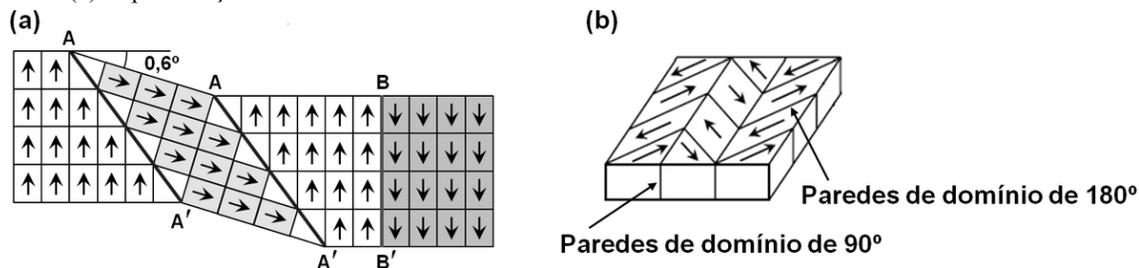
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

2.7 – Domínios ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos quando em sua fase ferroelétrica exibem pequenas regiões cuja orientação de seus dipolos está localmente e uniformemente na mesma direção e sentido. Estas regiões são conhecidas como domínios ferroelétricos [12, 25] e estão inseridas no interior do material como um volume de polarização espontânea que pode ser modificada pela ação de um campo elétrico externo apropriado. A fronteira entre dois destes domínios adjacentes é chamada de parede de domínio e possui uma largura desde alguns parâmetros de rede até algumas dezenas de nanômetros [12].

A configuração dos domínios ferroelétricos depende diretamente da estrutura cristalina do material. Para materiais tetragonais a polarização espontânea pode ser orientada apenas ao longo de três direções cristalográficas e possuem dois tipos de paredes de domínios. Paredes que separam polarizações opostas são denominadas paredes de 180°. Porém, aquelas que separam polarizações perpendiculares são chamadas de paredes de 90°. Analogamente, para materiais com simetria romboédricos há a formação de paredes de domínios de 180°, 109° e 71°. Deste modo, as paredes de domínios ferroelétricos são classificadas em função dos ângulos formados entre as direções de orientação dos domínios adjacentes [16, 28]. A Figura 2.10 ilustra como os domínios podem se configurar no material ferroelétrico tetragonal.

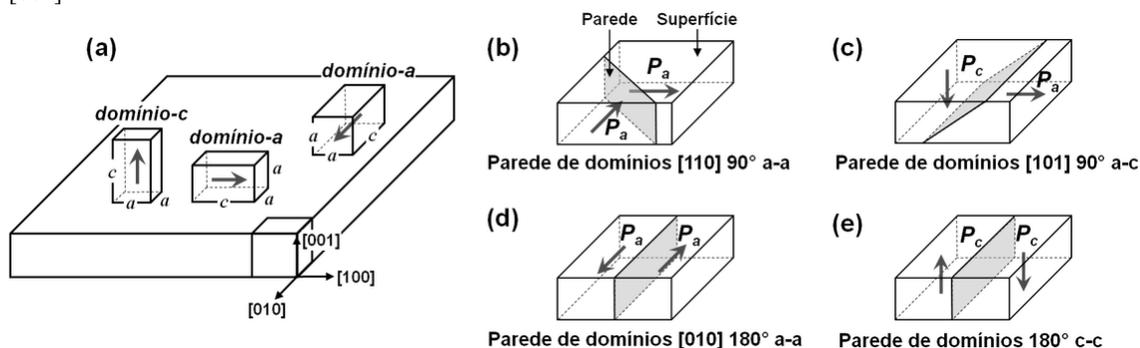
Figura 2.10 – Representação ideal dos domínios ferroelétricos e das paredes de domínios em um material com simetria tetragonal do tipo perovskita: (a) linha A-A' é a parede de domínio de 90° e a linha B-B' é a parede de 180°. (b) Representação dos domínios ferroelétricos no volume do material.



Fonte: Adaptado de ARLT [16].

Na fase tetragonal, o domínio com a polarização espontânea perpendicular à superfície do material é chamado de “domínio-c” e o que está com uma polarização espontânea paralela ao plano da superfície do material é denominado de “domínio-a”. Considerando a superfície de um monocristal na direção [001], estes dois domínios podem se configurar de modo que existam quatro disposições espacialmente distintas para as paredes de domínios: 90° a-a [110], 90° a-c [101], 180° a-a [010] e 180° c-c. A Figura 2.11 apresenta a esquematização espacial destas estruturas de domínios.

Figura 2.11 – Configuração tridimensional de domínios de 90° e 180° e das paredes de domínios em um material ferroelétrico tetragonal de estrutura perovskita: (a) esquema ilustrando as três possíveis direções da polarização e (b)-(e) as quatro possíveis combinações dos domínios ferroelétricos para a superfície do material na direção [001].



Fonte: Adaptado de LEE *et al.* [58].

3 – Fundamentos de Microscopias de Força Atômica e de Piezoresposta

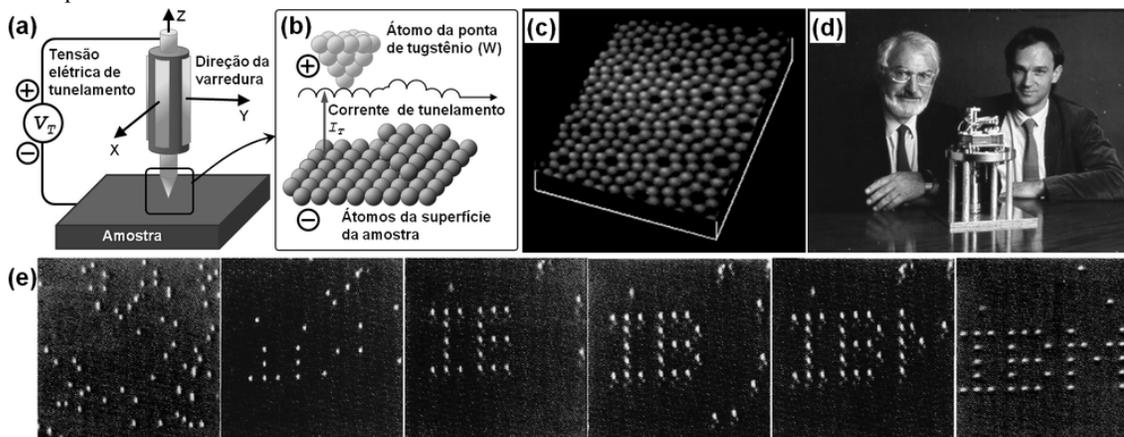
No presente capítulo será apresentado um breve histórico da criação e evolução da microscopia de varredura por sonda mecânica bem como seus fundamentos dando ênfase ao microscópio de força atômica (AFM). Serão também abordados os principais tipos de distorções em imagens de AFM. Por fim, será introduzido o conceito da microscopia de piezoresposta (PFM), conceitos e definições envolvendo materiais ferroelétricos em nanoescala e as técnicas que envolvem o estudo de domínios ferroelétricos.

3.1 – Breve história dos microscópios de varredura por contato mecânico - SPM

Em 1981, foi desenvolvido o primeiro Microscópio de Varredura por Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope* – STM), pelos cientistas Gerd Binnig (alemão) e Heinrich Rohrer (suíço) nos laboratórios de pesquisa da IBM em Zürich, Alemanha. A partir deste momento, foi possível visualizar e reconstruir a estrutura atômica da superfície de alguns materiais e, em particular, da superfície (7×7) de silício (111) [59]. O princípio de funcionamento do STM, basicamente, era aplicar uma tensão elétrica entre uma ponta atômica afilada de tungstênio (W) e a amostra com característica condutiva. Isto provocava o surgimento de uma corrente do tunelamento de elétrons entre alguns poucos átomos da extremidade da ponta e da superfície de silício. A imagem era, então, construída a partir da variação desta corrente enquanto a ponta se movia sobre uma determinada área da superfície [60, 61]. Neste experimento, a resolução atingida foi de 0,1 nm de resolução lateral e 0,01 nm de resolução vertical [62]. O equipamento revolucionário valeu aos inventores o Prêmio Nobel de Física de 1986 [63].

A partir de então, foi possível não apenas obter imagens da superfície de materiais condutores e semicondutores com resolução atômica, mas também mover seus átomos e, assim, construir estruturas em camadas atômicas [64, 65]. Isto abriu novas possibilidades de pesquisa tanto teórico como experimental nas áreas de ciências e tecnologia em nanoescala. A Figura 3.1 apresenta o princípio de funcionamento do STM com seus inventores onde se observa a estrutura do silício e a incrível capacidade de reposicionamento de átomos.

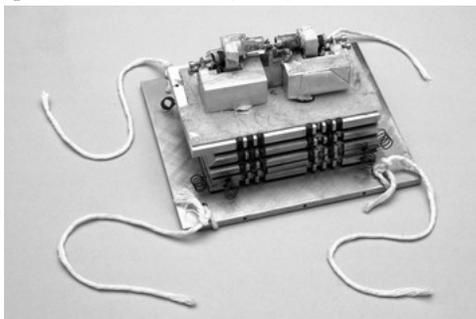
Figura 3.1 – (a) e (b) O princípio de funcionamento do primeiro STM, (c) imagem da reconstrução atômica da superfície de Si(111)-7×7, (d) o primeiro STM e seus inventores, Rohrer (esquerda) e Binnig (direita), em 1981, e (e) a sequência da escrita da sigla “IBM” usando o reposicionamento de átomos de xenônio em uma superfície de níquel.



Fonte: (a)-(b) Elaborado pelo próprio autor e adaptados de (c) - (d) IEEEghn.org [66] e (e) EIGLER *et al.* [64].

Contudo, o fato das amostras obrigatoriamente apresentarem condutividade era a limitação deste equipamento. Entretanto, em 1986, esta limitação foi contornada pelo desenvolvimento do Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscope – AFM*) por Gerd Binnig, Calvin F. Quate (americano) e Christoph Gerber. O AFM foi construído a partir de uma modificação do microscópio de tunelamento combinado com um perfilômetro *Stylus* (aparelho para medir rugosidade em escala microscópica) [67]. A Figura 3.2 apresenta o primeiro AFM construído em 1986.

Figura 3.2 – O primeiro microscópio de força atômica (AFM) em 1986.



Fonte: Adaptado de ScienceMuseum.org [68].

O princípio de funcionamento do AFM era monitorar as forças de interação atômica entre os átomos da extremidade da sonda (ponteira) e os átomos da superfície de qualquer material. Por esse motivo, o AFM é considerado o primeiro equipamento da linha de microscópios de força (*Scanning Force Microscope – SFM*) [69].

Através de alterações do AFM, foram desenvolvidos novos tipos de microscópios de força, cada um capaz de investigar e explorar diferentes propriedades dos materiais estudados. Isto permitiu o surgimento de uma nova classe de microscópios, os chamados Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica (*Scanning Probe Microscope – SPM*). A Tabela 3.1 apresenta algumas das técnicas de microscopia desenvolvidas nos últimos 25 anos e algumas de suas principais propriedades exploradas.

Tabela 3.1 – Lista de algumas técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica (SPM) desenvolvidas nos últimos 25 anos.

Técnica	Propriedade explorada	Referências
STM – Microscopia de tunelamento	Corrente elétrica de tunelamento, topografia	[59, 70, 71]
AFM – Microscopia de Força Atômica	Interação de Van der Waals, topografia	[67]
KFM – Microscopia de Potencial Elétrico	Potencial elétrico, função de trabalho	[72]
EFM – Microscopia de Força Eletrostática	Força eletrostática	[73, 74]
MFM – Microscopia de Força Magnética	Força magnética	[75]
FFM – Microscopia de Força Modulada	Força elástica	[76]
LFM – Microscopia de Força Lateral	Força lateral de atrito	[77]
PFM – Microscopia de Piezoresposta	Constante piezoelétrica, nucleação de domínios, chaveamento ferroelétrico	[78]

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

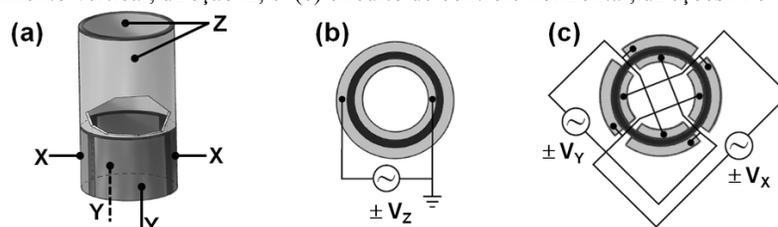
3.2 – Microscópio de Força Atômica (AFM)

3.2.1 – Sistema básico de um AFM

De um modo geral, um AFM e todas as diferentes técnicas dele desenvolvidas (ver Tabela 3.1) possuem os mesmos componentes principais:

- **Scanner**: Dispositivo que realiza o movimento relativo entre a sonda e a superfície da amostra. Este componente é responsável por efetuar a varredura de uma determinada área da superfície ponto-a-ponto. É, basicamente, fabricado a partir de dois conjuntos de cerâmicas piezoelétricas. Os formatos e as dimensões das cerâmicas permitem que o *scanner* realize um movimento nanometricamente preciso nas duas direções horizontais, X e Y, paralelas à superfície da amostra, e na direção vertical, Z, perpendicular a esta superfície. A Figura 3.3 apresenta em detalhes as cerâmicas piezoelétricas de um *scanner* e os circuitos elétricos empregados para seu controle.

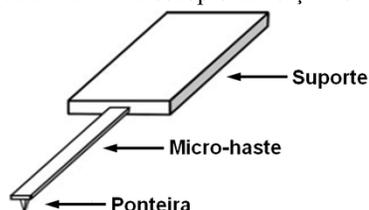
Figura 3.3 – *Scanner* típico de um AFM: (a) cerâmicas piezoelétricas que compõem o *scanner*, (b) circuito de controle do movimento vertical, direção-Z, e (c) circuito de controle horizontal, direções X e Y.



Fonte: Adaptado de VEECO [79].

- **Sonda**: É um conjunto constituído pela ponteira (*tip*), micro-haste flexível (*cantilever*) e um suporte. A ponteira age como um sensor da superfície da amostra e localiza-se na extremidade livre da micro-haste que, por sua vez, está fixada pela outra extremidade em um bloco ou suporte. Este conjunto é fabricado como uma única unidade. As dimensões, os formatos e o material utilizado determinam suas propriedades elásticas como a sua constante elástica, k . Tais características atendem a uma determinada aplicação. Podem ter, ainda, uma cobertura especial para aplicações mais específicas como o caso, por exemplo, de medidas magnéticas onde a sonda recebe uma cobertura de cobalto. Os materiais usados em sua fabricação podem ser de Si_3N_4 ou SiO_2 para sondas com baixas constantes elásticas variando de 0,01 N/m a 1,0 N/m ou apenas de Si com constantes elásticas mais altas entre 20 N/m a 100 N/m [80, 81, 82]. A Figura 3.4 ilustra uma típica sonda de AFM.

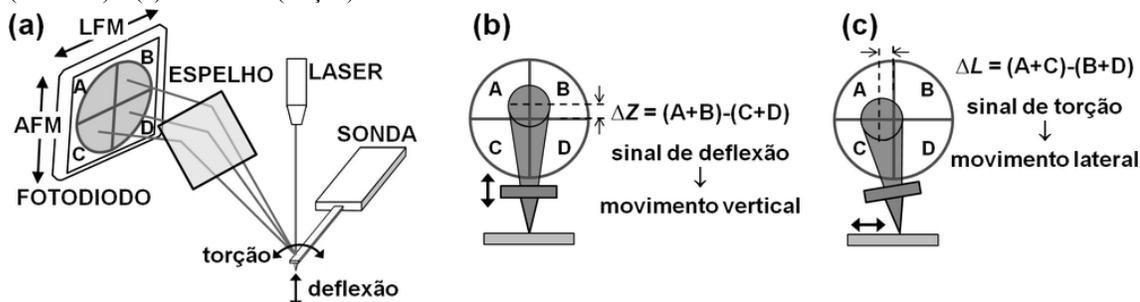
Figura 3.4 – Detalhes da sonda utilizada em um microscópio de força atômica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

- **Sistema de detecção:** Sistema responsável pelo monitoramento de interação das forças entre a ponteira e a superfície durante a varredura. É um conjunto composto por um laser, espelhos e um fotodiodo de quatro setores (A,B,C,D). O laser é emitido sobre a extremidade livre da micro-haste que o reflete na direção do fotodiodo. A morfologia da superfície provoca o movimento da micro-haste que, por sua vez, varia a posição do laser sobre o fotodiodo. A Figura 3.5 ilustra o sistema de detecção e os sinais obtidos através do fotodiodo. Há dois tipos de sinais detectados: deflexão e torção. O sinal de deflexão, $\Delta Z = (A+B) - (C+D)$, é proveniente do movimento vertical que a micro-haste sofre quando a ponteira varre a superfície da amostra. Este sinal denominado de “sinal de AFM” é usado para construir a imagem topográfica da superfície. O sinal de torção, $\Delta L = (A+C) - (B+D)$, é provocado pela força de atrito no contato ponteira-superfície ocasionando o movimento lateral da ponteira. Por este motivo, o sinal de torção está associado com uma modificação de um típico AFM, o microscópio de força lateral (LFM).

Figura 3.5 – Esquematização do sistema de detecção de um típico AFM: (a) sistema óptico associado ao AFM (topografia) e ao LFM (força de atrito), divisão do fotodiodo para a detecção dos movimentos (b) vertical (deflexão) e (c) horizontal (torção).



Fonte: Adaptado de VEECO [79].

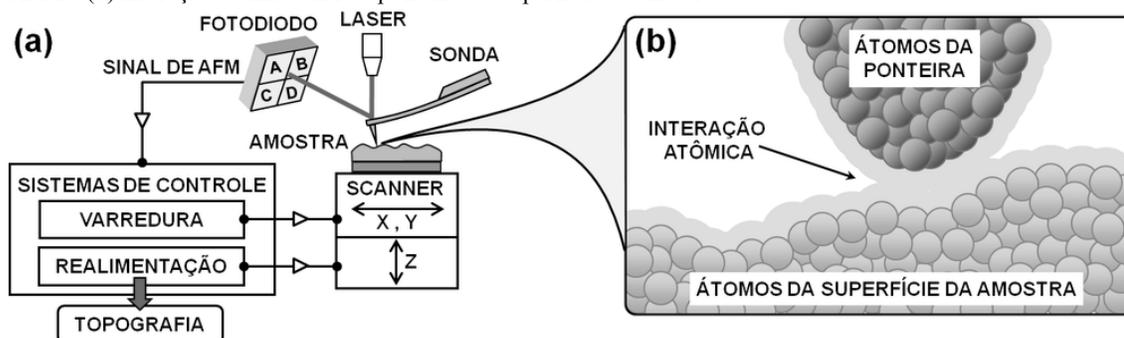
- **Sistemas de controle de varredura e de realimentação:** O sistema de controle de varredura é responsável pelo movimento relativo ponteira-superfície. Através deste sistema são aplicadas as tensões elétricas necessárias para o movimento de varredura horizontal (direções X e Y) do *scanner* (Figura 3.3(c)). O sistema de realimentação (*feedback loop*) desempenha a tarefa de controlar o movimento vertical do *scanner* de modo a ajustar a posição da ponteira na direção-Z e mantê-la em uma altura fixa (Figura 3.3(b)). É através deste ajuste de altura que os sistemas de realimentação e detecção trabalham em conjunto com o sistema computacional para construir a imagem da superfície durante a varredura.

3.3.2 – Princípio de operação

O princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica é baseado na detecção do movimento da micro-haste quando alguns átomos da extremidade da ponteira interagem com alguns átomos da superfície da amostra através das forças atômicas.

Durante a varredura da ponteira sobre superfície a micro-haste permanece flexionada. Esta flexão sofre uma variação causada pela morfologia da superfície sendo, então, registrada pelo sistema de detecção como uma deflexão que, por sua vez, é controlada pelo circuito de realimentação. A função deste circuito é regular a posição vertical da ponteira em relação à altura em cada ponto da superfície da amostra mantendo o valor da flexão da micro-haste praticamente constante. Ao manter a flexão constante, um mapa tridimensional da morfologia da superfície (topografia) pode ser obtido a partir das informações retiradas do sistema de realimentação ao ajustar o sistema de posicionamento vertical [79]. A Figura 3.6 apresenta uma esquematização geral de um AFM e ilustra a interação atômica entre os átomos da ponteira e da superfície.

Figura 3.6 – Esquema simplificado do funcionamento do AFM: (a) disposição dos elementos que compõem um AFM e (b) interação atômica entre a ponteira e a superfície da amostra.



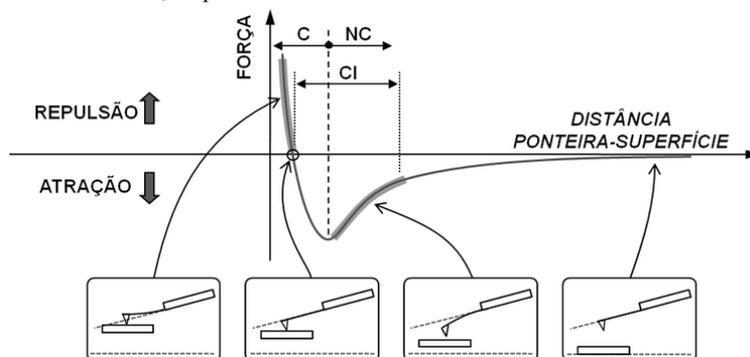
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Diversos tipos de forças de interação podem atuar entre a ponteira e a superfície da amostra durante a varredura contribuindo, assim, para a deflexão da micro-haste. Forças como a de van der Waals, eletrostáticas, de tensão superficial e forças magnéticas para matérias contendo momentos magnéticos são exemplos de algumas forças que podem surgir. Entretanto, a magnitude relativa de cada uma dessas forças depende da natureza da amostra, da ponteira, da distância ponteira-superfície e do meio ambiente (ar, vácuo e líquido) onde é realizado o experimento. Contudo, na microscopia de força atômica a força predominante são

as de van der Waals [83]. A Figura 3.7 apresenta a curva de força entre a ponteira e a superfície em função da distância de separação destacando as regiões de interação onde o AFM emprega em seus modos operacionais.

Quando a distância ponta-superfície é suficientemente grande, a força de interação é praticamente nula ($F = 0$). À medida que a ponteira se aproxima da superfície, as forças de longo alcance passam a agir tornando a força de interação atrativa ($F < 0$) passando por um ponto de máxima atração. Isto ocorre quando a distância ficar no intervalo de 1 nm a 10 nm, aproximadamente [83, 84]. Diminuindo mais a distância, a força de interação se torna nula de modo que as forças atrativa e repulsiva se equilibram ($F = 0$). Ao reduzir ainda mais essa distância as forças tornam-se repulsivas ($F > 0$) rapidamente crescendo à medida que a distância ponta-superfície tende a zero. Forças repulsivas atuam quando a distância ponta-superfície é da ordem de poucos ângstrons.

Figura 3.7 – Curva da força da interação atômica em função da distância de separação entre os átomos da extremidade ponteira e os átomos da superfície da amostra, onde C, NC e IC representam as regiões de contato, não-contato e contato intermitente, respectivamente.



Fonte: Adaptado de KALININ *et al.* [83].

Segundo o tipo de interação o AFM pode operar em três modos distintos:

- **modo contato:** A força de interação empregada neste modo é repulsiva da ordem de 10 nN a 1000 nN. Neste modo de operação a micro-haste sofre uma deflexão causada pelo pequeno contato físico entre a ponteira e a superfície durante a varredura. Como foi discutido na *seção 3.2.1*, esta deflexão é detectada pelas variações da posição do laser no fotodiodo e, assim, é obtida a imagem da superfície.

- **modo não-contato:** Neste modo a ponteira não toca a superfície. A micro-haste é mantida oscilando próxima a sua frequência de ressonância. A força de interação usada é a atrativa e, em geral, é muito fraca da ordem de 1 pN. A imagem da superfície é obtida a partir das variações que a amplitude de oscilação da micro-haste sofre durante a varredura.

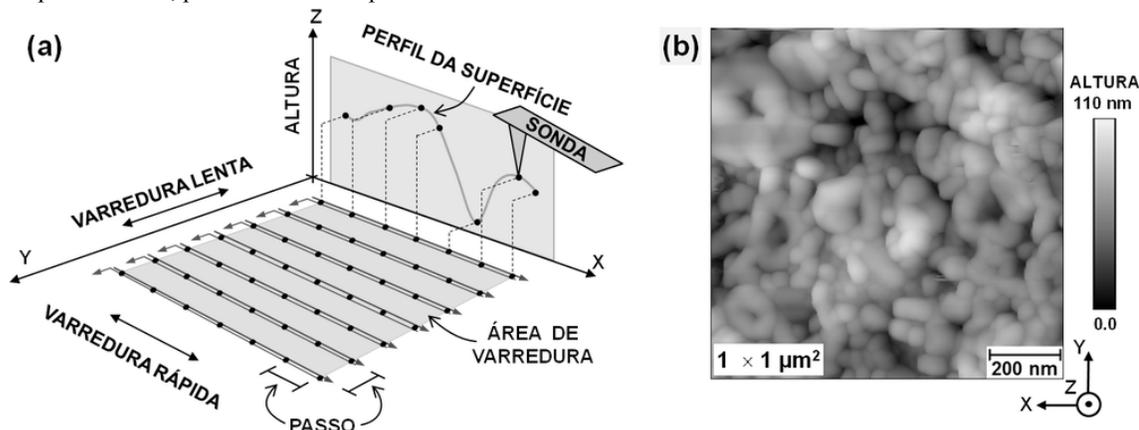
- **modo contato intermitente:** Este modo opera de forma semelhante ao modo não-contato sendo que, neste caso, o sistema de realimentação mantém a ponteira mais próxima da superfície dentro de um intervalo intermediário entre as forças de atração e repulsão. Durante a varredura, a micro-haste oscila com uma frequência próxima a sua ressonância sobre a superfície tocando a com ponteira muito sutilmente. Se a força de interação aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa. A topografia é, então, obtida monitorando as mudanças que ocorrem nesta amplitude.

A aplicação de cada modo dependerá da natureza de cada amostra e das propriedades que se deseja analisar em associação com características das sondas utilizadas. São estas combinações que determinam o tipo de microscopia de força a ser empregada. Por exemplo, para obtenção de imagens da topografia da superfície usa-se o AFM no modo contato ou contato intermitente. Para medidas magnéticas é empregada uma sonda fabricada com uma cobertura de material com momento de dipolo magnético. Neste caso, a varredura pode ser no regime de contato intermitente ou não-contato. Contudo, há outros tipos de microscopias que monitoram não somente as deflexões verticais, mas também as torções da micro-haste ocasionadas pela força de atrito entre a ponteira e a superfície que ocorre perpendicularmente a micro-haste. Neste caso, o tipo de microscópio é chamado de microscópio de força lateral como foi citado na *seção 3.2.1*. A microscopia de força se tornou uma ferramenta tão importante e abrangente no estudo de propriedades de superfície que diversos microscópios de força já existentes estão sendo modificados nos últimos anos para permitir o estudo e caracterização de novas propriedades [85, 86].

3.2.3 – Construção da imagem topográfica: um mapa tridimensional da superfície

O AFM constrói suas imagens topográficas realizando dois movimentos simultaneamente, um movimento na direção-X denominado de varredura rápida e outro na direção-Y chamado de varredura lenta. A Figura 3.8(a) apresenta uma esquematização destas varreduras.

Figura 3.8 – Construção tridimensional da topografia: (a) esquema espacial de varredura com os pontos correspondendo às posições onde a sonda realiza as medidas e (b) topografia de uma amostra nanoestruturada de BaTiO₃ com sua altura representada por uma escala de cores, onde tons mais claros e mais escuros representam, respectivamente, picos e vales da superfície.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Durante a varredura rápida o sistema posiciona a ponteira em N pontos igualmente espaçados realizando um movimento de ida e volta para que a ponteira retorne a posição inicial em X . É a partir dele que se constroem as linhas de varredura em cada posição na direção- Y . Nesta direção a ponteira é posicionada em N linhas igualmente espaçadas durante a varredura lenta. À medida que o posicionamento da ponteira é realizado no plano da superfície em pontos coordenados (x,y) , o sistema de realimentação obtém o valor da altura na direção- Z em cada ponto. Deste modo, obtém-se uma matriz quadrada de pontos $N \times N$ cujos valores representam as alturas da superfície da amostra.

Para a representação destes dados em uma imagem topográfica as dimensões da matriz são associadas às dimensões da área de varredura. Os valores de alturas são relacionados com uma escala de 256 cores como pode ser observado na Figura 3.8(b). Neste caso, a cor branca representa os picos da superfície (maiores alturas) ao passo que a cor preta representa os vales (menores alturas). As demais cores na escala correspondem aos valores intermediários de altura. Assim, o sistema pode construir um mapa tridimensional da superfície.

O espaço entre os pontos é chamado de medida do passo. Esta medida é determinada pelo comprimento total da varredura do *scanner* e pelo número de pontos N . Usando a Figura 3.8(b) como exemplo, a varredura de $1 \mu\text{m}$ com 512 pontos em ambas as direções X e Y resulta em uma medida de passo valendo cerca de 20 \AA ($\approx 10000 \text{ \AA} / 512$).

Esta informação está relacionado até um certo ponto com a resolução do AFM. Tal assunto será abordado na próxima seção.

3.3 – Ponteira e a resolução tridimensional das imagens de AFM

O conceito de resolução em um AFM é diferente daquele fundamentado em microscopia óptica, pois, ao contrário desta, a imagem de AFM é uma técnica de imagem em três dimensões. A qualidade e a resolução destas imagens dependem de fatores geométricos da ponteira e da superfície da amostra.

Em princípio, a capacidade de distinguir dois pontos separados em uma imagem é um critério para se definir a resolução lateral que, por sua vez, está relacionada com os detalhes da morfologia da superfície. Contudo, esta definição pode ser enganosa, pois, em um AFM, a altura relativa na superfície tem também influência direta na resolução [87]. Deste modo, existem dois tipos de resoluções: a vertical e a lateral.

A resolução vertical (direção-Z) é limitada pelo nível de vibração (ruído) na ponteira. Os sistemas de detecção, controle e realimentação possuem mecanismos para estabilizar estas vibrações até uma fração de ângstrom [84, 88].

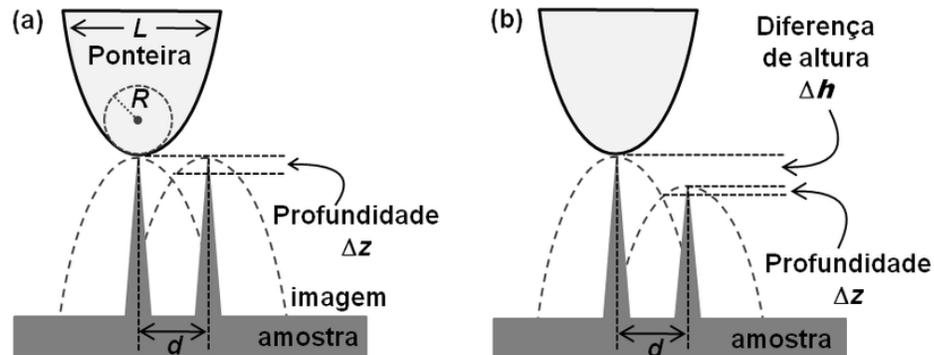
Já a resolução lateral máxima (plano X-Y) atingida depende diretamente de características da ponteira: raio de curvatura e grau de afilamento [88]. Em geral, as ponteiras disponíveis comercialmente possuem um raio de curvatura entre 2 nm a 750 nm e o meio-ângulo final da ponta variando de 5° a 35° [69, 82, 84]. Estas características também influenciam em um tipo de distorção tipicamente encontrada em imagens de AFM, a convolução da ponteira com a morfologia da superfície. Tal assunto será abordado em seções posteriores.

Assim, a própria morfologia da superfície influencia a resolução. Por exemplo, se a superfície for muito plana, a resolução é determinada pelo diâmetro do conjunto de átomos da extremidade da ponteira. Caso contrário, em uma superfície rugosa, os fatores geométricos da ponteira determinarão na resolução final.

Para entender melhor esta influência, vamos considerar na Figura 3.9(a) uma superfície plana, possuindo duas estruturas idênticas extremamente finas, altas, separadas por uma distância d e saindo perpendicularmente de seu plano. A ponteira tem um raio de curvatura R e largura máxima L .

Na condição de $R < d < L$, a ponteira possui dimensões laterais maiores que as dimensões laterais das estruturas. Assim, a imagem obtida contém a projeção de duas ponteiras invertidas e interseccionadas. Esta interseção possui uma profundidade Δz . Neste caso, uma definição de resolução é a mínima separação d para a qual a profundidade Δz seja maior que o ruído do instrumento. Isto é o análogo mais próximo da definição de Rayleigh de resolução em microscopia óptica [88]. Se a diferença de alturas Δh entre as duas estruturas aumenta, a profundidade Δz diminui e, conseqüentemente, a resolução diminui. Esta situação favorece também a convolução entre a ponteira e a superfície da amostra.

Figura 3.9 – Resolução da imagem de AFM dependente da geometria da ponteira e da morfologia da superfície da amostra.



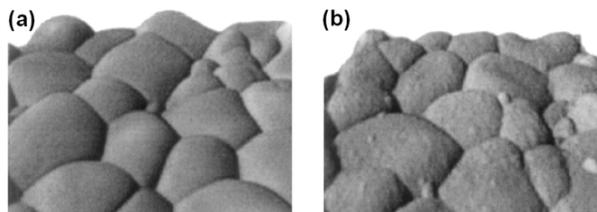
Fonte: Adaptado de BUSTAMANTE *et al.* [87].

Isso demonstra que em um AFM, a resolução é uma função da diferença de alturas entre objetos adjacentes, pois ela depende das três direções para formar a imagem. Para esta situação, a separação mínima resolvida d em função do raio de curvatura da ponteira, da profundidade, e da diferença de alturas entre as estruturas pode ser expressa por [87, 88]:

$$d = \sqrt{2R} \left(\sqrt{\Delta z} + \sqrt{\Delta z + \Delta h} \right), \quad (3.1)$$

para $d > \sqrt{2R \cdot \Delta h}$. Assim, se a ponteira possui $R = 10$ nm e $\Delta z = 1$ nm, a separação mínima resolvida será $d = 9$ nm. Se a diferença de alturas for de $\Delta h = 10$ nm, a separação mínima resolvida seria em torno de $d = 19,3$ nm. A Figura 3.10 apresenta o efeito do raio de curvatura da ponteira para dois raios diferentes, onde se observa melhor os detalhes da superfície com a ponteira de raio menor.

Figura 3.10 – Influência do raio de curvatura da ponteira na resolução da topografia de um AFM: (a) $R = 40$ nm e (b) $R = 5$ nm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4 – Artefatos

Na microscopia por AFM as imagens são geradas com alta precisão como um mapa tridimensional da superfície a partir das informações obtidas da varredura no plano da superfície em conjunto com a altura. Entretanto, diversos fatores podem alterar a morfologia da superfície gerando os chamados artefatos.

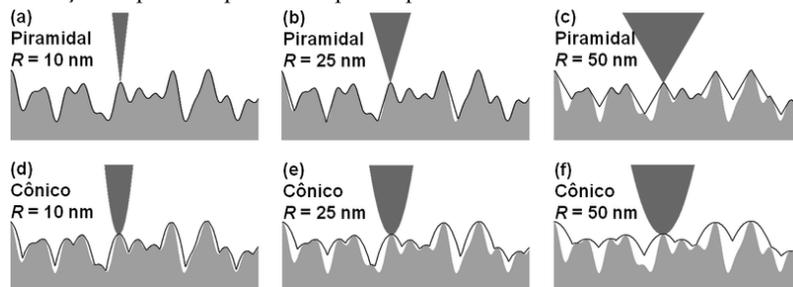
Os artefatos, de um modo geral, são falsos objetos ou qualquer tipo de alteração na imagem de uma superfície seja ela topográfica, elétrica ou magnética, por exemplo. Sua origem pode ser proveniente de diversos motivos: do próprio equipamento, da ponteira, da micro-haste, do processamento de imagem e de parâmetros inadequados atribuídos ao sistema de controle. Além disso, efeitos ambientais também podem ter influência tais como temperatura e ruído mecânico [69]. Felizmente, na maioria dos casos esses tipos de artefatos são relativamente de fácil identificação, pois estão mais envolvidos com a topografia da superfície. Entretanto, quanto se utiliza técnicas que envolvem parâmetros adicionais como campos elétricos, magnéticos ou corrente elétrica, por exemplo, os artefatos da topografia podem gerar mudanças indesejáveis nas suas respectivas medidas ou vice-versa.

Quando os artefatos são bem entendidos, os dados de qualquer SPM podem ser interpretados corretamente e as informações obtidas usadas com segurança. Caso contrário, se os artefatos não forem compreendidos como um todo na imagem, os dados poderão não ser interpretados corretamente, levando a falsas conclusões. Por este motivo, deve-se ter bastante cuidado durante a análise dos dados oriundos de qualquer técnica de SFM. A seguir são apresentadas algumas categorias de artefatos encontrados em AFM.

3.4.1 – Convolução

A maioria dos artefatos em imagens de AFM surge de um fenômeno conhecido como convolução da ponteira-superfície como foi citado nas *seções* 3.2 e 3.3. Cada ponto de imagem representa uma convolução espacial do formato geométrico da ponteira com a morfologia da superfície analisada. Quanto mais fina for a ponteira mais representativo será a imagem com respeito à realidade da superfície (ver Figura 3.10 na *seção* 3.3). Caso contrário, o efeito da convolução será mais expressivo. Na Figura 3.11 são apresentadas as morfologias resultantes de dois tipos de ponteiras (piramidal e cônica) com três raios de curvaturas distintos sobre uma mesma superfície. As morfológicas apresentadas pelas ponteiras mais afinadas e com o raio de curvatura menor reproduzem melhor a topografia da superfície (Figura 3.11(a) e (d)). Contudo, à medida que o raio aumenta, a imagem obtida adquire características da própria ponteira (Figura 3.11(b) e (e)). Tal fato fica mais evidente com as ponteiras de raios maiores (Figura 3.11(c) e (f)). Isto ocorre, pois, em certas regiões da superfície, a parte lateral da ponteira interage com as estruturas na superfície antes que sua extremidade mais fina. Como o sistema de realimentação responde sempre à primeira interação ponteira-superfície, a imagem de AFM apresenta distorções nas características morfológicas da superfície. Fica fácil observar que a ponteira de melhor desempenho é a piramidal de menor raio e mais afinada, pois sua interação com a superfície está mais próxima de sua exterminada.

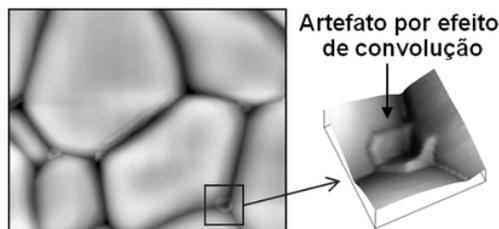
Figura 3.11 – Convolução da ponteira para dois tipos de ponteiras e diferentes raios de curvatura.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 3.12 apresentada a imagem topográfica por AFM de uma cerâmica onde se destaca o artefato de convolução em uma imagem 3D quando a ponteira varre lugares mais profundos da superfície. Nesta varredura de $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ foi usada uma ponteira cônica com raio de curvatura de 10 nm.

Figura 3.12 – Topografia de uma amostra de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ com grãos revelados onde se destaca o efeito de convolução em uma imagem 3D.

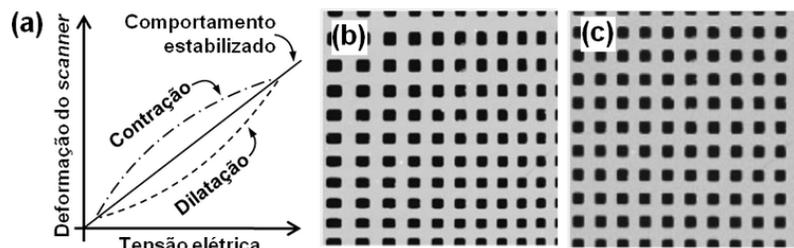


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4.2 – Histerese do *scanner*

É um efeito gerado pelo comportamento não linear que o *scanner* assume durante as primeiras varreduras. Isso causa deformações ao longo de toda a imagem e cessa após alguns ciclos de varredura. A Figura 3.13 apresenta a deformação do *scanner* em função da tensão elétrica aplicada pelo sistema nele durante um ciclo de contração e dilatação. Os caminhos de ida e volta são diferentes produzindo um erro na imagem. Quando as varreduras são sempre na mesma direção, os erros introduzidos pela histerese são minimizados.

Figura 3.13 – Histerese do *scanner*: (a) ciclo de contração e dilatação do *scanner* em função da tensão elétrica aplicada, topografias de uma amostra padrão (b) com o efeito de histerese e (c) sem o artefato após o *scanner* estabilizado.

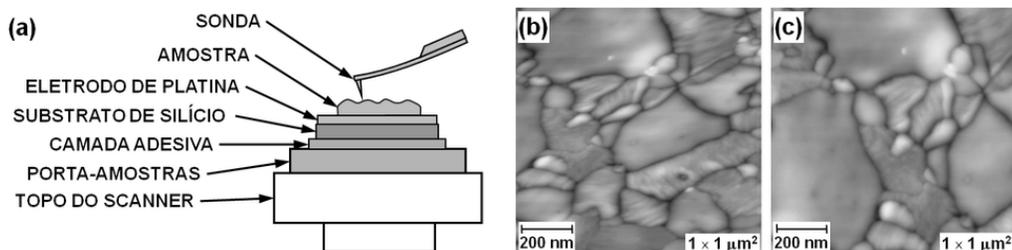


Fonte: Adaptado de VEECO [79].

3.4.3 – Efeito de deslocamento térmico da amostra (*drift térmico*)

Este efeito ocorre quando a amostra, o conjunto de camadas entre o material e o porta-amostras, o *scanner* e a micro-haste se dilatam termicamente. Geralmente, observa-se que a amostra mover-se lentamente em um sentido durante sucessivas varreduras. Isto causa uma deformação na imagem, mas cessa após algumas varreduras. A Figura 3.14 apresenta um esquema da montagem de uma amostra nanoestruturada de $(\text{Pb}_{0,56}\text{Ba}_{0,44})\text{NbO}_6$ e do efeito de deslocamento térmico nas imagens topográficas. É possível notar a deformação e a direção do movimento.

Figura 3.14 – Deformação térmica em uma amostra nanoestruturada de $(\text{Pb}_{0,56}\text{Ba}_{0,44})\text{NbO}_6$: (a) esquema de montagem da amostra, topografias (b) com o efeito de deformação e (c) sem o artefato após a estabilização térmica.

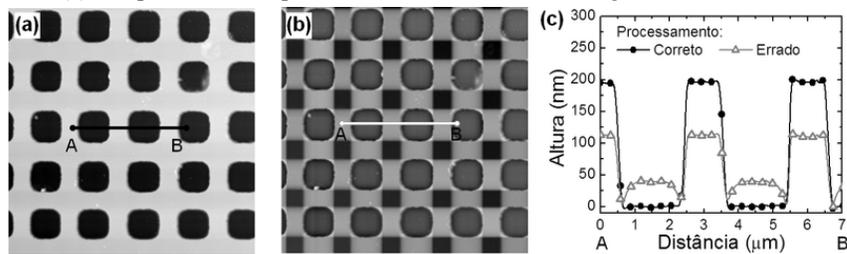


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4.4 – Processamento de imagem

Em muitos casos, é necessário processar as imagens para se obter as informações desejadas. Além disso, algumas técnicas de processamento de imagem são capazes de eliminar ou, pelo menos, reduzir os efeitos causados por alguns tipos de artefatos como, por exemplo, aqueles ocasionados por ruídos térmicos e mecânicos. Entretanto, se não conhecer a natureza do problema pode-se aplicar processamentos inadequados na imagem e, assim, gerar novos artefatos. A Figura 3.15 apresenta imagens de uma amostra padrão onde seu problema inicial era uma inclinação no plano de sua superfície. Isto foi facilmente eliminado através de um tratamento adequado (Figura 3.15(a)). Por outro lado, após aplicar incorretamente uma das ferramentas de processamento foram gerados artefatos por toda a imagem (Figura 3.15(b)). As características morfológicas da superfície e o valor da altura diferem bastante quando são comparados os perfis na Figura 3.15(c). Isto, obviamente, leva a erros de interpretação.

Figura 3.15 – Artefato gerado por processamento de imagem: (a) imagem correta, (b) imagem processada inadequadamente e (c) comparativo entre perfis da linha A-B nas duas imagens.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4.5 – Efeito de deformação irregular (*creep*)

Quando há uma mudança brusca de tensão elétrica aplicada no *scanner* seu material piezoelétrico (ver *seção 3.2.1*) continua se deformando mesmo depois desta tensão se tornar constante. Geralmente, ocorre quando se altera a posição de varredura para outra posição bastante afastada ou quando se define outras dimensões para a área de varredura (*zoom*). Este efeito pode causar mudanças consideráveis na topografia ou a perda da posição durante o *zoom*. Mas isso cessa após algumas varreduras, pois o *scanner* se acomoda na nova região varrida [69]. A Figura 3.16 apresenta uma esquematização da deformação do *scanner* durante a sua estabilização em função do tempo e a distorção causada na imagem obtida.

Figura 3.16 – Deformação irregular do *scanner*: (a) deformação do *scanner* em função do tempo durante uma brusca mudança da tensão elétrica aplicada em seu material piezoelétrico e (b) a imagem com artefato.

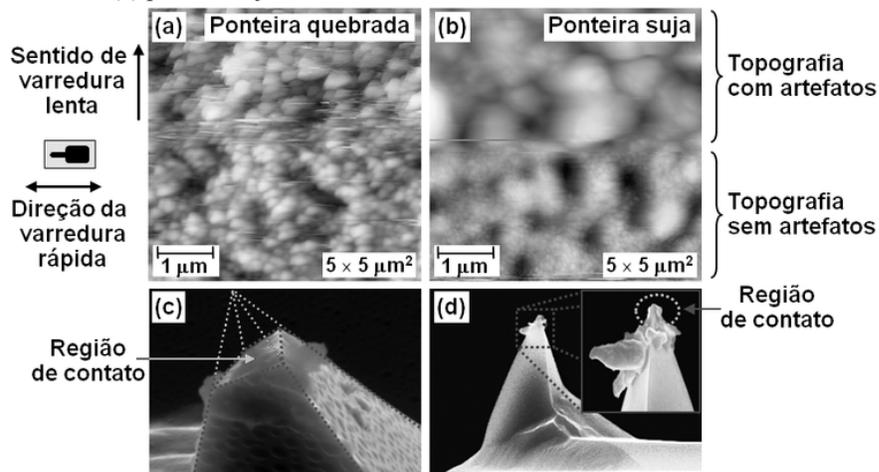


Fonte: Adaptado de VEECO [89].

3.4.6 – Sonda danificada

Os artefatos mais difíceis de serem eliminados, senão impossíveis, são aqueles diretamente relacionados à sonda, mais precisamente com a ponteira e com a micro-haste. Em geral, são provocados pela ponteira quebrada, suja ou gasta e pelo espelho da micro-haste sujo. Na primeira situação surge um padrão repetitivo em toda a imagem que corresponde ao novo formato da ponteira quebrada. Quando uma sujeira se adere à ponteira ou ela está gasta o padrão de imagem muda durante a varredura. Sua imagem torna-se “sem foco”. Nestes casos, a ponteira adquire uma nova geometria podendo deixá-la com um raio de curvatura muito grande e, conseqüentemente, com baixa resolução e maior efeito de convolução. No caso da micro-haste suja a intensidade do laser recebido no fotodiodo diminui consideravelmente ocasionando perda na resolução. Isto geralmente ocorre em experimentos que envolvam altas temperaturas onde substâncias voláteis provenientes da amostra ou do material usado para fixá-la no porta-amostras desprendem-se aderindo à sonda. A Figura 3.17 apresenta dois tipos danos da ponteira e as respectivas imagens topográficas obtidas.

Figura 3.17 – Artefatos por sondas danificadas: (a) topografia com a ponteira quebrada de um $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ nanoestruturado, (b) topografia com a ponteira suja de um $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ nanoestruturado, imagens da (c) ponteira quebrada e da (d) ponteira suja.

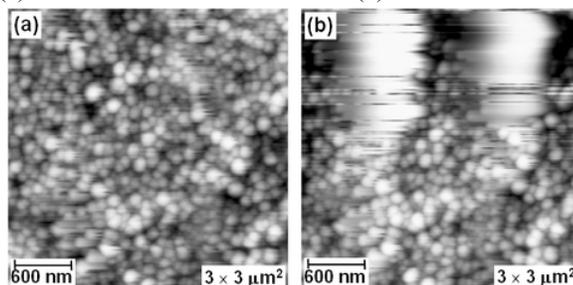


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4.7 – Parâmetros inadequados de varredura

Uma categoria de artefatos comumente ocorrida é gerada pelo próprio instrumento através de parâmetros inadequado como, por exemplo, força de contato muito baixa ou excessiva aplicada entre a ponteira e a amostra, velocidade de varredura muito alta ou mesmo parâmetros de controle do sistema de realimentação inadequados. Isto não somente afeta a topografia como também outras medidas que envolvam parâmetros físicos como campos elétricos e magnéticos, por exemplo. Estes artefatos podem ser evitados, naturalmente, ajustado estes parâmetros até obter uma imagem satisfatória. Na Figura 3.18 é apresentada um exemplo de topografia com velocidade de varredura muito elevada, onde o sistema de realimentação não é capaz de controlar e corrigir o movimento na direção-Z produzindo uma perda de interação da ponteira com a superfície.

Figura 3.18 – Imagens da topografia de uma amostra nanoestruturada de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ com parâmetros inadequados de varredura: (a) baixa velocidade de varredura e (b) alta velocidade.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

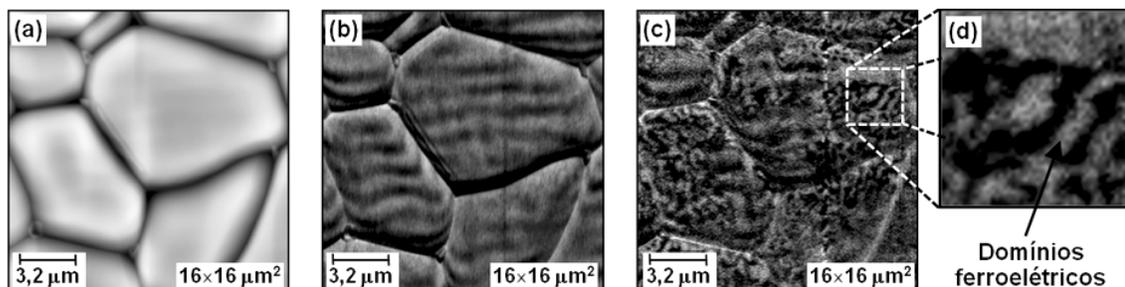
3.4.8 – Ruídos ambientais

Quando se trabalha em nanoescala podem surgir na imagem vibrações geradas por ruídos mecânicos (ar-condicionado, máquinas pesadas, pessoas andando, esbarrões no equipamento, motores e veículos perto, dentre outros) ou térmicos (variações bruscas de temperatura na sala do equipamento, correntes de ar, dentre outras). Isto é observado pelo surgimento de um padrão periódico que aparece na topografia. Em alguns casos é possível retirar o ruído através de processamento de imagem.

3.4.9 – Artefatos de influência de efeitos físicos

Diferentemente daqueles artefatos que aparecem nas imagens topográficas provenientes da ponteira (quebra ou sujeira, *seção 3.4.6*) ou do conjunto ponteira-morfologia da superfície (convolução, *seção 3.4.1*), outra categoria de artefatos surge da alteração das propriedades físicas estudadas pela influência de estímulos externos como campos elétrico ou magnético. Por exemplo, medidas que envolvam campos elétricos AC no modo de contato intermitente (*seção 3.2.2*) para a detecção de domínios ferroelétricos podem apresentar padrões de estruturas de domínios estranhos e diferentes aqueles esperados para um determinado material. Isto exige uma otimização dos parâmetros de varredura (velocidade, distância ponteira-superfície) e do estímulo aplicado (amplitude e frequência no caso de campo elétrico). A Figura 3.19 apresenta imagens de um KFM (*Kelvin Force Microscopy*) também conhecido como SPM (*Surface Potencial Force Microscopy*), onde um padrão de domínios ferroelétricos são observados após a otimização dos parâmetros de medição.

Figura 3.19 – Imagens de domínios ferroelétricos em uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ por microscopia de potencial elétrico (KFM): (a) topografia, (b) KFM com parâmetros elétricos inadequados ocasionando artefatos e (c) KFM na mesma área com os parâmetros otimizados destacando uma (d) área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ com um padrão de domínios ferroelétricos de 180° .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

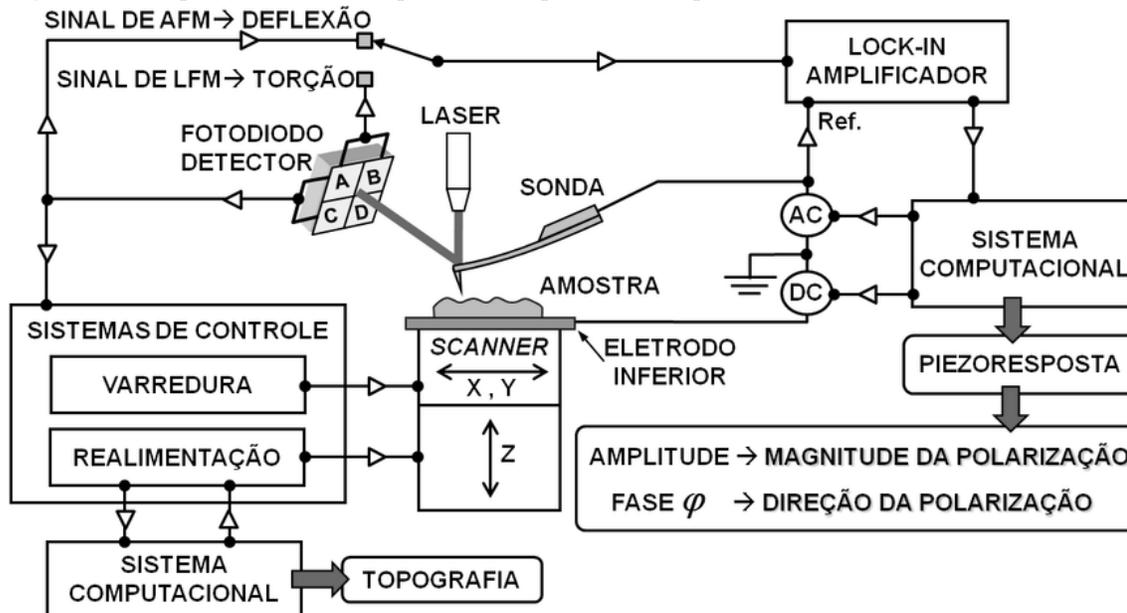
3.5 – Microscópio de Piezoresposta (PFM)

O Microscópio de Força Piezoelétrica (*Piezoelectric Force Microscopy* – PFM), também chamado de Microscópio de Piezoresposta, é uma modificação de um típico AFM baseada na detecção de vibrações muito sutis produzidas pelo efeito piezoelétrico inverso de materiais com este fenômeno como os ferroelétricos, por exemplo. Atualmente, o PFM é uma das técnicas convencionais mais utilizadas para a visualização das estruturas de domínios ferroelétricos [90]. Desde o seu desenvolvimento foi possível não somente observar, mas também modificar localmente a estrutura dos domínios ferroelétricos em nanoescala. A alta resolução espacial tornou o PFM uma ferramenta indispensável na investigação de materiais ferroelétricos através do controle do chaveamento ferroelétrico, nucleação de domínios e determinação da direção da polarização local. Este último possibilitou a reconstrução tridimensional da estrutura de domínios ferroelétricos pela análise da orientação da polarização nas três direções [91, 92, 93, 94, 95].

3.5.1 – Princípio de funcionamento do PFM

Neste tipo de microscopia de força a ponteira trabalha no regime de contato com a superfície controlada pelo sistema de realimentação do AFM como foi discutido na seção 3.2.2. O princípio da microscopia de piezoresposta é baseado no efeito piezoelétrico inverso combinado com técnicas de *Lock-in* o que permite o monitoramento de sinais extremamente pequenos. Como todo material ferroelétrico exibe o fenômeno de piezoelectricidade, que é o acoplamento linear entre as propriedades elétrica e mecânica (seção 2.4), quando um campo elétrico é aplicado em uma amostra ferroelétrica suas dimensões mudam. São estas mudanças que o *Lock-in* possui a capacidade de detectar e fornecer um sinal tratado e amplificado eletronicamente. A Figura 3.20 apresenta um esquema geral de um típico PFM e os sinais elétricos usados pelo sistema eletrônico para obter as imagens de piezoresposta.

Figura 3.20 – Esquema básico de um típico Microscópio de Piezoresposta (PFM).



Fonte: Adaptado de HESSE *et al.* [96].

Neste experimento, a amostra possui um eletrodo inferior e a ponteira deve ter características condutivas. O sinal elétrico de estímulo para realizar este experimento é expresso, de um modo geral, por:

$$V_{ponteira} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t), \quad (3.2)$$

onde V_{dc} e $V_{ac} \cos(\omega t)$ são as tensões elétricas contínua (estática) e alternada (dinâmica), respectivamente, sendo o V_{ac} a amplitude do sinal alternado, ω é a frequência angular e t é o tempo. A frequência angular depende da frequência f do sinal alternado pela relação $\omega = 2\pi f$. Basicamente, a tensão V_{dc} é utilizada para controlar o chaveamento ferroelétrico ou a reorientação local da polarização. A aplicação desta tensão durante uma varredura ou sobre um ponto específico na superfície da amostra é conhecida como processo de escrita ou gravação. Por outro lado, a tensão alternada $V_{ac} \cos(\omega t)$ é usada para se observar e determinar a orientação local da polarização. Neste caso, isto é chamado de processo de leitura.

Deste modo, o $V_{ponteira}$ representa, então, uma tensão elétrica total aplicada entre o eletrodo inferior da amostra e a ponteira condutora que age como um eletrodo superior

móvel durante a varredura. Assim, a tensão $V_{ponteira}$ é a responsável por produzir o campo elétrico que, no material ferroelétrico, induz como resposta uma deformação piezoelétrica total, x_m , que pode ser expressa, de acordo com a Equação (2.15), por:

$$x_m = d_{mk} E_k^{dc} + d_{mk} E_k^{ac} \cos(\omega t + \varphi), \quad (3.3)$$

onde φ é uma diferença de fase entre o estímulo e a resposta do material. O primeiro termo expressa a deformação estática e o segundo, a dinâmica. Foram trocados os índices ij por m da Equação (2.15) para expressá-la na forma matricial.

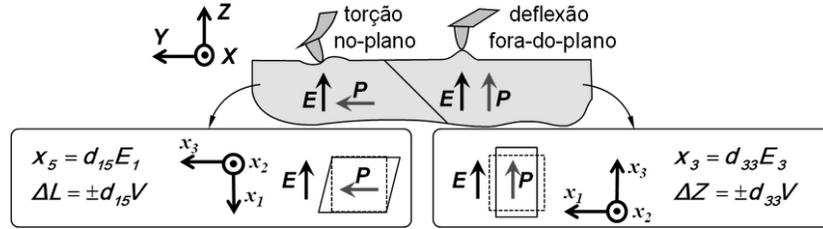
Analogamente, a resposta mecânica efetiva que a superfície do material transmite à ponteira devido à deformação piezoelétrica pode ser expressa como:

$$h_{ponteira} = h_{dc} + h_o \cos(\omega t + \varphi), \quad (3.4)$$

onde $h_{ponteira}$ é o deslocamento espacial total na ponteira. Esta quantidade é um escalar com unidade de comprimento. O h_{dc} está relacionado com o deslocamento estático provocado por V_{dc} enquanto que a parte oscilante, $h_o \cos(\omega t + \varphi)$, está relacionada com o estímulo dinâmico. Este deslocamento total é transmitido à micro-haste gerando um movimento do laser no fotodiodo que, por sua vez, fornece, então, dois tipos de sinais elétricos: um vertical ΔZ e outro lateral ΔL (ver Figura 3.5 na seção 3.2.1).

O sinal vertical ΔZ (deflexão da micro-haste) é provocado pelas deformações perpendiculares à superfície da amostra e está relacionada com o coeficiente piezoelétrico efetivo d_{33} do material. O sinal lateral ΔL (torção angular da micro-haste na direção-X ou direção-Y) é devido às deformações paralelas à superfície da amostra e está relacionada ao coeficiente piezoelétrico efetivo d_{15} do material. Assim, em PFM, a piezoresposta obtida pela deflexão é chamada de “piezoresposta fora-do-plano”. Aquela obtida pela torção é chamada de “piezoresposta no-plano”. A Figura 3.21 apresenta uma esquematização das deformações locais de um material ferroelétrico tetragonal de simetria $4mm$, onde há uma estrutura de domínios de 90° do tipo a-c como discutido na seção 2.7.

Figura 3.21 – Movimento da micro-haste gerado pelos coeficientes piezoelétricos efetivos d_{15} e d_{33} . A configuração de domínios ferroelétricos de 90° é do tipo a-c. ΔL e ΔZ são os sinais elétricos fornecidos pelo fotodiodo.



Fonte: Adaptado de FELTEN *et al.* [97].

Considerando uma tensão elétrica V aplicada na ponteira em um dado instante, o campo elétrico produzido na direção- Z (sistema de coordenadas na superfície) é expresso por:

$$E_Z = \frac{V}{e}, \quad (3.5)$$

onde e é a espessura da amostra. A Equação (3.3) pode ser escrita para cada domínio da Figura 3.21 de acordo com os seus respectivos sistemas coordenados como sendo:

$$x_3 = d_{33}E_3 \quad \rightarrow \text{piezoresposta fora-do-plano} \quad (3.6a)$$

$$x_5 = d_{15}E_1 \quad \rightarrow \text{piezoresposta no-plano} \quad (3.6b)$$

Dividindo-se as deformações induzidas na deflexão e na torção da micro-haste pela espessura da amostra e substituindo o campo elétrico, as Equações (3.6) fornecem:

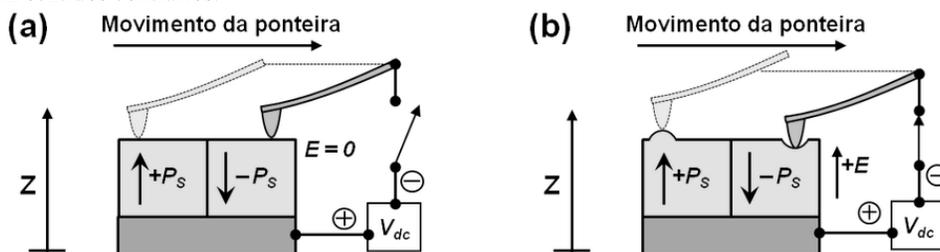
$$\Delta Z = d_{33}V \quad \rightarrow \text{piezoresposta fora-do-plano} \quad (3.7a)$$

$$\Delta L = d_{15}V \quad \rightarrow \text{piezoresposta no-plano} \quad (3.7b)$$

O fotodiodo fornece ΔZ e ΔL como sinais elétricos ao *Lock-in* que os trata eletronicamente a partir do sinal de referência de mesma frequência que o sinal de estímulo (segundo termo da Equação (3.2)). Assim, as imagens de piezorespostas são construídas pelo sistema computacional do PFM de forma semelhante à topografia como foi discutido na seção 3.2.3. A análise posterior das imagens de piezoresposta fora-do-plano e no-plano fornecem as informações a respeito dos domínios ferroelétricos como, por exemplo, a magnitude e a direção do vetor de polarização.

É importante salientar que, de fato, apenas um campo elétrico DC menor que o campo coercitivo do material seria suficiente para deformar a superfície de uma amostra ferroelétrica como apresentado na Figura 3.22, onde há dois domínios ferroelétricos de 180° c-c (seção 2.7) com as mesmas dimensões. Na Figura 3.22(a), sem campo aplicado, a superfície não se deforma e os domínios permanecem com a mesma altura. Quando a tensão elétrica V_{dc} é aplicada (Figura 3.22(b)), a superfície se deforma em função do sentido do campo elétrico. O domínio com o mesmo sentido do campo se expande ao passo que o outro, de sentido contrário, se contrai. Se nesta situação fosse utilizado um típico AFM para se detectar estas deformações em um material ferroelétrico com um coeficiente piezoelétrico $d_{33} = 100$ pm/V, por exemplo, o deslocamento da superfície seria de apenas 1 nm para 10 V_{dc} aplicado. Para um valor de deformação local tão pequena quanto este, a visualização dos domínios pela topografia de AFM seria muito difícil, pois a própria rugosidade da superfície que, geralmente, está dentro da ordem de nanômetros prejudicaria a resolução vertical do AFM (seção 3.3). Além disso, diversas fontes de ruído (mecânico, térmico, eletromagnético e eletrônico) e artefatos (seção 3.4) poderiam alterar e destruir o padrão de domínios ferroelétricos da superfície da amostra. Por este motivo, a detecção da polarização dos domínios ferroelétricos na microscopia de piezo-resposta é baseada em técnicas de *Lock-in* e na aplicação de uma tensão elétrica oscilante (2º termo da Equação (3.2)).

Figura 3.22 – Esquemática da deformação estática de um par de domínios ferroelétricos antiparalelos durante uma varredura de AFM: (a) sem campo elétrico aplicado a topografia não muda e (b) quando o campo é aplicado a altura muda localmente acompanhando o sentido do campo de modo que se expandi no mesmo sentido e se contrai em sentidos contrários.



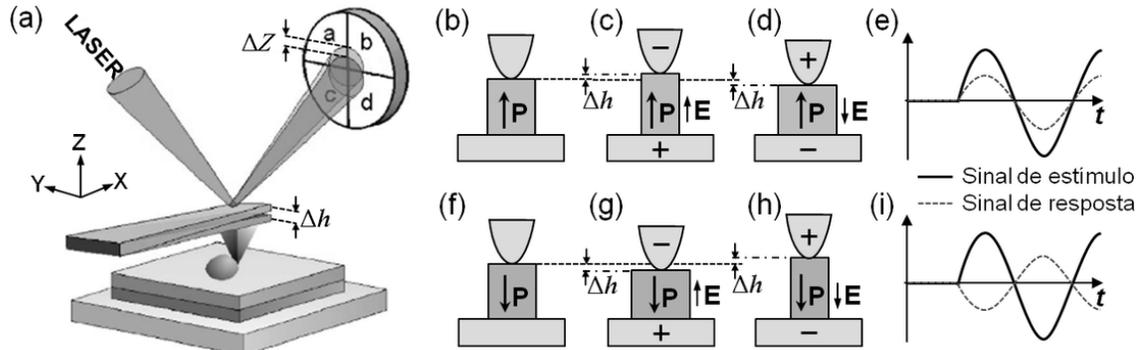
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.5.2 – Obtenção e interpretação do sinal de piezo-resposta

Em PFM, o *Lock-in* é usado para detectar as pequenas deformações da superfície induzidas por uma tensão elétrica oscilante do tipo $V_{ac} \cos(\omega t)$ fornecendo basicamente dois sinais: amplitude e fase. A amplitude das oscilações fora-do-plano está relacionada com o coeficiente piezoelétrico efetivo d_{33} do material e a fase está relacionada

com a orientação da polarização. Analogamente, as oscilações no-plano correspondem ao coeficiente piezoelétrico efetivo d_{15} . A Figura 3.23 apresenta um esquema de detecção da diferença de fase entre os sinais de estímulo e resposta no material para a piezoresposta fora-do-plano.

Figura 3.23 – Esquematização da diferença de fase entre o estímulo e a resposta: (a) sistema óptico do fotodiodo do AFM, (b), (c), (d) e (e) comportamento fase quando a polarização do material está na direção +Z, (f), (g), (h) e (i) comportamento da fase quando a polarização está na direção -Z.



Fonte: Adaptado de KHAENAMKAEW *et al.* [98], e PETER *et al.* [99].

A diferença de altura na Figura 3.23 entre antes e depois da aplicação da tensão elétrica é dada como Δh . Como discutido na seção 3.2.1, sua detecção é obtida pelo sistema óptico como o sinal elétrico ΔZ do fotodiodo (Figura 3.23(a)). Quando o material possui a polarização na direção +Z, sua deformação acompanha o mesmo sentido do estímulo, assim, não existe diferença de fase entre o estímulo e a resposta. Isto está ilustrado na Figura 3.23(b), (c) e (d). O sinal elétrico deste comportamento é observado na Figura 3.23(e).

Por outro lado, se a polarização estiver na direção -Z, sua expansão e contração serão opostas ao sinal de estímulo. Assim, a diferença de fase será de 180° como ilustrado na Figura 3.23(f), (g), (h) e (i). Obviamente, estas são as situações limites na defasagem de sinal e na direção da polarização. Qualquer outra situação intermediária na direção da polarização refletirá, conseqüentemente, em uma fase entre 0° e 180°. Deste modo, se for obtido um sinal de resposta em ΔZ como sendo:

$$V_{resp} = A \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.8)$$

e multiplicando este pelo sinal de referência do *Lock-in*:

$$V_{REF} = B \cos(\omega t), \quad (3.9)$$

onde A e B são as amplitudes de resposta e da referência, respectivamente, φ é a diferença fase entre os sinais, ω é frequência angular e t sendo o tempo, teremos duas componentes fornecidas pelo *Lock-in* como tensões elétricas amplificadas:

$$X = R \cos \varphi \quad (3.10a)$$

$$Y = R \sin \varphi \quad (3.10b)$$

e daí se tem que:

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (3.11a)$$

$$\varphi = \arctag\left(\frac{Y}{X}\right), \text{ para } 0^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ, \quad (3.11b)$$

onde R é a amplitude e φ é a diferença de fase. Analogamente, o mesmo raciocínio, pode ser aplicado para o sinal de piezoresposta no-plano.

Como foi discutido na *seção 2.4*, o acoplamento eletromecânico é linear para baixos campos elétricos, assim, os sinais de piezoresposta obtidos são proporcionais aos coeficientes piezoelétricos efetivos [100], de modo que:

$$I_{PFM} \propto d_{33\text{-efetivo}} \cdot V_{ac} \cos(\omega t) \rightarrow \text{piezoresposta fora-do-plano} \quad (3.12a)$$

$$I_{PFM} \propto d_{15\text{-efetivo}} \cdot V_{ac} \cos(\omega t) \rightarrow \text{piezoresposta no-plano}, \quad (3.12b)$$

onde I_{PFM} representa a intensidade, em volts, de qualquer um dos sinais de piezoresposta obtidos pelo *Lock-in* exceto a diferença de fase que deve ser interpretada como unidade de graus. Estas relações também mostram que o sinal de piezoresposta é proporcional a tensão elétrica aplicada. Se for considerado um determinado valor da tensão elétrica aplicada em diferentes pontos sobre a superfície da amostra durante uma varredura, as relações (3.12) podem ser expressas como uma função dos coeficientes piezoelétricos como sendo:

$$I_{PFM-FP} = f(d_{33\text{-efetivo}}) \quad (3.13a)$$

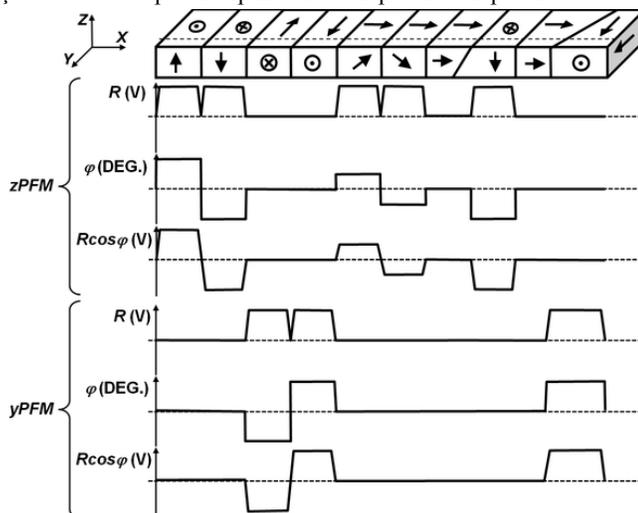
$$I_{PFM-NP} = f(d_{15\text{-efetivo}}), \quad (3.13b)$$

onde os subscritos *FP* e *NP* denotam fora-do-plano e no-plano, respectivamente.

De acordo com as Equações (2.13) da seção 2.3 e dos efeitos eletromecânicos discutidos na seção 2.4, os coeficientes piezoelétricos d_{33} e d_{15} estão relacionados com a polarização espontânea P_S . Entretanto, em um material ferroelétrico policristalino, a direção desta polarização está aleatoriamente orientada. Deste modo, a piezoresposta obtida neste caso está, na realidade, associada às projeções do vetor de polarização do material onde se tem por convenção uma referência espacial no plano da superfície da amostra com o eixo-Z, perpendicular à superfície, e os eixos X e Y, contidos no plano da superfície. Esta situação afeta tanto a intensidade I_{PFM} como a defasagem φ detectada, pois a deformação resultante do material ferroelétrico depende do ângulo relativo entre a direção do campo elétrico aplicado e a direção da polarização espontânea local no material (ver Figura 3.21). Por esse motivo, as intensidades e as diferenças de fase obtidas fornecem informação com respeito à magnitude e a direção do vetor polarização do material ferroelétrico.

Para se determinar a direção e sentido do vetor de polarização do material é necessário obter três componentes: uma fora-do-plano (zPFM) e as duas perpendiculares no-plano (yPFM e xPFM) [93]. No caso de matérias monocristalinos bastam apenas duas componentes desde que se tenham informações a respeito da direção cristalográfica da amostra. Para qualquer caso, é possível se reconstruir a estrutura de domínios ferroelétricos através das informações das três componentes de piezoresposta da superfície do material. A Figura 3.24 apresenta uma interpretação dos três sinais obtidas em medidas de PFM fora-do-plano (zPFM) e no-plano (yPFM).

Figura 3.24 – Interpretação do sinal de piezoresposta fora-do-plano e no-plano.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.5.3 – Litografia ferroelétrica e engenharia de padrões de domínios ferroelétricos

Se um material ferroelétrico for submetido a um campo elétrico que exceda seu campo coercitivo ocorre uma reorientação de seus domínios na direção do campo aplicado (*seção 2.2*). Quando este princípio é usado na microscopia de piezoresposta obtém-se uma poderosa técnica chamada de litografia ferroelétrica [101, 102].

Esta técnica basicamente consiste em aplicar uma alta tensão elétrica V_{dc} entre a ponteira condutora e o eletrodo inferior de uma amostra ferroelétrica enquanto esta ponteira realiza uma determinada trajetória sobre a superfície.

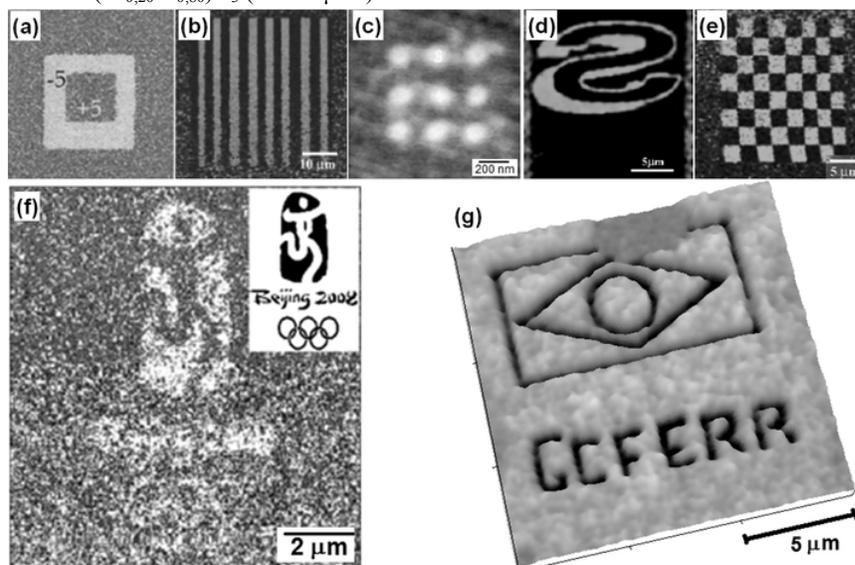
Como discutido na *seção 3.5.1*, isto corresponde ao primeiro termo da Equação (3.2) usado no processo de escrita e a montagem experimental é a mesma apresentada na Figura 3.20. Durante a escrita o vetor da polarização logo abaixo da ponteira é reorientado localmente em uma pequena região do material. A mudança do estado de polarização local é naturalmente observada pelas imagens de PFM durante do processo de leitura.

A litografia ferroelétrica pode construir diversos padrões de domínios na faixa de nanoescala e estes padrões são determinados pela trajetória da ponteira sobre a superfície bem como a orientação do campo elétrico aplicado. Na literatura, geralmente, é polarizado um quadrado com uma tensão elétrica e um outro menor em seu interior é polarizado com a tensão invertida [103, 104, 105]. Outros padrões como faixas [106], pontos [107], curvas [101] polarizadas ou estruturas mais complexas [108] são também empregados. A Figura 3.25 apresenta alguns exemplos de padrões visualizados por PFM, inclusive uma imagem de piezoresposta fora-do-plano após a gravação da bandeira do Brasil e da sigla GCFERR, onde foi aplicando $+25V_{dc}$ sobre um material nanoestruturado de $Pb(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O_3$.

A geração de padrões de domínios pela técnica de litografia ferroelétrica é chamada de engenharia de padrão de domínios ferroelétricos [109, 110]. Isto permite investigar algumas características do material como, por exemplo, determinar se ele é ferroelétrico ou não, estudar a nucleação de domínios, cinética de crescimento da polarização, movimento da parede de domínios ferroelétricos, estabilidade de polarização e mecanismos de chaveamento [103, 111, 112, 113], dentre outros.

Se os domínios reorientados são estáveis e pequenos o suficiente, esta técnica pode ser empregada no estudo de materiais ferroelétricos para aplicações em memórias ferroelétricas não-voláteis (NV-FeRAM) [114, 115, 116].

Figura 3.25 – Imagens de litografia ferroelétrica aplicada na engenharia de padrões de domínios ferroelétricos visualizadas por PFM: (a) quadrados inscritos, (b) faixas, (c) pontos, (d) curvas, (e) padrões mais complexos, (f) logotipo da olimpíada de Beijing de 2008 com a imagem original em detalhe na parte superior direita e (g) gravação da bandeira do Brasil e da sigla GCFERR (Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas) sobre um material nanoestruturado de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$).



Fonte: Resultados adaptados de (a) YOON *et al.* [105], (b) KALININ *et al.* [106], (c) VOLK *et al.* [107], (d) LI *et al.* [101], (e) BONNELL *et al.* [108], (f) ZHONG *et al.* [110] e (g) obtido pelo próprio autor.

3.5.4 – Medidas locais de piezo-histerese por PFM

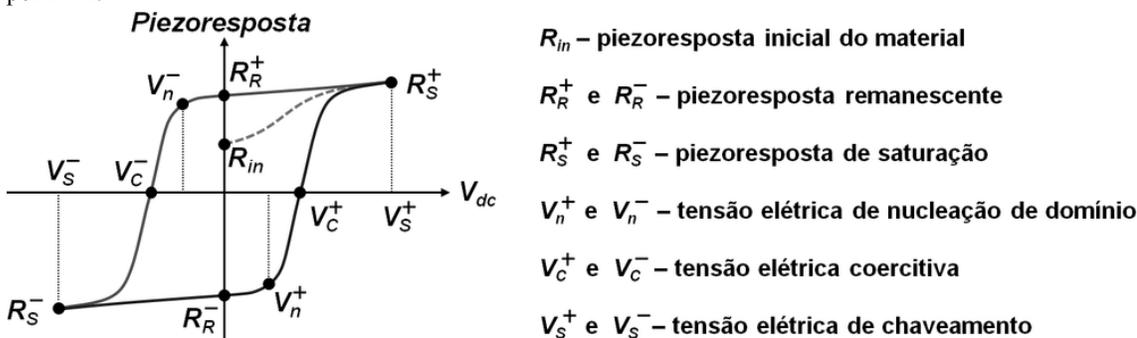
Uma das caracterizações mais importantes de um material ferroelétrico em nanoescala é o ciclo de histerese piezoelétrica chamado neste trabalho de piezo-histerese. Semelhante à histerese ferroelétrica em macroescala (ver Figura 2.4 da seção 2.2), a piezo-histerese é uma forma eficiente de se determinar a ferroeletricidade de um material bem como caracterizar suas propriedades locais ferroelétricas e piezoelétricas. Isto é possível uma vez que o tensor piezoelétrico d_{ij} está intrinsecamente relacionado com o vetor de polarização espontânea P_{S_k} de acordo com as Equações (2.13) (seção 2.3).

A piezo-histerese pode determinar parâmetros locais do material tais como o coeficiente piezoelétrico efetivo d_{33} remanescente (d_{33}^+ e d_{33}^-), as tensões elétricas coercitivas (V_C^+ e V_C^-), de chaveamento (V_S^+ e V_S^-) e de nucleação de domínios (V_n^+ e V_n^-), as piezorespostas remanescente (R_R^+ e R_R^-) e de saturação (R_S^+ e R_S^-) [100, 117]. A Figura 3.26 apresenta os parâmetros característicos de um material ferroelétrico em um ciclo de piezo-histerese. A partir desses, outros parâmetros podem ser alcançados [117]:

- Impressão ferroelétrica presente em piezo-histereses assimétricas: $Im = (V_c^+ - V_c^-)/2$;
- Resposta remanescente do chaveamento: $R_{chav} = R_R^+ - R_R^-$;
- Resposta do chaveamento máximo: $R_{max} = R_S^+ - R_S^-$.

Informações qualitativas também podem ser obtidas a respeito da evolução da polarização do domínio (reversibilidade da orientação) sob a ponteira em função do campo elétrico aplicado bem como o estado de relaxação deste domínio após a tensão ser retirada.

Figura 3.26 – Parâmetros característicos de um material ferroelétrico obtidos de uma medida de piezo-histerese por PFM.



Fonte: Adaptado de KALININ *et al.* [117].

As medidas de piezo-histerese são realizadas através do controle das tensões elétricas de escrita e leitura descritas pela Equação (3.2) na seção 3.5.1:

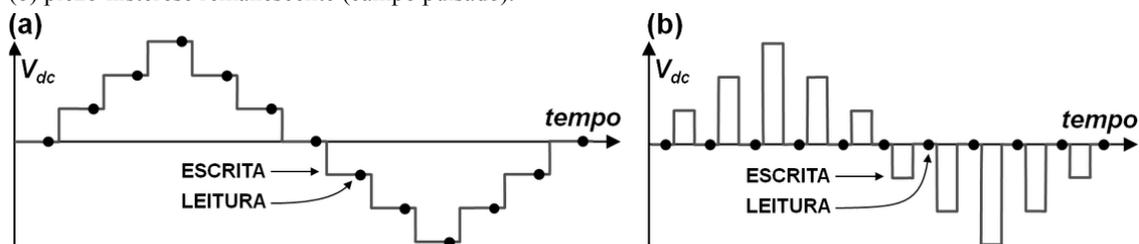
$$V_{ponteira} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t).$$

O ciclo é obtido variando a tensão V_{dc} inicialmente de zero até uma tensão $+V$ superior à tensão coercitiva positiva (V_c^+) através de incrementos sucessivos de ΔV quanto é, então, decrementada até atingir um valor de tensão $-V$ inferior à tensão coercitiva negativa (V_c^-). Em seguida, V_{dc} é incrementado até atingir zero novamente. Para cada valor de V_{dc} aplicado o sinal de piezoresposta é medido. Estas medidas podem ser realizadas de duas formas diferentes dependendo de como as tensões de escrita e leitura são empregadas [118]:

1) **Piezo-histerese em campo elétrico contínuo:** as tensões de escrita e leitura são usadas simultaneamente (Figura 3.27(a)) de modo que a piezoresposta é medida na presença do campo elétrico produzido por V_{dc} .

2) **Piezo-histerese remanescente:** as tensões de escrita e leitura são usadas alternadamente (Figura 3.27(b)) e a piezoresposta é medida através de pulsos de V_{dc} quando o campo elétrico é desligado. A piezoresposta, neste caso, corresponde à polarização remanescente do material. Assim, as características sobre a retenção ferroelétrica e a relaxação dos domínios podem ser obtidas sem a influência da tensão contínua.

Figura 3.27 – Esquematização das medidas de piezo-histerese: (a) piezo-histerese em campo elétrico contínuo e (b) piezo-histerese remanescente (campo pulsado).

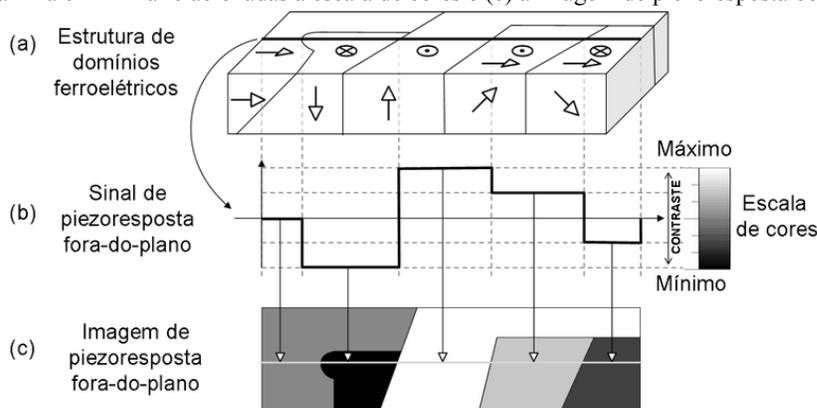


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.5.5 – Contraste do sinal de piezoresposta na detecção de domínios ferroelétricos

Para se observar a polarização local na estrutura de domínios ferroelétricos por PFM, um dos requisitos fundamentais é ter o contraste na imagem de piezoresposta. O termo contraste deve ser entendido como a diferença entre os valores máximo e mínimo do sinal de piezoresposta obtido durante uma varredura completa. De modo semelhante à imagem topográfica (seção 3.2.3), este contraste está associado a uma escala de cores para a construção das imagens de piezoresposta. A Figura 3.28(a) apresenta uma estrutura de domínios ferroelétricos de 90° a-c e 180° c-c (seção 2.7) bem como uma parede de domínios de 90° perpendicular à superfície. O perfil do sinal de piezoresposta fora-do-plano na Figura 3.28(b) define o contraste que é relacionado à escala de cores para a representação da imagem de piezoresposta na Figura 3.28(c).

Figura 3.28 – Esquematisação do contraste da imagem de piezoresposta fora-do-plano: (a) estrutura de domínios ferroelétricos, (b) perfil do sinal de piezoresposta da linha sólida na estrutura de domínios identificando as intensidades máxima e mínima relacionadas à escala de cores e (c) a imagem de piezoresposta obtida.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Entretanto, apenas o contraste não basta para afirmar que as imagens de piezoresposta obtidas sejam de um material ferroelétrico, pois as Equações (2.2) e (2.3) mostram que, de acordo com a classe cristalina do material, pode-se ter um sinal de piezoresposta pelo 2º termo das equações sem o material possuir a característica fundamental dos ferroelétricos de reter e reorientar a sua polarização. Desta forma, há algumas situações que inviabilizam a interpretação corretas dos dados:

- O sinal de piezoresposta é obtido, mas o material não é ferroelétrico, sendo apenas piezoelétrico;
- O material é ferroelétrico, mas não existe contraste do sinal de piezoresposta, pois a varredura está sobre uma região de único tipo de domínio.

Em ambos os casos a solução é bastante simples. Verifica-se a retenção da polarização e a sua reversibilidade através de medidas de piezo-histerese (*seção 3.5.4*) ou por meio do chaveamento de regiões pela aplicação de altas tensões DC usando o processo de litografia ferroelétrica (*seção 3.5.3*).

3.5.6 – Artefatos em PFM

Sendo o PFM uma técnica oriunda da modificação de um típico AFM, todos os artefatos descritos na *seção 3.4* podem afetar as imagens de PFM, sobretudo se os parâmetros

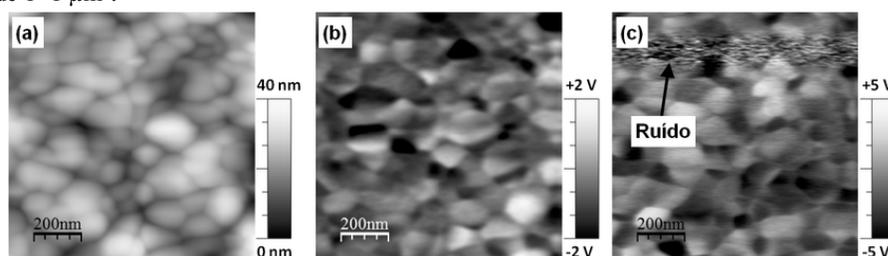
de varredura e de detecção como a tensão elétrica de leitura, por exemplo, não estiverem otimizados.

Entretanto, há artefatos que não aparecem na topografia, mas surgem somente na imagem de PFM. A Figura 3.29(a) apresenta a topografia de uma área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ sem artefatos como também a imagem de piezoresposta fora-do-plano na Figura 3.29(b). Porém, a imagem de piezoresposta no-plano na Figura 3.29(c) possui ruído.

Este tipo de ruído é frequentemente mais presente nas medidas de piezoresposta no-plano, pois está relacionado com um deslizamento lateral da ponteira sobre a superfície durante a varredura. Isto tem origem na falta de atrito que algumas vezes ocorre devido a alguma camada contaminante presente na superfície. Assim, quando a superfície do material se deforma sob a ação de um campo elétrico oscilante, a ponteira não consegue acompanhar o movimento de vibração lateral gerando ruídos.

Como foi discutido na *seção 3.5.2*, a orientação dos domínios ferroelétricos é aleatória no material policristalino. Deste modo, o vetor de polarização está projetado nas três direções ortogonais gerando também um movimento de vibração vertical. Neste caso, a ponteira é menos favorável ao ruído por deslizamento, pois, na direção vertical, a ponteira está sempre pressionada contra a superfície durante as medidas de PFM permanecendo, então, presa entre a superfície e a sua micro-haste.

Figura 3.29 – Artefato por deslizamento da ponteira sobre a superfície de uma amostra nanoestruturada: (a) topografia, (b) piezoresposta fora-do-plano sem artefato e (c) piezoresposta no-plano com artefato de ruído. Varredura de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4 – Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais empregadas no desenvolvimento deste trabalho. Os procedimentos de preparação das amostras ferroelétricas sob as formas de corpos cerâmicos e nanoestruturados serão descritos desde os pós precursores até as amostras finais usadas durante as medidas. Os sistemas de microscopias de força atômica usados e as modificações realizadas para usá-los como microscópio de piezoresposta serão também abordados bem como os procedimentos nas medidas de piezoresposta em altas temperaturas.

4.1 – Preparação das amostras cerâmicas

Neste trabalho foram produzidas cerâmicas ferroelétricas tetragonais puras de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ denominada por PZT 40/60 e de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ denominada de PLT 21. Ambas possuem estrutura perovskita de simetria $4mm$. No processo de preparação destas amostras foi empregado o método convencional de mistura de óxidos. Os pós dos óxidos precursores de alta pureza foram tratados termicamente como apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Precursores óxidos, procedência, pureza e condições de tratamento térmico usados na preparação das amostras.

Precursor	Fabricante	Pureza	Tratamento térmico
PbO	Aldrich	99.9%	650°C/3h
ZrO ₂	TAM	Alta pureza	650°C/3h
TiO ₂	Aldrich	99.9%	1100°C/3h
La ₂ O ₃	Aldrich	99.9%	650°C/3h

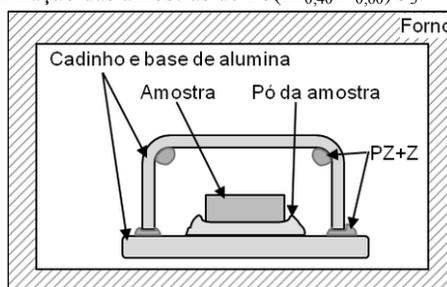
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.1 – Corpos cerâmicos de PZT 40/60

Os óxidos precursores de PbO, ZrO₂ e TiO₂ foram previamente pesados de acordo com a fórmula estequiométrica de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$. Posteriormente, foram misturados em um recipiente cilíndrico de polietileno contendo água destilada e esferas de zircônia (10 mm de diâmetro). Este recipiente, após devidamente fechado, permaneceu por 2 horas a 200 rpm em um moinho rotatório. A mistura final foi secada em uma estufa a 80°C e

peneirada manualmente para desagregação do pó. A calcinação foi feita a 850°C por 3,5 h. Em seguida, uma nova moagem manual foi feita em almofariz e peneirada em tela de 60 *mesh*. O pó foi então prensado uniaxialmente a 4 ton./2 min. e depois prensado isostaticamente a 25 ton./5 min. Por fim, a amostra foi sinterizada a 1200°C por 3,5 horas em atmosfera rica em PbO por meio de um cadinho e uma base, ambos de alumina, vedados com uma mistura de PbZrO₃ com 10% de ZrO₂ (PZ+Z) [119]. Entre a amostra e a base de alumina foi colocada uma camada do próprio pó calcinado de PZT 40/60 para evitar uma possível contaminação da amostra pela alumina quando estivessem em alta temperatura. A Figura 4.1 apresenta a montagem para a sinterização das amostras de PZT 40/60.

Figura 4.1 – Montagem para sinterização das amostras de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$.



Fonte: Adaptado de LENTE [119].

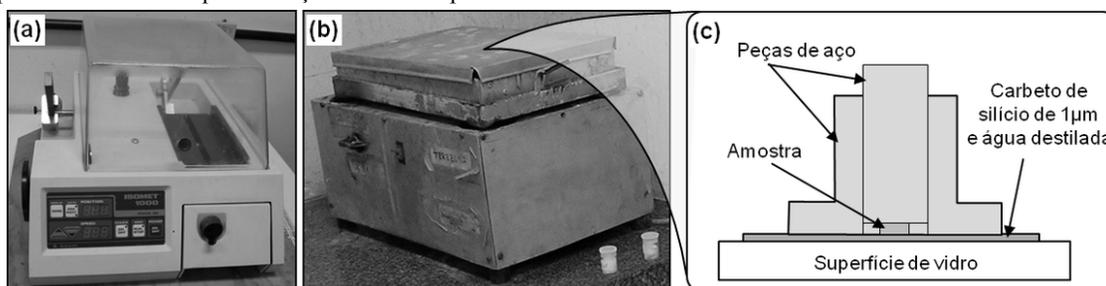
4.1.2 – Corpos cerâmicos de PLT 21

Os óxidos precursores de PbO, La₂O₃ e TiO₂ foram previamente pesados de acordo com a fórmula estequiométrica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ e misturados por 3 horas a 200 rpm no moinho rotatório utilizando um recipiente de polietileno com água destilada e esferas de zircônia. A secagem foi realizada por 24 horas a uma temperatura de 120°C. A calcinação foi feita a 850°C por 3,5 horas. Em seguida, foram repetidas as etapas de moagem e secagem. O pó foi desagregado manualmente em um almofariz e peneira com tela de 120 *mesh*. Após as prensagens uniaxial e isostática, os corpos cerâmicos densificados foram obtidos por tratamento termicamente em forno convencional sob atmosfera de PbO e O₂ de acordo com a referência [47]. O procedimento e a montagem da amostra para sinterização foram semelhantes às descritas na *seção 4.1.1* na preparação do PZT.

4.1.3 – Preparação das amostras cerâmicas para medidas em PFM

As amostras cerâmicas foram cortadas na máquina de corte de disco Isomet TM 1000 da Buehler e receberam um polimento inicial para que suas faces opostas tornassem-se paralelas. Para isto, as amostras foram coladas em um suporte de aço e polidas em uma solução aquosa de carbeto de silício de 1 μm sobre uma superfície plana de vidro. Este procedimento evita inclinações íngremes na superfície da amostra que podem causar artefatos ou mesmo a impossibilidade de realizar as medidas de PFM devido aos limites de varredura do *scanner* na direção-Z que são de algumas poucas unidades de micrômetro (*seção 3.2.1*). A Figura 4.2 apresenta os equipamentos e a montagem usada neste procedimento de preparação. A Tabela 4.2 apresenta as dimensões finais atingidas após este procedimento.

Figura 4.2 – Máquinas de (a) corte e (b) polimento com a (c) esquematização da montagem usada para o polimento inicial de paralelização das faces opostas das amostras cerâmicas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 4.2 – Dimensões após o processo de corte e polimento de paralelização.

Amostra	Dimensões (mm^2)	Espessura (mm)
PZT 40/60	$2,2 \times 1,9$	0,68
PLT 21	$0,8 \times 1,1$	0,60

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em seguida, um polimento óptico foi realizado nas amostras usando uma poletriz modelo Aropol-2V da Arotec e pastas de diamante com diferentes granulometrias. Nesta etapa, um problema crítico foi a geração de riscos na superfície das amostras.

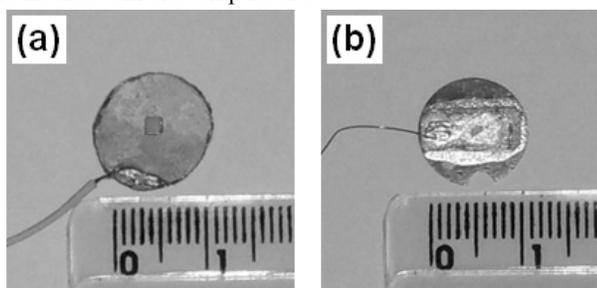
Nas medidas de piezoresposta em nanoescala os riscos podem gerar artefatos e dificultar a interpretação e a determinação da estrutura de domínios ferroelétricos e dos contornos de grãos. Estes riscos também aumentam a área de contato entre a superfície e a

ponteira o que pode comprometer a resolução das imagens (*seção 3.3*) e aumentar a convolução entre a ponteira e a superfície (*seção 3.4.1*).

A formação de riscos é uma relação complexa entre o tamanho das partículas da pasta de diamante, resistência do material cerâmico a riscos, força aplicada no polimento óptico e a superfície de polimento, dentre outros fatores. Por este motivo, a parte final do polimento óptico foi realizada manualmente sobre uma superfície macia. As pastas de diamante foram usadas na ordem de 5 μm , 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm até a superfície da amostra apresentar riscos de baixa profundidade que foram verificados por imagens topográficas de AFM.

As amostras, então, receberam um tratamento térmico a 650°C por 30 minutos para retirar qualquer tensão mecânica residual dos processos de polimento. Esta temperatura é superior à temperatura de Curie das cerâmicas de PZT 40/60 e PLT 21. Por fim, as amostras foram fixadas sobre seus porta-amostras metálicos usando tinta prata de cura ambiente. A Figura 4.3 apresenta as amostras prontas para medidas de PFM. Nesta montagem, a tinta prata age como eletrodo inferior.

Figura 4.3 – Amostras cerâmicas preparadas para medidas de PFM: (a) PZT 40/60 para medidas em temperatura ambiente e (b) PLT 21 para medidas em alta temperatura.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2 – Preparação das amostras nanoestruturadas

Para este trabalho foram produzidas nanoestruturas ferroelétricas tetragonais puras de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ denominada por PZT 40/60 e $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ denominada de PZT 20/80. Ambas possuem estrutura perovskita de simetria $4mm$. No processo de preparação, foram empregados dois métodos: método físico por *RF-Sputtering* para o PZT 40/60 e o método químico por precursores óxidos para o PZT 20/80, sendo este último desenvolvido pelo Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas – GCFerr. A seguir serão apresentadas a preparação dos substratos e as duas técnicas de deposição.

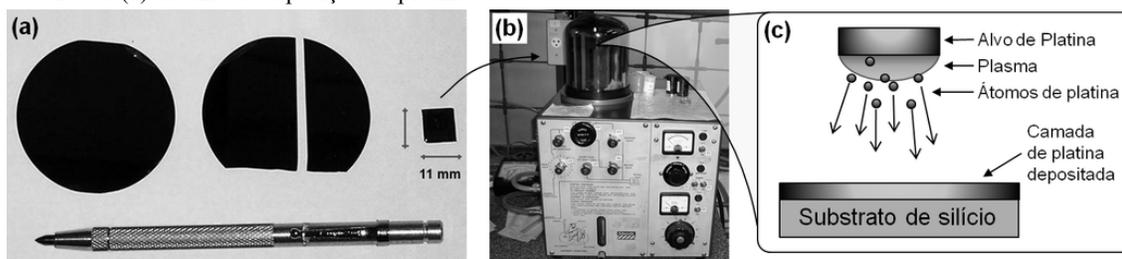
4.2.1 – Corte, limpeza e preparação dos substratos de silício

Foram usados *wafers* circulares de silício de orientação <100> com cerca de 5 cm de diâmetro e 2 mm de espessura produzidos pela Nova Electronic Materials Inc. Estes *wafers* foram cortados nas dimensões de $11 \times 11 \text{ mm}^2$ usando uma caneta de corte com ponta de diamante e uma régua-guia para a obtenção dos substratos. A Figura 4.4(a) ilustra a sequência de corte até o tamanho usado nas amostras nanoestruturadas. Os substratos, então, foram limpos para evitar contaminações e melhorar a aderência do material sobre sua superfície segundo o procedimento a seguir [46]:

- 1) Aquecimento em solução de água deionizada + detergente por 20 min./80°C;
- 2) Enxágue com água deionizada;
- 3) Limpeza por ultra-som (água deionizada/10 min.);
- 4) Enxágue em álcool isopropílico;
- 5) Armazenamento em *becker* tampado com álcool isopropílico.

Ao final deste procedimento cada substrato, após sua retirada do *becker* de armazenamento, foi secado em chapa-quente a cerca de 300°C para ser depositado em sua superfície uma camada de platina através de *DC-Sputtering* (Figura 4.4(b)). Esta deposição, ilustrada na Figura 4.4(c), resulta no eletrodo inferior das amostras nanoestruturadas para as medidas de piezoresposta como foi descrito na *seção 3.5.1*.

Figura 4.4 – Ilustração da sequência de preparação dos substratos: (a) corte do *wafers* de silício e a caneta de corte com ponta de diamante, (b) *DC-Sputtering* usado para deposição do eletrodo de platina sobre a superfície do substrato e (c) detalhe da deposição de platina.

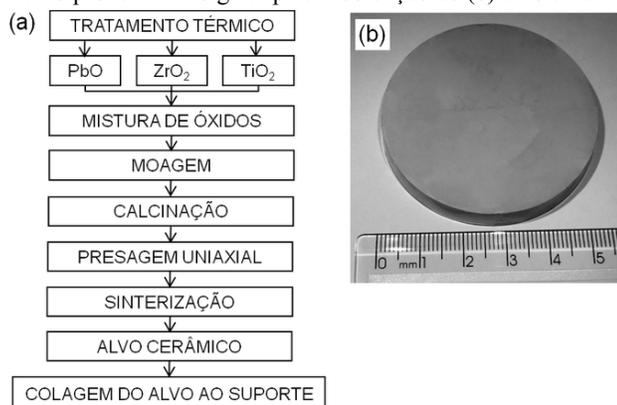


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.2 – Nanoestruturas de PZT 40/60 preparadas por *RF-Sputtering*

Inicialmente foi preparado um alvo cerâmico de PZT 40/60 puro utilizando os óxidos precursores PbO, ZrO₂ e TiO₂ apresentados na Tabela 4.1. O processo de fabricação do alvo foi semelhante ao usado na preparação das amostras de PZT 40/60 descrito na seção 4.1.1. A Figura 4.5 apresenta o fluxograma do procedimento geral para a obtenção do alvo cerâmico de PZT 40/60 puro com cerca de 5 cm de diâmetro.

Figura 4.5 – (a) Fluxograma do procedimento geral para a obtenção do (b) alvo cerâmico de PZT 40/60 puro.



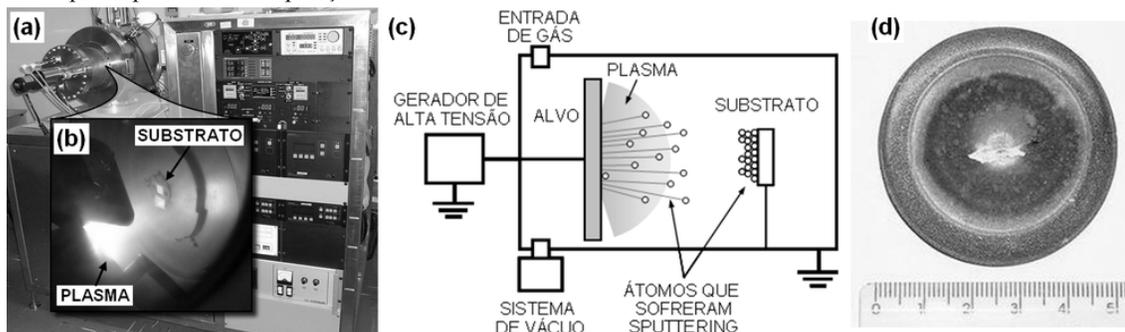
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após a preparação do alvo e dos substratos de Si/Pt (seção 4.2.1), foi realizado o processo de deposição utilizado um *RF-Magnetron Sputtering* modelo Hummer XII da Anatech Ltd. com frequência de 13,56 MHz. As condições de deposição foram de 70 minutos com potência de 80 W em atmosfera pura de argônio. A Figura 4.6 apresenta o equipamento de *RF-Sputtering* utilizado, ilustra o processo de deposição e o estado do alvo após diversas deposições.

O processo de *RF-Sputtering* baseia-se na transferência dos átomos do alvo para a superfície do substrato de Si/Pt através do bombardeamento do alvo por íons energéticos formados no plasma do argônio produzidos pela radio frequência. Quando a superfície do alvo é bombardeada por uma partícula eletricamente carregada, tem-se a emissão de íons e elétrons desta superfície. O processo ocorre como resultado da transferência de momento entre os íons incidentes e os átomos do material bombardeado [120]. Os átomos ejetados percorrem o espaço entre o alvo e o substrato colidindo contra o substrato e aderindo fortemente em sua superfície. Isto forma uma camada de átomos constituintes do PZT na

razão estequiométrica de $Zr/Ti = 40/60$ para as condições de deposição anteriormente citadas. Porém, até este momento ainda não existe a formação da fase ferroelétrica de PZT 40/60.

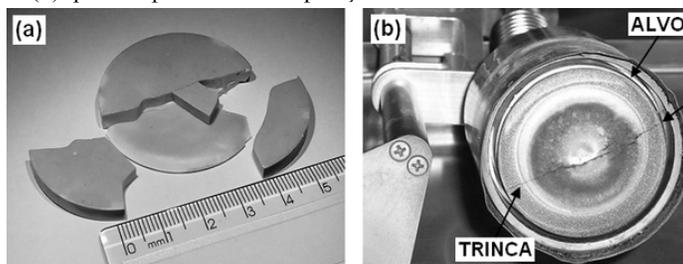
Figura 4.6 – Deposição de nanoestruturas por *RF-Sputtering*: (a) equipamento de deposição, (b) detalhe do plasma envolvendo a superfície do alvo, (c) esquematização do processo de *RF-Sputtering* e (d) alvo de PZT 40/60 puro após diversas deposições.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Durante a preparação do alvo ou de sua utilização, a quebra da cerâmica foi um problema que algumas vezes ocorria. A Figura 4.7(a) apresenta um alvo quebrado durante a sua densificação. Isto foi provocado pelas fortes tensões mecânicas não-homogêneas no volume de seu corpo cerâmico. A Figura 4.7(b) apresenta um alvo trincado após algumas deposições que posteriormente se quebrou. Isto ocorreu devido à diferença de temperatura entre a parte frontal do alvo, onde é gerado o plasma, e o suporte metálico, a parte de trás do alvo, onde fica um sistema de resfriamento para manter a temperatura constante a um nível aceitável pelo equipamento durante o processo de *sputtering*. Deste modo, durante este processo o alvo sofre uma diferença de dilatação entre suas faces opostas provocando trincas e a posterior quebra. Uma solução parcial para aumentar a vida útil do alvo cerâmico foi reduzir a espessura do suporte de 5 mm para 2 mm e aumentar o resfriamento do sistema.

Figura 4.7 – Exemplos de alvos de PZT 40/60 puro que quebraram durante uma das etapas de preparação: (a) quebra na sinterização e (b) quebra após diversas deposições.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

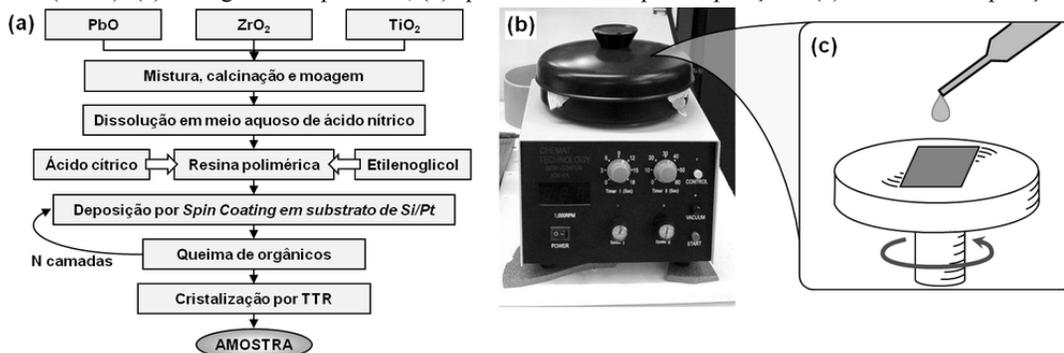
Uma vez o material depositado, a última etapa para a obtenção das amostras nanoestruturadas foi a cristalização pelo método do tratamento térmico rápido - TTR (*Rapid Thermal Annealing* - RTA) para a formação de fase estrutural ferroelétrica. No TTR usou-se um forno de lâmpadas com elevada taxa de aquecimento ($\sim 80^\circ\text{C}/\text{segundo}$). Deste modo, foi possível atingir a temperatura final de cristalização em alguns segundos. Suas vantagens são: evitar a formação de fases intermediárias durante o processo de cristalização e a redução do tempo de patamar necessário para a formação completa da fase desejada [46]. A condição previamente estabelecida de cristalização foi de $700^\circ\text{C}/10$ min.

4.2.3 – Nanoestruturas de PZT 20/80 preparadas pelo método de precursores óxidos

As nanoestruturas de PZT 20/80 foram preparadas pelo método químico dos precursores óxidos (MPO) [121, 122, 123]. A ideia geral deste método é distribuir ao longo de uma cadeia polimérica os íons dos elementos que formam o material de PZT e, em seguida, depositá-los nos substratos de Si/Pt para a formação das nanoestruturas ferroelétricas desse polímero através do processo de cristalização por TTR. A Figura 4.8(a) apresenta um fluxograma esquematizando o processo de deposição por MPO.

Basicamente, o MPO consiste em preparar a mistura dos óxidos de PbO , ZiO_2 e TiO_2 (ver Tabela 4.1) na razão estequiométrica de $\text{Zi/Ti} = 20/80$ pelo método convencional até as etapas de calcinação e moagem como descritos na *seção 4.1.1*. O pó calcinado foi, então, dissolvido em meio aquoso de ácido nítrico para formar uma solução de íons. Em seguida, foi adicionado ácido cítrico e depois etilenoglicol para a obtenção da resina polimérica [124, 125]. Esta resina foi, então, depositada sobre um substrato de Si/Pt (*seção 4.2.1*) por gotejamento e centrifugação em alta velocidade utilizando um *Spin Coater* da Chemat Technology modelo KW-4A (Figura 4.8(b)). Em seguida, foi realizado um tratamento térmico a $300^\circ\text{C}/10$ min. para queimar o material orgânico do polímero deixando apenas os íons de PZT. Este processo de deposição e queima foi repetido algumas vezes até se atingir a espessura desejada. A última etapa foi a cristalização por TTR a $700^\circ\text{C}/10$ min. para obter o material nanoestruturada na fase desejada de PZT 20/80. Nas referências [46] e [126] pode-se obter todo o processo de deposição por MPO mais detalhado.

Figura 4.8 – Esquemática do preparo da amostra nanoestruturada de PZT 20/80 pelo método dos precursores óxidos (MPO): (a) fluxograma do processo, (b) *Spin coater* usado para deposição e (c) detalhes da deposição.



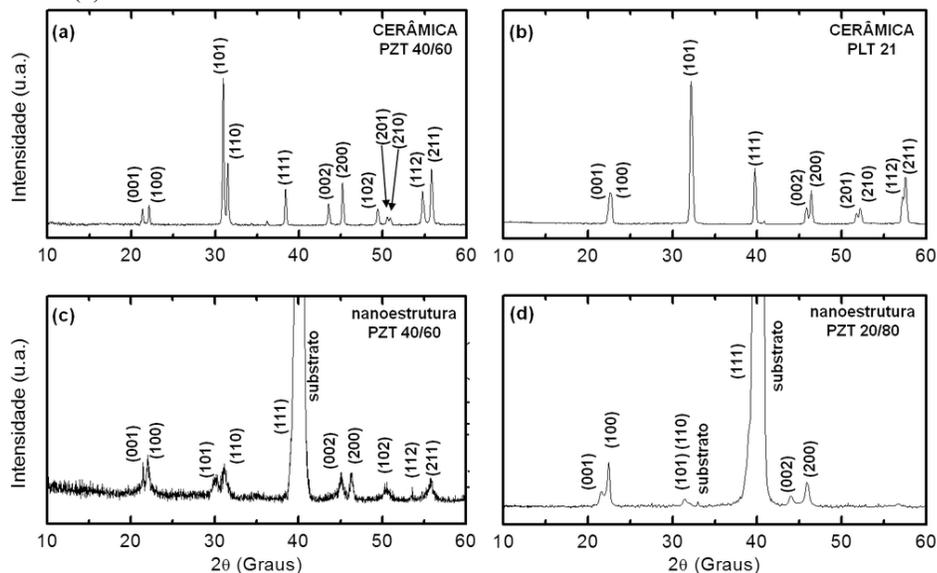
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3 – Caracterizações gerais das amostras cerâmicas e nanoestruturadas preparadas

Para a verificação da estequiometria das amostras foi utilizado o EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*) da Shimadzu modelo 800HS. As fases estruturais foram determinadas utilizando um difratômetro de raios-X da Rigaku modelo RU-200B em colaboração com o Instituto de Física da USP em São Carlos/SP (IFSC). A Figura 4.9 apresenta os difratogramas.

A espessura das amostras nanoestruturadas foi estimada por perfilometria usando o rugosímetro Mitutoyo 178-896D e o tamanho de grão foi obtido pelo microscópio de força atômica da Shimadzu modelo SPM-9600. A Tabela 4.3 apresenta estes dados.

Figura 4.9 – Difratogramas das amostras cerâmicas de (a) PZT 40/60 e (b) PLT 21, amostras nanoestruturadas de (c) PZT 40/60 e (d) PZT 20/80.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 4.3 – Espessura estimada e faixa de tamanho de grão das amostras nanoestruturadas

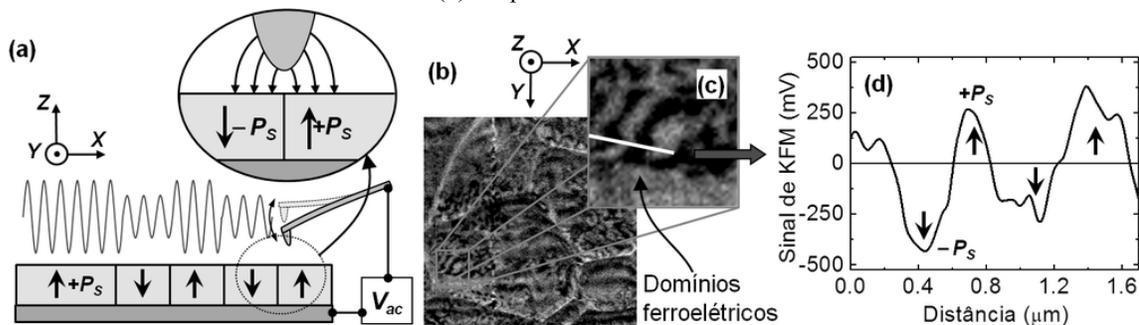
Amostra nanoestruturada	Espessura	Tamanho de grão
PZT 40/60	225 nm	110 – 180 nm
PZT 20/80	500 nm	80 – 120 nm

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4 – Das técnicas de microscopia de força aos microscópios de piezoresposta usados

No início dos trabalhos desta tese, para a observação das estruturas de domínios ferroelétricos através de técnicas derivadas de um AFM (ver Tabela 3.1), a primeira técnica empregada foi a microscopia de varredura de potencial elétrico (*Scanning Surface Probe Microscopy* – SSPM) também chamado de *Kelvin Force Microscopy* – KFM. Esta técnica é uma variação do modo não-contato de um AFM (seção 3.2.2). O KFM mede o potencial elétrico da superfície da amostra pela aplicação de uma tensão alternada através de uma sonda condutora onde se detecta a força atuante entre a superfície da amostra e a ponteira [127]. As imagens são construídas basicamente através da variação dessa força devido à interação entre o campo elétrico da ponteira e a polaridade dos domínios ferroelétricos na superfície da amostra. Apesar desta técnica possibilitar a observação dos domínios, não ofereceu uma resolução satisfatória, pois a força de interação não é local, mas abrange uma região da superfície maior que o diâmetro da ponteira. A Figura 4.10 apresenta uma esquematização e uma medida de KFM dos domínios ferroelétricos em uma amostra cerâmica de PLT 21. Dada as características desta técnica, as imagens obtidas fornecem informações apenas da projeção vertical (direção-Z) do vetor de polarização dos domínios.

Figura 4.10 – Medida de KFM: (a) esquematização básica do KFM com detalhes da região de interação entre a ponteira e a superfície da amostra, (b) imagem de potencial elétrico da cerâmica de PLT 21 com (c) detalhes de uma estrutura de domínios ferroelétricos e (d) um perfil do sinal de KFM destes domínios.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Deste modo, para melhorar a resolução foram realizados também experimentos com a ponteira no modo de contato aplicando uma tensão elétrica DC para observar as variações de altura na topografia da amostra promovidas pelas deformações piezoelétricas dos domínios ferroelétricos como apresentado na Figura 3.22. Entretanto, como foi discutido na *seção 3.5.1*, a deformação piezoelétrica neste tipo de experimento é extremamente pequena e da mesma ordem dos ruídos do sistema impossibilitando, assim, a observação dos domínios ferroelétricos. Porém, sabe-se que para a detecção de pequenos sinais de resposta excluindo os sinais de ruído pode-se empregar técnicas de *Lock-in* associadas ao AFM. Isto é conhecido como microscopia de piezoresposta (*seção 3.5*).

Nas medidas de piezoresposta realizadas no presente trabalho foram utilizados dois sistemas de AFM implementados para PFM com montagens semelhantes ao esquema apresentado na Figura 3.20. Tais sistemas são descritos a seguir:

1) AFM-Veeco modelo NanoScope IIIa, *Lock-in* amplificador da *Stanford Research Systems* modelo SR830, gerador de função Yokogawa modelo FG120 e amplificador Krohn-Hite modelo 7602. Estes equipamentos apresentados na Figura 4.11 foram usados nas medidas de PFM realizadas em colaboração com o grupo de pesquisas coordenado pelo Prof. Dr. Kholkin da Universidade de Aveiro em Portugal. Neste sistema foram realizadas em temperatura ambiente as medidas de piezoresposta, litografia ferroelétrica e piezo-histerese nas amostras cerâmicas de PZT 40/60 e nas nanoestruturas de PZT 40/60 e PZT 20/80 para o estudo da estrutura de domínios ferroelétricos e da reorientação da polarização dos materiais.

Figura 4.11 – Sistema do AFM-Veeco usado como Microscópio de Piezoresposta em Portugal.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

2) AFM-Shimadzu modelo SPM 9600 com *Lock-in* e gerador de sinal senoidal internos, câmara ambiental com sistema de vácuo, um módulo de resfriamento de até -80°C , um módulo de aquecimento de até $+300^{\circ}\text{C}$ acoplado a um controlador de temperatura Shimaden FP21 da Shimadzu modelo SHCU-2 [128] e um *Lock-in* amplificador da *Stanford Research Systems* modelo SR510. Estes equipamentos apresentados na Figura 4.12 foram usados no grupo GCFerr chefiado pelo prof. Dr. Eiras da Universidade de São Carlos no Brasil. Neste sistema foram realizadas medidas de piezoresposta e litografia ferroelétrica em temperatura ambiente na amostra nanoestruturada de PZT 20/80 e as medidas de piezoresposta em alta temperatura na amostra cerâmica de PLT 21 para a investigação da transição de fase ferroelétrica em nanoescala.

Figura 4.12 – Sistema do AFM-Shimadzu modificado para Microscópio de Piezoresposta no Brasil.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O AFM-Veeco em Portugal já se encontrava implementado para as medidas de piezoresposta. Entretanto, o AFM-Shimadzu no Brasil foi implementado com o objetivo de adicionar esta técnica de microscopia de força ao seu equipamento. Tal tarefa ofereceu muitos obstáculos, pois, durante a realização desta tese, não se tinha conhecimento de nenhum grupo de pesquisas no país utilizando PFM que pudesse colaborar neste sentido. Além disso, o sistema original do AFM-Shimadzu não possuía nenhum meio (dispositivo ou *software*) para usar os sinais elétricos de estímulo e de resposta necessários nas medidas de piezoresposta (ver *seções 3.5.1 e 3.5.2*). Assim, foi realizado:

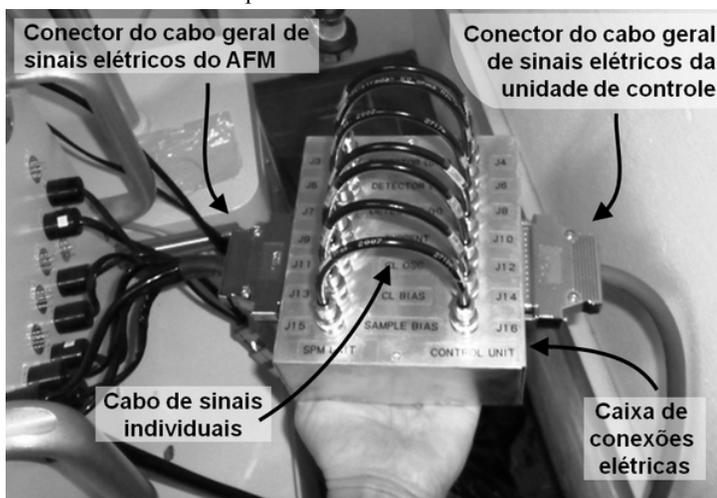
- Alteração do *software* de controle do AFM com a adição de um módulo de medida de PFM feito pela Shimadzu como colaboração no desenvolvimento desta técnica para seu sistema;

- Análise dos circuitos eletrônicos do AFM disponibilizados pela Shimadzu;
- Análise das vias de acesso aos sinais elétricos de entrada e saída do AFM;
- Construção de uma caixa de conexões elétricas para acessar os canais de entrada e saída de sinais elétricos do AFM;
- Medidas de piezoresposta comparativas entre os dois sistemas de PFM usados.

4.5 – Implementação do AFM no Brasil para medidas de piezoresposta

Para se usar o AFM-Shimadzu como um PFM, a caixa de conexões elétrica construída foi inicialmente usada em conjunto com o *Lock-in* externo da RS510. Isto permitiu uma maior flexibilidade na obtenção, no tratamento e na análise simultânea dos sinais de piezoresposta fora-do-plano e no-plano através dos *Lock-in's* interno e externo. A Figura 4.13 apresenta a foto da caixa de conexões com os canais de entrada e saída de sinais elétricos do AFM.

Figura 4.13 – Caixa de conexões construída para acessar os sinais elétricos do AFM-Shimadzu.

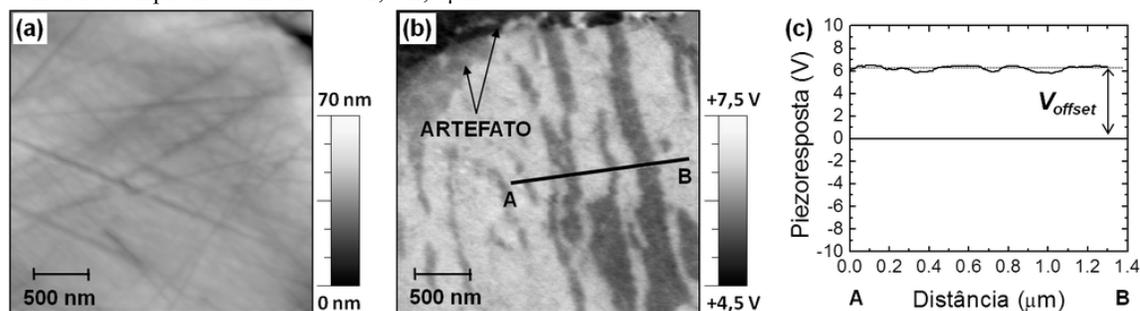


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Inicialmente, as medidas de piezoresposta realizadas no AFM-Shimadzu de acordo com a esquematização da Figura 3.20 apresentavam uma tensão elétrica DC adicionada ao sinal de piezoresposta obtido. Esta tensão denominada de tensão de *offset*, V_{offset} , possuía um valor que variava em torno de 6,25V. Isto causou o surgimento de artefatos nas imagens de piezoresposta e impossibilitou a interpretação das estruturas de domínios ferroelétricos quando comparados com os padrões de domínios apresentados na literatura em

amostras cerâmicas tradicionalmente estudadas como o BaTiO_3 e o PZT 40/60, por exemplo. A Figura 4.14 apresenta uma medida de piezoresposta fora-do-plano de uma amostra cerâmica de PZT 40/60 com o V_{offset} . A Figura 4.14(b) apresenta uma mudança brusca de contraste na imagem de piezoresposta em uma região de mesma polarização como indicado pelas setas constituindo, então, um tipo de artefato. Apesar dos riscos provenientes do polimento óptico (seção 4.1.3) observados na topografia (Figura 4.14(a)), a natureza deste artefato tem caráter eletrônico, pois a Figura 4.14(c) demonstra que o sinal de piezoresposta está completamente deslocado para a faixa positiva de tensão elétrica em que o *Lock-in* trabalha.

Figura 4.14 – Exemplo do sinal de piezoresposta fora-do-plano em uma amostra cerâmica de PZT 40/60 com a tensão de *offset*: (a) topografia, (b) piezoresposta fora-do-plano e (c) perfil da linha A-B com $V_{\text{offset}} \sim 6,22\text{V}_{\text{dc}}$. A varredura compreende uma área de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$.



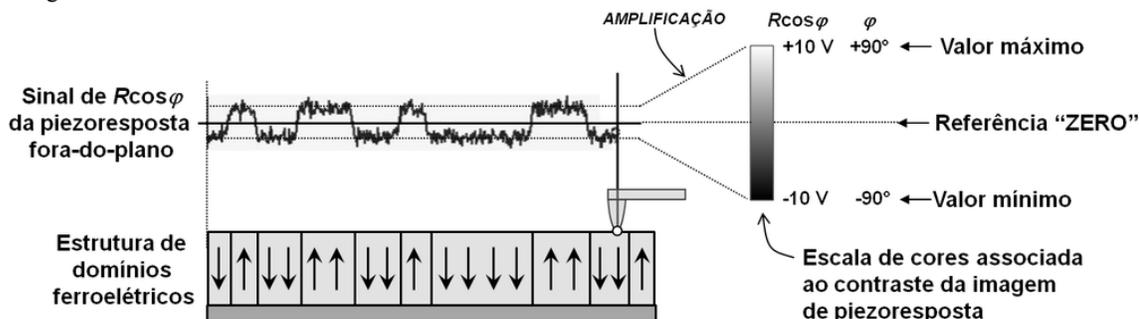
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os *Lock-in's* usados possuem uma tensão elétrica de saída entre -10V e $+10\text{V}$ [127, 129]. Esta faixa corresponde à máxima amplificação dos pequenos sinais detectados na deformação piezoelétrica do material. Por este motivo, os valores dos sinais de piezoresposta obtidos estão na unidade de Volts como apresentado na Figura 4.14(c). Deste modo, o ganho de amplificação usado deve atender a três condições com respeito ao sinal de piezoresposta:

- Não deve exceder a faixa de saída do *Lock-in*;
- Ter um contraste suficiente para distinguir as polarizações opostas;
- Ser basicamente simétrico a uma referência conhecida e fixa nas polarizações opostas.

A Figura 4.15 apresenta uma esquematização de como o PFM deve fornecer corretamente os sinais de piezoresposta e diferença de fase.

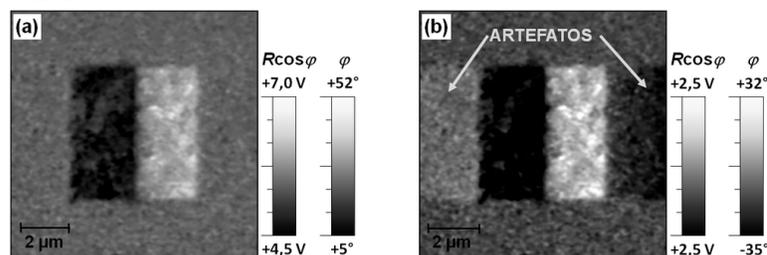
Figura 4.15 – Esquemática do sinal de piezoresposta obtido corretamente com a escala de cores associada a imagem construída.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para eliminar os artefatos causados pela tensão V_{offset} e corrigir as medidas de piezoresposta nas condições citadas acima, foram utilizadas as ferramentas de processamento de imagens presentes no *software* do sistema de AFM-Shimadzu. Entretanto, surgiram também alguns artefatos de processamento (seção 3.4.4) não elucidando as medidas. A Figura 4.16 apresenta uma medida de piezoresposta fora-do-plano em uma amostra nanoestruturada de PZT 20/80 e o resultado de um processamento de imagem. As escalas em cada imagem representam dois sinais obtidos do *Lock-in*: piezoresposta e diferença de fase. As áreas escura e clara na Figura 4.16(a) correspondem às polarizações nas direções $-Z$ e $+Z$, respectivamente. Os valores das escalas na Figura 4.16(a) demonstram um deslocamento dos sinais como consequência da ausência de uma referência “ZERO”. Neste tipo de experimento a diferença de fase deve exibir um valor próximo de 180° entre o máximo e o mínimo da escala, pois isto corresponde à reorientação máxima da polarização entre as duas áreas: clara e escura. A Figura 4.16(b) apresenta escalas com valores praticamente simétricas a um referência “ZERO” após um processamento de imagem. Contudo, os artefatos de processamento indicam erroneamente que existem duas outras áreas polarizadas.

Figura 4.16 – Processamento na imagem de piezoresposta fora-do-plano após o processo de litografia ferroelétrica em uma amostra nanoestruturada de PZT 20/80: (a) imagem obtida e (b) imagem processada com artefatos de processamento.



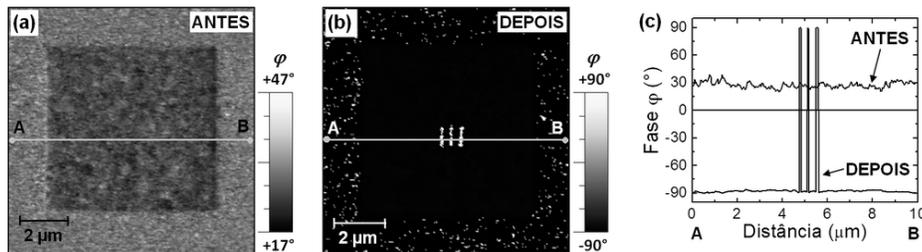
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com as medidas e processamentos realizados, o sinal de piezoresposta obtido permanecia restrito a uma pequena região positiva da faixa de tensão elétrica do *Lock-in* causado pelo V_{offset} (ver Figura 4.14(c)). Nesta situação, há três grandes problemas:

- Redução na resolução dos sinais de piezoresposta detectados;
- Redução da magnitude do vetor de polarização detectado;
- Deslocamento da diferença de fase φ entre os sinais de estímulo e resposta impossibilitando a interpretação das estruturas de domínios ferroelétricos.

Para se determinar as possíveis causas deste desvio no sinal foram analisados alguns dos circuitos do sistema eletrônico do AFM-Shimadzu. De um modo geral, um sistema eletrônico que envolve aquisição, tratamento e digitalização de sinais elétricos necessita de uma referência “ZERO” que, geralmente, é chamada de “Terra” ou GND (*ground*). Os diagramas dos circuitos eletrônicos do AFM-Shimadzu mostraram que seu sistema possuía quatro tipos de referências denominados por ele como: GND, AGND, DGND e FG. Devido às leis de patente internacional, alguns circuitos não foram fornecidos como, por exemplo, do *Lock-in* e do gerador senoidal, ambos dispositivos internos do equipamento. Isto impossibilitou uma análise completa do sistema e, possivelmente, uma implementação mais rápida do AFM bem como comprometeu a total elucidação das causas do problema. Contudo, após diversos testes, observou-se que o valor de V_{offset} reduzia-se a cerca de 200 mV quando as quatro referências permaneciam conectadas em comum com a parte metálica da caixa de conexões (carcaça). Este valor não interferiu nos sinais de piezoresposta obtidos em Volts. A Figura 4.17 apresenta imagens comparativas entre antes e depois da alteração no sistema. Na Figura 4.17(a) há dois quadrados inscritos com polarizações opostas gravadas por litografia ferroelétrica. Nesta imagem, o valor da fase é positivo e está deslocado do “ZERO”. Entretanto, a Figura 4.17(b) apresenta três linhas gravadas com polarização oposta à polarização do quadrado. Neste caso, a correção da referência “Terra” permitiu obter uma medida da fase com uma faixa correta de 180° de diferença e simétrica compatível com a reorientação máxima da polarização dos domínios ferroelétricos.

Figura 4.17 – Sinal da fase φ nas medidas de piezoresposta fora-do-plano em uma amostra nanoestruturada de PZT 20/80: (a) antes da correção das referências no AFM-Shimadzu, (b) depois da correção e (c) os perfis comparativos das linhas A-B.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

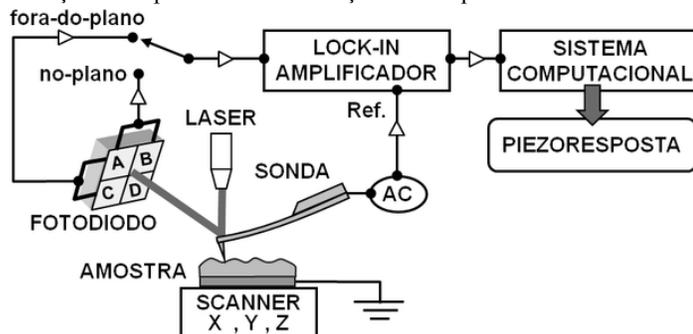
4.6 – Procedimentos experimentais em PFM

4.6.1 – Frequência de sinal elétrico AC para PFM

A determinação das frequências usadas nas medidas de PFM pode ser realizada por dois métodos. O primeiro é posicionar a ponteira sobre alguns pontos da amostra e fazer uma varredura em frequência procurando através do *Lock-in* a frequência que produz maior sinal de piezoresposta. O outro é realizar esta busca de frequência durante uma varredura sobre uma área da superfície da amostra observando a qualidade da imagem de PFM com o mínimo de ruído, sem artefatos e atingindo o máximo de intensidade de piezoresposta sem ultrapassar a faixa de amplificação máxima do *Lock-in* (seção 4.5).

Neste trabalho, foi empregado o segundo método para as medidas de piezoresposta fora-do-plano e no-plano nas amostras cerâmicas e nanoestruturadas. Para isso, foi aplicada uma tensão elétrica senoidal de $3 V_{\text{pico}}$ durante as varreduras. A Figura 4.18 apresenta a esquematização do experimento e na Tabela 4.4 são apresentadas as frequências empregadas nas medidas de piezoresposta em ambos os sistemas de PFM usados.

Figura 4.18 – Esquematização do experimento de obtenção das frequências usadas no PFM.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 4.4 – Frequências usadas nas medidas de piezorespostas.

Sistema	Fora-do-plano	No-plano
AFM-Veeco	50 kHz	5 kHz
AFM-Shimadzu	47,90 kHz	31 kHz

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

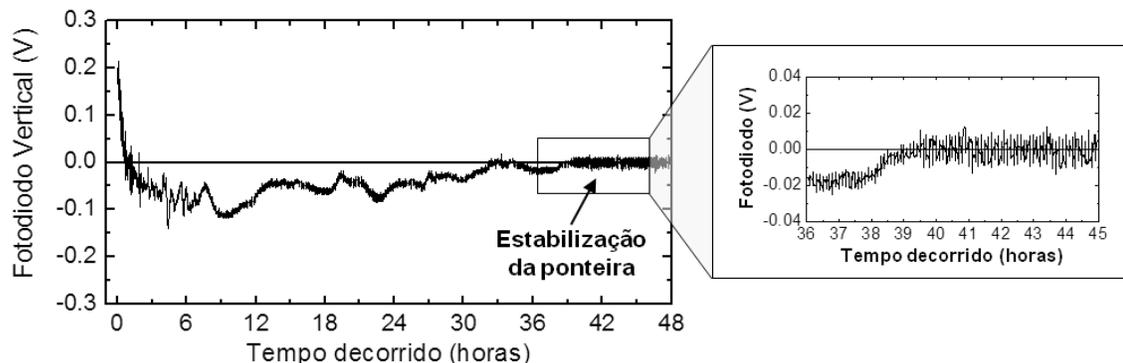
4.6.2 – Termalização

Em medida de microscopia em nanoescala como o PFM um ponto crítico que pode afetar a qualidade das imagens obtidas e, por sua vez, comprometer a interpretação dos resultados, é o efeito térmico sobre a sonda e a amostra.

Quando o laser do sistema óptico do AFM incide sobre a extremidade da sonda, a micro-haste sofre uma dilatação por aquecimento. Por outro lado, a amostra que, em geral, é constituída de algumas camadas de diferentes materiais também sofre uma dilatação térmica como foi discutido na *seção 3.4.3*.

Deste modo, foi realizado no AFM-Shimadzu um estudo da termalização de sondas PPP-NCHR da Nanosensor com 10 nm de raio de curvatura para se determinar o tempo necessário em que a micro-haste atinge sua estabilidade térmica. Para isso, foi desenvolvido um *software* (APÊNDICE A) para monitorar e registrar os sinais elétricos vertical e horizontal do fotodiodo (*seção 3.2.1*). O intervalo entre cada registro foi de 20 segundos e o tempo total do experimento foi de 120 horas (5 dias) na condição da sonda em estado livre, onde não há varredura e sem contato com a superfície da amostra. A Figura 4.19 apresenta o comportamento da micro-haste através do fotodiodo vertical em função do tempo nas primeiras 48 horas. É possível observar no detalhe que a estabilização da ponteira foi alcançada após 40 horas e além deste tempo observa-se uma sutil variação em torno de zero. Este comportamento foi reproduzível em diversos testes semelhantes.

Figura 4.19 – Termalização das primeiras 48 horas da sonda em estado livre no AFM-Shimadzu através do monitoramento do sinal do fotodiodo vertical em função do tempo, onde se observa a estabilidade térmica da micro-haste após 40 horas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Este procedimento garante a minimização dos efeitos que podem gerar artefatos nas imagens durante as medidas de PFM como, por exemplo, a deformação das imagens durante a varredura e, assim, a modificação do padrão de domínios ferroelétricos que se deseja analisar.

4.6.3 – PFM nas três direções

Para a reconstrução da estrutura de domínios ferroelétricos foi usado o AFM-Veeco e uma amostra cerâmica de PZT 40/60 de simetria tetragonal $4mm$ de domínios com ângulos de 90° e 180° .

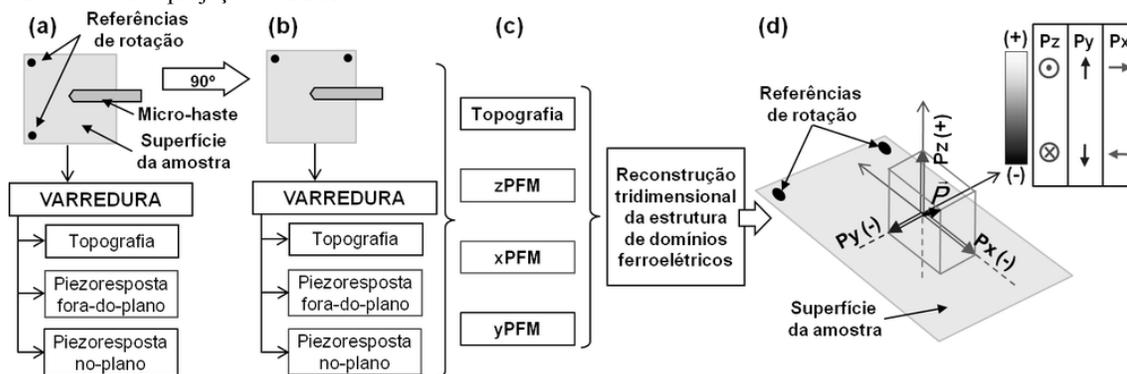
Medidas de PFM foram realizadas em busca de uma região com uma estrutura de domínios desejada que não apresentasse artefatos e, assim, não comprometesse a observação e análise desta estrutura. Em seguida, foram obtidas as imagens de piezoresposta nas direções X, Y e Z de acordo com o procedimento esquematizado na Figura 4.20.

Inicialmente, foram realizadas as medidas de piezoresposta fora-do-plano e no-plano (Figura 4.20(a)). Em seguida, a amostra foi girada em 90° e reposicionada na mesma região com o auxílio do microscópio óptico acoplado ao próprio AFM-Veeco e de características morfológicas da superfície da amostra como riscos ou poros, por exemplo. Então, novamente foram obtidas as duas medidas de PFM (Figura 4.20(b)). As primeiras imagens correspondem as projeções zPFM e yPFM do vetor de polarização enquanto que as duas últimas são as projeções zPFM e xPFM (seção 3.5.2). As duas medidas de piezoresposta fora-do-plano (zPFM) antes (Figura 4.20(a)) e depois (Figura 4.20(b)) da rotação devem ser

idênticas bem como as respectivas topografias. Por outro lado, as duas medidas de PFM no-plano (xPFM e yPFM) geralmente são diferentes, pois se trata de duas projeções ortogonais e distintas do vetor de polarização. Cada uma das três imagens de PFM foi associada a um eixo ortogonal (Figura 4.20(c)) de modo que as intensidades claras da escala de cores determinam o sentido positivo dos eixos e as escuras indicam o sentido negativo.

Deste modo, os padrões de contraste claro-escuro foram usados para se determinar o sentido do vetor de polarização em cada ponto das imagens de piezoresposta (Figura 4.20(d)) e assim construir um modelo tridimensional dos domínios ferroelétricos.

Figura 4.20 – Esquemática da reconstrução tridimensional da estrutura de domínios ferroelétricos por PFM: (a) medidas de PFM em uma determinada área da amostra, (b) rotação de 90° e medidas de PFM na mesma área, (c) associação das medidas em cada direção e (d) vetor de polarização em um ponto da superfície construído através das três projeção de PFM.



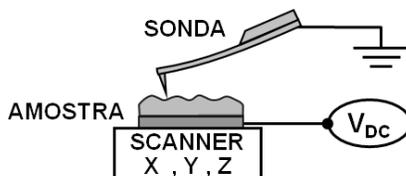
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.6.4 – Reorientação da polarização do material por litografia ferroelétrica

Para o estudo da polarização dos materiais ferroelétricos policristalinos neste trabalho, foram usadas as cerâmicas de PZT 40/60 bem como as amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80. A técnica empregada foi a litografia ferroelétrica (seção 3.5.3) em ambos os PFM's usados (seção 4.4). Para isso, foram aplicadas tensões elétricas DC superiores as tensões elétricas coercitivas de cada amostra utilizando uma fonte de tensão externa Keithley 220. A tensão foi aplicada entre o eletrodo inferior da amostra e a ponteira durante uma determinada varredura ou trajetória da ponteira sobre a superfície. A Figura 4.21 apresenta uma esquematização do experimento. A reorientação da polarização foi determinada pelo sentido do campo elétrico de acordo com o sinal (positivo ou negativo) da tensão elétrica DC aplicada.

Através desta técnica foram realizadas polarizações para a escrita e construção de padrões de domínios como quadrados, linhas e formas geométricas variadas. Em seguida, foram realizadas as medidas de piezoresposta fora-do-plano e no-plano em varreduras mais amplas para se obter as imagens da polarização resultante.

Figura 4.21 – Esquemática do experimento da polarização das amostras ferroelétricas por litografia ferroelétrica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.6.5 – Medidas locais de piezo-histerese

As medidas locais por piezo-histerese foram realizadas nas cerâmicas de PZT 40/60 e nas amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80 através do sistema de AFM-Veeco. Para isso, foram utilizados o *Lock-in* SR830, o gerador de função Yakogawa modelo FG 120 e o amplificador Krohn-Hite modelo 7602 para fornecer as tensões elétricas DC e AC que correspondem às tensões de escrita e leitura no ciclo de histerese por PFM.

Inicialmente, foram obtidas imagens de piezoresposta fora-do-plano para se determinar quais pontos da superfície da cerâmica ou quais grãos das amostras nanoestruturadas seriam medidos.

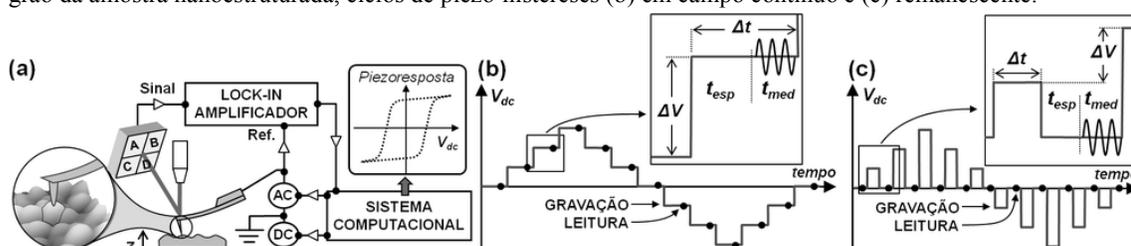
Os ciclos de piezo-histerese foram realizadas posicionando a ponteira no centro da superfície selecionada como apresentada na Figura 4.22(a). Então, a tensão DC foi gradualmente modificada em passos de ΔV entre as tensões de chaveamento positiva e negativa de cada amostra. Os dados foram retirados do *Lock-in* para cada valor de DC aplicado. Estes ciclos de piezo-histerese foram realizados de duas formas diferentes:

1) **Piezo-histerese em campo elétrico contínuo:** as tensões DC e AC foram aplicadas simultaneamente como apresentado na Figura 4.22(b). Cada valor de V_{dc} permaneceu durante um intervalo de tempo total $\Delta t = t_{esp} + t_{med}$. A piezoresposta foi medida durante um tempo t_{med} após um intervalo de espera t_{esp} . Ambos os tempos tiveram duração de 1 segundo.

2) **Piezo-histerese remanescente:** o ciclo foi obtido através de pulsos de V_{dc} com durações de Δt como apresentado na Figura 4.22(c). Após cada pulso, um tempo de espera t_{esp} é usado para a relaxação do domínio. Em seguida, a piezoresposta foi medida durante um intervalo t_{med} enquanto V_{dc} estava desativado. Todos os tempos tiveram 1 segundo de duração.

Em ambos os procedimentos foram obtidos gráficos da piezoresposta local fora-do-plano em função das tensões elétricas V_{dc} de modo semelhante à histerese ferroelétrica em medidas macroscópicas. Estas medidas foram realizadas com tensões elétricas suficientes para gerar altos campos elétricos capazes de reorientar e chavear localmente a polarização até atingir a saturação máxima.

Figura 4.22 – Esquematisação da medidas de piezo-histerese: (a) posicionamento da ponteira sobre o centro um grão da amostra nanoestruturada, ciclos de piezo-histereses (b) em campo contínuo e (c) remanescente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.6.6 – Chaveamento local por litografia ferroelétrica em PFM

Para investigar os efeitos locais da reorientação da polarização em materiais nanoestruturados no processo de piezo-histerese foi usada técnicas de litografia ferroelétrica por PFM. O sistema usado foi o AFM-Veeco e a técnica empregada neste trabalho foi a aplicação pontual de uma tensão elétrica através de pulsos com um intervalo de 1 segundo de duração no centro de um grão de uma amostra nanoestruturada de PZT 40/60. O tamanho lateral dos grãos desta amostra foi caracterizado previamente entre 110 nm e 180 nm como apresentado na seção 4.3. O objetivo foi observar o crescimento da polarização no grão durante um ciclo de piezo-histerese sendo que, neste caso, o intervalo entre cada pulso foi o tempo de uma varredura de PFM, em torno de 20 minutos.

O procedimento baseia-se em aplicar um pulso de tensão V_{dc} no centro do grão e, em seguida, obter a imagem de piezoresposta fora-do-plano de todo o grão. Estas duas etapas foram realizadas repetidamente com passos 2,25V no intervalo de $-14V \leq V_{dc} \leq +14V$

até um ciclo completo ser formado. Neste contexto, as medidas apresentaram o comportamento da polarização frente a piezo-histerese remanescente.

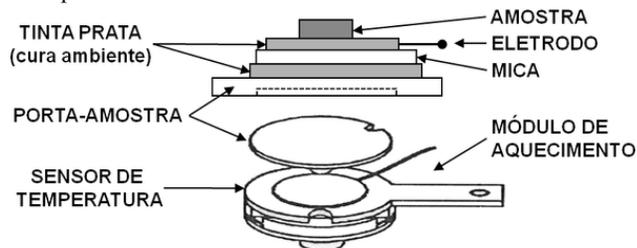
Neste experimento, a maior dificuldade enfrentada foi permanecer na mesma região de varredura do grão compreendida em torno de 300 nm, pois efeitos de deformação irregular do *scanner* (seção 3.4.5) provocados pelas mudanças de área de varredura e variações térmicas do sistema causaram a perda da localização do grão e, conseqüentemente, a perda de todo o experimento.

4.6.7 – Medidas de PFM com alta temperatura

Neste trabalho, foi investigado em nanoescala o padrão de domínios ferroelétricos em função das mudanças de temperatura. Para isto, foi usado o sistema de AFM-Shimadzu com a sua câmara ambiental e o seu módulo de aquecimento. Uma amostra cerâmica de PLT 21 foi usada neste experimento por ter sua transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em torno de $T_C = 125^\circ\text{C}$, portanto dentro da faixa de temperatura atingida pelo módulo de aquecimento que é de até 300°C [128].

A cerâmica de PLT 21 (polida com qualidade ótica) foi fixada sobre o porta-amostras próprio do módulo de aquecimento através de tinta prata de cura ambiente como apresentado na Figura 4.23. Por sua vez, este porta-amostras foi fixado no módulo de aquecimento através de pasta térmica.

Figura 4.23 – Esquema de montagem da amostra cerâmica de PLT 21 preparada para medidas de PFM em alta temperatura e do módulo de aquecimento.

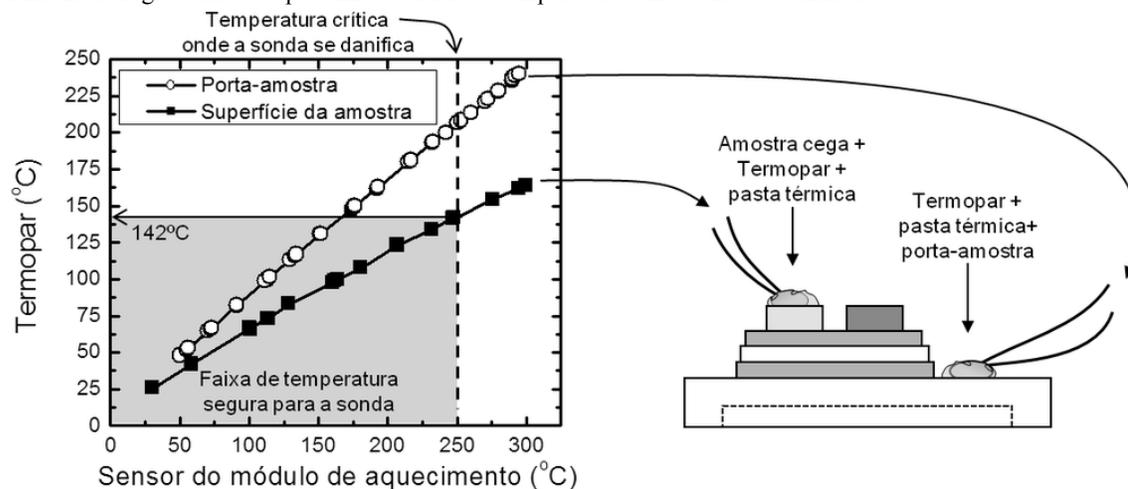


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nos primeiros testes onde se atingiu 170°C indicado pelo sensor de temperatura do módulo de aquecimento não foi observada nenhuma mudança nos padrões de domínios. Isto significou que a superfície da amostra não atingiu a temperatura de transição apesar do sistema indicar que foi ultrapassada T_C . Outra hipótese foi que o módulo de aquecimento poderia estar danificado.

Por estes motivos, foram realizadas, em vácuo, duas séries de medidas de calibração através de um termômetro digital Fluke 51 II com um termopar do tipo cobre-constantan. Na primeira, o termopar foi colocado diretamente sobre o porta-amostra e na segunda, sobre a superfície de uma amostra “cega” com a mesma espessura que a cerâmica de PLT 21. Isso permitiu determinar a temperatura aproximada que a superfície da amostra alcançava. A Figura 4.24 apresenta o gráfico de calibração entre as temperaturas do sensor do módulo de aquecimento e a temperatura do termopar nas duas posições. A temperatura no porta-amotras indica que o módulo de aquecimento está funcionando apesar da defasagem entre as temperaturas. Contudo, a superfície da amostra atinge somente a temperatura em torno de 142°C quando o sensor indica 250°C. Esta temperatura é crítica para a sonda, pois além deste limite a sonda se danifica impossibilitando seu uso posterior necessitando substituí-la. Deste modo, as temperaturas indicadas deste ponto em diante no texto serão aquelas atingidas pela superfície da amostra medidas pelo termopar e não mais as indicadas pelo sensor do sistema de aquecimento.

Figura 4.24 – Gráfico de calibração entre o sensor de temperatura do módulo de aquecimento e o termopar de cobre-constantan colocado no porta-amostra e em uma amostra “cega” nas mesmas condições que a amostra de PLT 21. A região em destaque cinza é a faixa de temperatura sem a sonda se danificar.

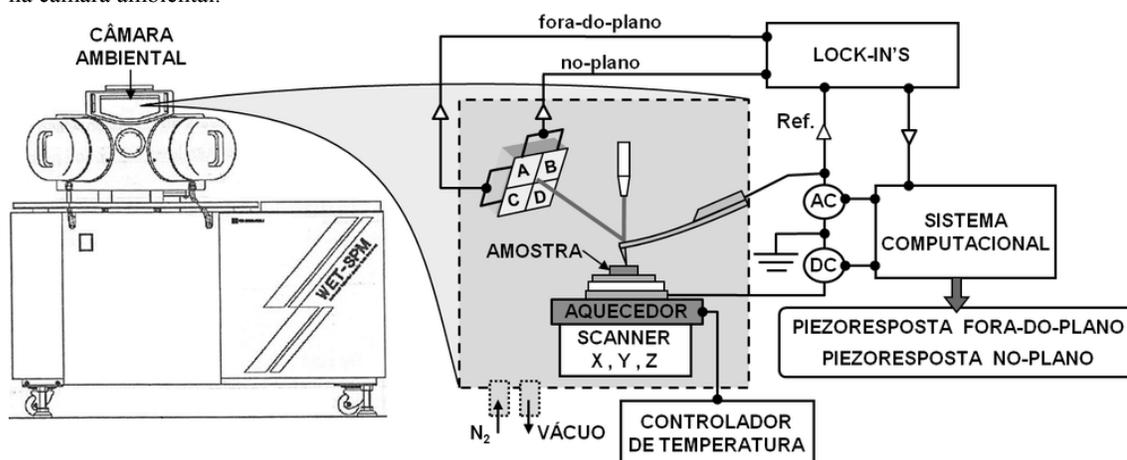


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A diferença de 108°C entre a temperatura do módulo de aquecimento e a temperatura atingida pela superfície da amostra cega pode ser atribuída à dissipação térmica ocorrida no porta-amostra e pela condutividade térmicas da mica (entre o módulo de aquecimento e o eletrodo inferior na amostra) de aproximadamente 9,4 vezes menor que o aço inox do porta-amostras.

Após a calibração, o sistema retornou a sua configuração inicial como apresentado na Figura 4.25. Assim, a câmara ambiental foi fechada e submetida ao vácuo máximo onde permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, foi injetado gás N_2 e depois realizado outro processo de vácuo por mais 1 hora. Neste momento, com o sistema de vácuo desligado, foram realizadas as medidas de piezoresposta em temperatura ambiente que estava em torno de $37^\circ C$ na amostra. Então a amostra foi aquecida nas temperaturas de $100^\circ C$ e $142^\circ C$. Em cada uma destas temperaturas foi esperada a estabilização térmica e realizado as medidas de PFM para acompanhar a evolução do padrão de domínio durante o aquecimento.

Figura 4.25 – Esquema de montagem da amostra cerâmica de PLT 21 para medidas de alta temperatura em PFM na câmara ambiental.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As imagens de piezoresposta fora-do-plano foram obtidas com o *Lock-in* e o gerador de função interno do próprio AFM-Shimadzu enquanto que as medidas de piezoresposta no-plano foram obtidas pelo *Lock-in* externo.

As imagens de topografia da superfície durante as medidas foram usadas para se certificar que a posição em cada etapa se matinha a mesma.

Além das medidas de piezoresposta, foi empregada a técnica de litografia ferroelétrica como descrito anteriormente para avaliar se a amostra sobre certas condições térmicas era ainda ferroelétrica. Assim, após se atingir a temperatura de $135^\circ C$, foram aplicadas as tensão elétrica de $+50V_{dc}$ e $-50V_{dc}$ para polarizar duas áreas adjacente simetricamente. Em seguida, foi obtido as imagens de PFM.

5 – Resultados e Discussões

Neste capítulo, os resultados obtidos compreendem os estudos das estruturais de domínios ferroelétricos realizados nas amostras cerâmicas de PZT 40/60 e nas amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80 em temperatura ambiente bem como nas cerâmicas de PLT21 em alta temperatura através de técnicas de microscopia de piezoresposta realizadas como descritas no *Capítulo 4*.

5.1 – Amostras cerâmicas de PZT 40/60

5.1.1 – Reorientação da polarização por PFM

Como discutido na *seção 2.2*, a ferroeletricidade é um fenômeno que alguns materiais exibem quando possuem uma polarização espontânea que pode ser reorientada sob a ação de um alto campo elétrico externo. Entretanto, a observação deste fenômeno e o estudo das estruturas de domínios ferroelétricos por PFM exploram outro fenômeno, a piezoeletricidade, que também se apresenta em outros materiais não-ferroelétricos como descritos pelas Equações (2.2), (2.3) e (2.4). Contudo, as Equações (2.13) estabelecem uma relação entre estes dois fenômenos através da polarização espontânea e dos coeficientes piezoelétricos.

Deste modo, não basta obter apenas as imagens de piezoresposta (*seção 3.5*) para determinar se um material é ou não ferroelétrico, é necessário observar a reversibilidade e a retenção da polarização. Para isto, a análise das imagens de piezoresposta antes e depois do campo elétrico aplicado pode ser suficiente. Além disto, em alguns casos a área investigada pode estar sobre uma região de monodomínio, onde a polarização do material possui uma única orientação. Neste caso, não haverá contraste na imagem de piezoresposta e, conseqüentemente, não se observará a mudança de orientação da polarização. Em ambas as situações, não é possível confirmar a ferroeletricidade no material.

Neste contexto, foi empregada a técnica de litografia ferroelétrica (*seção 4.6.4*) para o processo de reorientação da polarização do material. Inicialmente, foram obtidas as imagens de piezoresposta fora-do-plano e no-plano do material como preparado. A área de varredura foi de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Em seguida, foi aplicada uma tensão elétrica de $+30V_{\text{dc}}$ sobre a

mesma área onde, posteriormente, foram obtidas novamente as imagens de piezoresposta. Este procedimento foi repetido para as tensões de $+50V_{dc}$ e $+70V_{dc}$.

5.1.1.1 – Comportamento da polarização na contribuição fora-do-plano

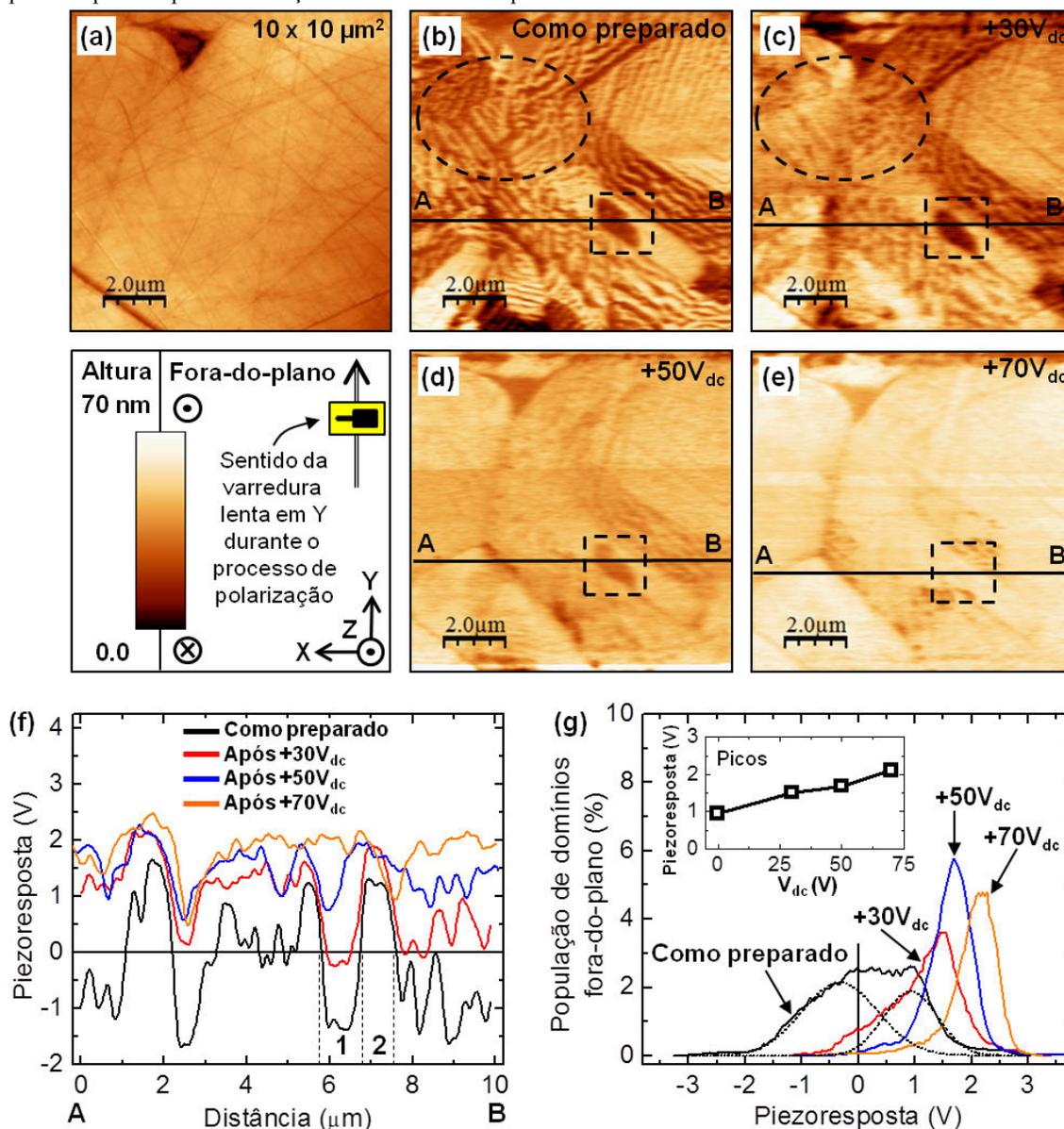
A Figura 5.1 apresenta as imagens de piezoresposta fora-do-plano acompanhando o processo de reorientação da polarização do material. Cada etapa de polarização foi realizada quando a varredura lenta do *scanner* (seção 3.2.3) estava no sentido +Y segundo a orientação dos eixos ortogonais indicados. Nesta figura as regiões de contraste claro correspondem às projeções da polarização na direção +Z ($P_z > 0$) e aquelas de contraste escuro representam as projeções em -Z ($P_z < 0$).

Através da Figura 5.1(b)-(e), nota-se uma gradual mudança no padrão de domínios ferroelétricos e na intensidade do sinal de piezoresposta fora-do-plano em toda a área varrida. Localmente, pequenas regiões escuras desaparecem dando origem a regiões claras ao passo que regiões inicialmente claras adquirem maior intensidade. Isto está destacado no círculo e no quadrado pontilhados nestas figuras.

Estes dois fatos podem ser facilmente acompanhados observando os perfis das linhas A-B no gráfico da Figura 5.1(f). Neste gráfico foram destacadas duas regiões delimitadas por linhas pontilhadas: 1 e 2. Estas regiões correspondem ao quadrado pontilhado nas quatro imagens de piezoresposta fora-do-plano. Considerando o material como preparado (virgem) apresentado na Figura 5.1(b) e o perfil A-B correspondente na Figura 5.1(f), o sinal de piezoresposta fora-do-plano na região 1 é inicialmente negativo indicando que a componente vertical da polarização espontânea $P_{z1} < 0$. Mas, na região 2, o sinal é positivo, logo $P_{z2} > 0$. Estas duas componentes verticais são simetricamente opostas.

Durante o processo de reorientação da polarização, P_{z1} torna-se gradualmente positivo demonstrando uma inversão da polarização na direção-Z. Simultaneamente, a intensidade positiva em P_{z2} aumenta sensivelmente, o que indica uma reorientação mais intensa na mesma direção. Em ambos os casos, o valor máximo atingido é praticamente o mesmo nas regiões 1 e 2 nas condições experimentais usadas. Isto é observado no perfil A-B após $+70 V_{dc}$ aplicado (curva laranja no gráfico da Figura 5.1(f)). Estes dois fatos indicam que nestas regiões o vetor de polarização sofreu uma rotação aumentando sua projeção normal à superfície na direção do campo elétrico aplicado.

Figura 5.1 – Imagens de piezoresposta fora-do-plano durante o processo de reorientação da polarização na superfície da cerâmica de PZT 40/60: (a) topografia, piezoresposta (b) como preparado, (c) após $+30V_{dc}$, (d) após $+50V_{dc}$, (e) após $+70V_{dc}$, (f) perfis das linhas A-B sobre as imagens de piezoresposta destacando duas regiões, 1 e 2, e (g) o piezo-histograma da população de domínios no processo de polarização destacando os picos de piezoresposta em função da tensão elétrica aplicada.



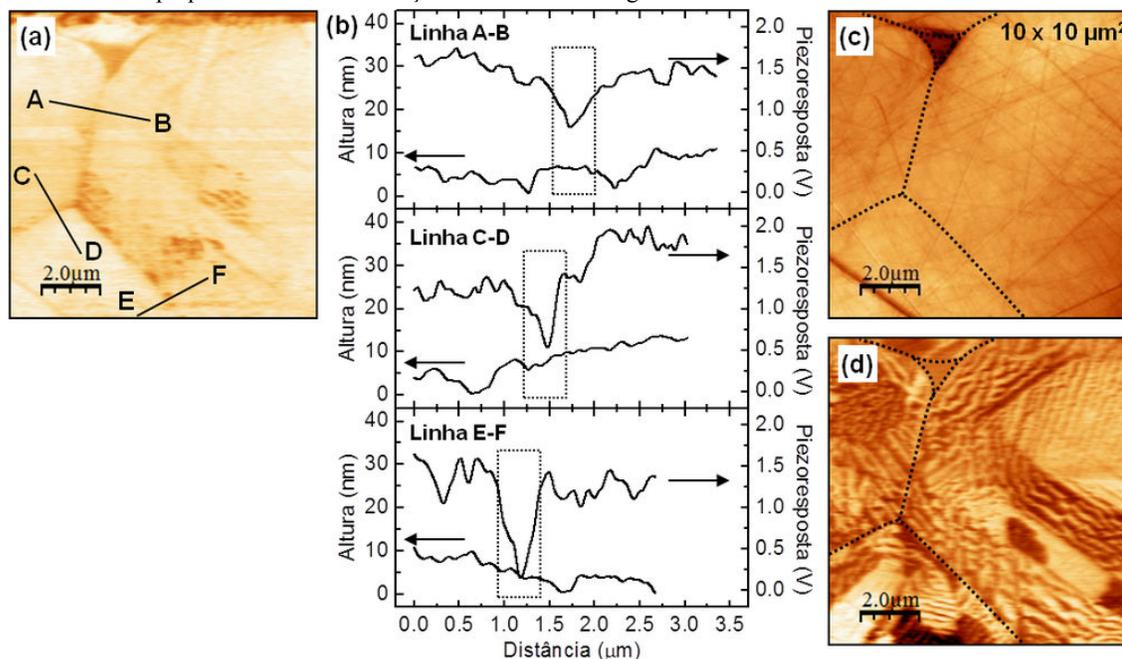
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para se entender de forma geral a reorientação normal à superfície, usa-se o piezo-histograma apresentado na Figura 5.1(g). Este gráfico informa a distribuição da população de domínios e o comportamento desta população no processo de polarização. Inicialmente, tem-se uma distribuição ao redor do zero que reflete dois picos (linhas pretas tracejadas) correspondendo às populações de domínios: negativa ($P_z < 0$, regiões escuras) e positiva ($P_z > 0$, regiões claras). A existência destes dois picos explica o contraste bem definido entre as regiões claras e escuras na imagem de piezoreposta fora-do-plano da superfície do material como preparada (Figura 5.1(b)). Entretanto, durante o processo de polarização um pico positivo bem definido se apresenta predominante no piezo-histograma logo após a aplicação de $+30V_{dc}$. A posição deste pico se desloca mais para valores positivos ao passo que se aumenta a tensão elétrica aplicada em $+50V_{dc}$ e, em seguida, $+70V_{dc}$ como pode ser notado pelo gráfico em destaque da Figura 5.1(g). Tal comportamento se reflete em uma drástica perda de contraste observado na Figura 5.1(d) e (e).

Ao final do processo, pelos resultados vistos na Figura 5.1(f) e (g) (curvas em laranja) pode-se afirmar que praticamente toda a população de domínios ferroelétricos se reorientou de modo que a projeção normal (direção-Z) do vetor de polarização passou a ser positiva, $P_z > 0$.

Outro resultado interessante ainda observado pela Figura 5.1(e), foi que os contornos de grãos da cerâmica de PZT 40/60 foram evidenciados através do processo reorientação da polarização. Isto permitiu determinar as fronteiras dos domínios ferroelétricos entre os grãos. A Figura 5.2(a) apresenta a imagem de piezoresposta fora-do-plano após $+70V_{dc}$ aplicado e as posições dos perfis analisados através de três contornos de grãos diferentes. Os perfis de piezoresposta fora-do-plano são apresentados na Figura 5.2(b). Nota-se que o comportamento das curvas, das extremidades do gráfico para seu centro, demonstra que a polarização passou de um valor máximo positivo para um vale com um valor mínimo. Comparando-se estes perfis com os respectivos perfis de topografia que representa a morfologia da superfície (retângulo tracejado), os vales não são nenhum tipo de artefato de imagem, mas reflete realmente o comportamento final da reorientação da polarização através dos contornos de grãos. A partir disto, foram definidos os contornos de grão nas imagens do material como preparado na mesma área polarizada. Isto é apresentado na Figura 5.2(c).

Figura 5.2 – Contornos de grãos de uma amostra cerâmica de PZT 40/60: (a) contorno revelado na imagem de piezoresposta fora-do-plano após o processo de polarização (Figura 5.1(e)), (b) perfis de altura e de piezoresposta através dos contornos de grãos, (c) topografia e (d) imagem de piezoresposta fora-do-plano do material como preparado com a delimitação dos contornos de grãos.



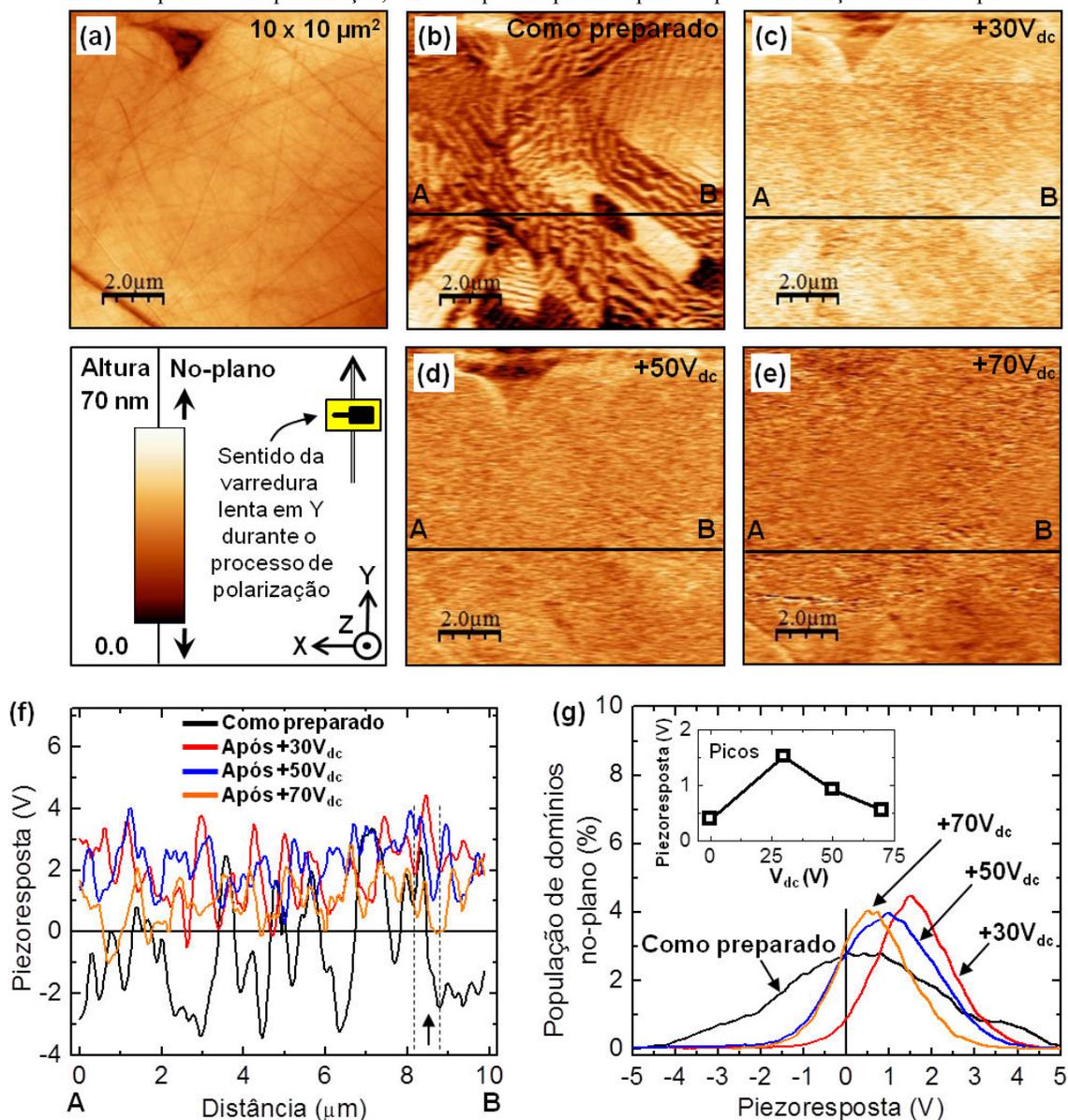
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.1.1.2 – Comportamento da polarização na contribuição no-plano

A Figura 5.3 apresenta as imagens de piezoresposta no-plano para o mesmo processo de polarização anterior. Estas imagens possibilitam uma análise complementar dos resultados anteriores. Na Figura 5.3(b) é apresentada a projeção do vetor da polarização dos domínios ferroelétricos no-plano na direção-Y. Considerando o sistema de coordenadas e a escala de cores indicada, as regiões claras representam a direção +Y ($P_y > 0$) e as regiões escuras são as projeções em -Y ($P_y < 0$).

Ao contrário das imagens de piezoresposta fora-do-plano (Figura 5.1), durante o processo de reorientação da polarização pelas sucessivas tensões elétricas aplicadas, o contraste das imagens é destruído impossibilitando, então, a visualização da estrutura de domínios ferroelétricos e a identificação dos contornos de grãos ao fim do processo. Isto é claramente observado através da sequência de imagens na Figura 5.3(b)-(e). Entretanto, os perfis das medidas de piezoresposta no-plano e o piezo-histograma podem ainda fornecer alguma informações importantes sobre o comportamento da polarização. A Figura 5.3(f) apresenta os perfis das linhas A-B na mesma posição que as analisadas anteriormente em cada etapa.

Figura 5.3 – Imagens de piezoresposta no-plano durante o processo de reorientação polarização na superfície da cerâmica de PZT 40/60: (a) topografia, piezoresposta (b) como preparado, (c) após $+30V_{dc}$, (d) após $+50V_{dc}$, (e) após $+70V_{dc}$, (f) perfis das linhas A-B sobre as imagens de piezoresposta e (g) o piezo-histograma da população de domínios no processo de polarização, em destaque dos picos de piezoresposta em função da tensão aplicada.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Inicialmente, a imagem de piezoresposta no-plano na Figura 5.3(b) demonstra que os domínios ferroelétricos estão bem definidos e distintos através das regiões claras ($P_y > 0$) e escuras ($P_y < 0$). Estas regiões, por sua vez, representam as projeções no-plano da polarização espontânea na superfície do material como preparada (virgem). Após a primeira etapa, onde foi aplicado $+30V_{dc}$, praticamente todo o sinal de piezoresposta no-plano torna-se positivo correspondendo a apenas um único sentido da polarização no-plano, $P_y > 0$, mas com intensidades ligeiramente diferentes. Nas etapas seguintes, este comportamento ainda foi observado sendo que, após $+70V_{dc}$ aplicado, ocorreu um recuo nos valores de piezoresposta para próximos de zero (linha laranja na Figura 5.3(f)). Isto é visto na região destacada pela seta preta na Figura 5.3(f). Tal comportamento é mais claramente identificado no gráfico do piezo-histograma na Figura 5.3(g). Neste gráfico, observa-se uma ampla distribuição da população de domínios com seu pico de piezoresposta em torno de zero indicando que a projeção da polarização é praticamente simétrica no-plano para o material virgem.

Contudo, durante o processo de reorientação esta população migra para a parte positiva do gráfico ($P_y > 0$) até o pico da distribuição atingir um máximo de piezoresposta (linha vermelha) e retornar para próximo de zero novamente (linha laranja). Isto pode ser acompanhado no pequeno gráfico em destaque da Figura 5.3(g), onde se tem a posição dos picos de piezoresposta em função da tensão elétrica aplicada. O resultado disto se reflete na redução da intensidade da polarização no-plano em cada etapa no processo de reorientação.

5.1.1.3 – Modelo de reorientação da polarização

O comportamento geral da polarização (fora-do-plano e no-plano) pode ser explicado analisando-se a influência do campo elétrico na reorientação da polarização dos domínios ferroelétricos nas escalas macroscópica e microscópica.

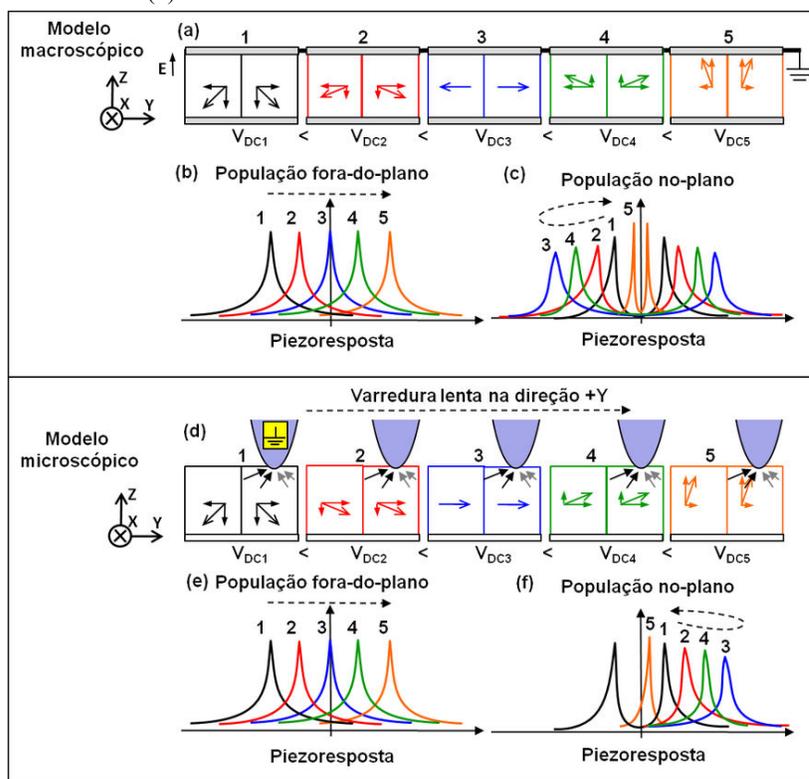
A Figura 5.4 ilustra um particular par de domínios ferroelétricos simétricos inicialmente com a polarização total para baixo ($\Sigma P_z < 0$ e $\Sigma P_y = \Sigma P_x = 0$) de acordo com os eixos ortogonais da figura.

No caso macroscópico (Figura 5.4(a)), o eletrodo superior está no potencial nulo e o inferior recebe a tensão elétrica DC de modo que o sentido do campo elétrico está sempre para cima ($E = E_z > 0$). Depois de aumentar gradualmente o campo elétrico indicado pelas etapas de 1 a 5, o vetor de polarização do material tende a rotacionar mudando as intensidades de suas projeções fora-do-plano (P_z) e no-plano (P_y). As distribuições das populações de domínios fora-do-plano e no-plano deste par de vetores podem ser observadas

na Figura 5.4(b) e Figura 5.4(c), respectivamente. Devido à rotação dos vetores, a distribuição da projeção P_z migra da posição negativa (1) para a positiva (5) como observada na Figura 5.4(b). Entretanto, na projeção P_y ocorre um distanciamento simétrico e gradual dos picos de piezoresposta negativo e positivo do estado inicial (1) para um máximo (3) e depois retornando para próximo de zero em (5) como visto na Figura 5.4(c). Neste caso, o zero significa que não há sinal de piezoresposta no-plano ($P_y = 0$) e, conseqüentemente, o par de vetores torna-se normal a superfície na direção do campo elétrico aplicado.

Comparando os resultados obtidos no piezo-histograma da população de domínios fora-do-plano da Figura 5.1(g) e no-plano da Figura 5.2(g) com as respectivas distribuições no caso macroscópico apresentado na Figura 5.4(a) e Figura 5.4(c), o comportamento no-plano não foi satisfeito pelo modelo macroscópico.

Figura 5.4 – Comportamento da distribuição da população de domínios ferroelétricos fora-do-plano e no-plano nos casos: (a) macro-escala e (b) micro-escala.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No processo de polarização macroscópica para o modelo considerado, o campo elétrico é uniforme, homogêneo e perpendicular à superfície. Desse modo, a reorientação dos vetores da polarização do par de domínios considerado tende a rotacionar simetricamente de modo que existam as projeções nos dois sentidos de Y , $P_y > 0$ e $P_y < 0$. Assim, durante o

processo de reorientação, a intensidade destas projeções muda à medida que o vetor de polarização rotaciona para ambos os sentidos da direção-Y, por isso que neste modelo há os dois picos simétricos na distribuição da população de domínios no-plano.

Considerado o modelo microscópico na Figura 5.4(d) nas mesmas configurações de eletrodo inferior e de domínios como o caso macroscópico, mas agora com o eletrodo superior sendo a ponteira em potencial nulo, o campo elétrico gerado no interior do material é radial e não-uniforme [130]. Neste caso, a intensidade máxima localiza-se no ponto de contato entre a ponteira e a superfície do material. Assim, ao redor deste ponto o vetor de campo elétrico assume direções diferentes.

Nestas condições, tomando-se um ponto na superfície por onde a ponteira passa, entende-se que o campo elétrico experimentado por este ponto terá diferentes direções à medida que a ponteira se move. Considerando a varredura lenta na direção +Y como indicado na Figura 5.4(d) pela seta pontilhada, observa-se que, durante o movimento da ponteira sobre a superfície, a porção de campo elétrico (setas pretas na Figura 5.4(d)) que reorienta a polarização do material logo após a passagem da ponteira está sempre com as componentes: $E_z > 0$ (para cima) e $E_y > 0$ (para direita). Isto significa que enquanto a ponteira se movimenta no sentido +Y a superfície do material sempre fica sob a ação do campo elétrico nessas configurações e que o vetor de polarização está se reorientando para a direção desse campo (setas pretas sob a ponteira no interior do material na Figura 5.4(d)).

Por este ponto de vista, a análise do comportamento da distribuição da população de domínios fora-do-plano na Figura 5.4(e) continua idêntica e coerente com os resultados observados no piezo-histograma da Figura 5.1(f), pois as componentes verticais do par de domínios considerado muda de $P_z < 0$ para $P_z > 0$ pela ação da componente de $E_z > 0$ como no caso macroscópico.

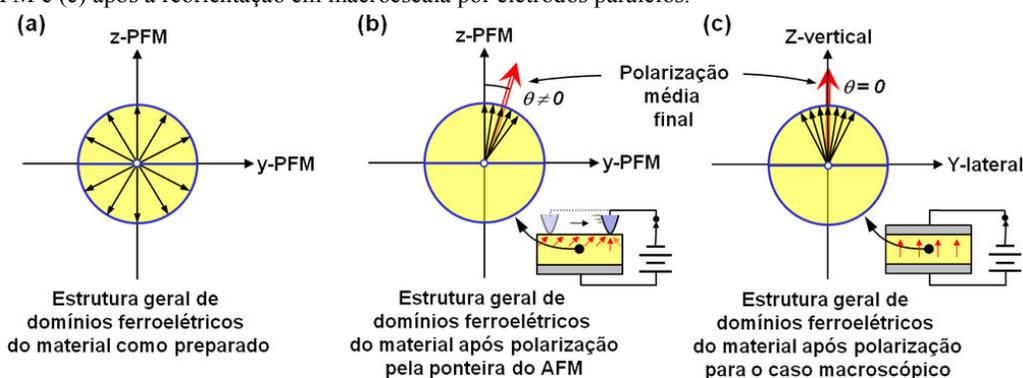
Entretanto, na distribuição da população de domínios no-plano apresentada na Figura 5.4(f), os picos de piezoresposta inicialmente simétricos em (1) migram para uma única posição positiva em (2) após a ponteira passar com um campo elétrico. Isto corresponde à rotação que o vetor de polarização sofre deixando sua componente P_y se reorientar com a componente $E_y > 0$. Quando a posição do pico da distribuição no-plano atinge um máximo em (3) significa que a maioria da população possui sua orientação praticamente no-plano, P_{y-max} , ao estar sob um campo elétrico mais intenso. Se este campo aumentar ainda mais, a rotação do vetor de polarização se torna maior na direção do campo elétrico de modo que P_y diminui enquanto P_z aumenta. Isto faz o pico desta distribuição se mover para uma posição próxima

de zero na distribuição da população no-plano em (4) e (5). Isto está de acordo com o resultado observado no piezo-histograma da Figura 5.3(g).

Deste modo, o efeito do campo elétrico radial da ponteira, em nanoescala, explica o comportamento das distribuições de população de domínios fora-do-plano e no-plano obtidos pelos resultados anteriores tais como a mudança de contraste para um claro máximo e depois para um contraste intermediário próximo de nulo (Figura 5.3(b)-(e)) bem como o comportamento dos perfis na Figura 5.3(f).

Portanto, considerando os gráficos dos perfis das linhas A-B (Figura 5.1(f) e Figura 5.3(f)) e dos piezo-histogramas das populações de domínios (Figura 5.1(g) e Figura 5.3(g)) da piezoresposta fora-do-plano (z-PFM) e no-plano (y-PFM), a estrutura geral dos domínios ferroelétricos do material como preparado possuía inicialmente uma orientação distribuída em todas as direções ($\Sigma P_z = \Sigma P_y = \Sigma P_x = 0$) como está representado na Figura 5.5(a). Após as sucessivas aplicações de campos elétricos com intensidades crescentes de tensão elétrica DC (+30V, +50V e +70V), a mudança da orientação do vetor de polarização foi expressiva podendo ser representada pela Figura 5.5(b). Nesta representação, a polarização geral resultante está de acordo com os resultados apresentados pelos gráficos citados acima. A polarização média está orientada de modo que a maior parte da projeção do seu vetor (seta vermelha) pertence à normal (z-PFM) e uma pequena parte pertença ao plano (y-PFM). Entretanto, diferentemente do caso macroscópico ilustrado na Figura 5.5(c), o vetor médio da polarização assume uma inclinação descrita por um ângulo $\theta \neq 0$ em relação à direção normal. Isto ocorre devido à direção da reorientação causada pelo movimento relativo da ponteira sobre a superfície da amostra associado às características do campo elétrico radial no interior do material produzido pela diferença de potencial entre a ponteira e o eletrodo inferior.

Figura 5.5 – Distribuição geral da orientação dos domínios ferroelétricos em uma cerâmica descrito pelo vetor de polarização: (a) material como preparado em microescala, (b) após a reorientação em nanoescala pela ponteira do AFM e (c) após a reorientação em macroescala por eletrodos paralelos.

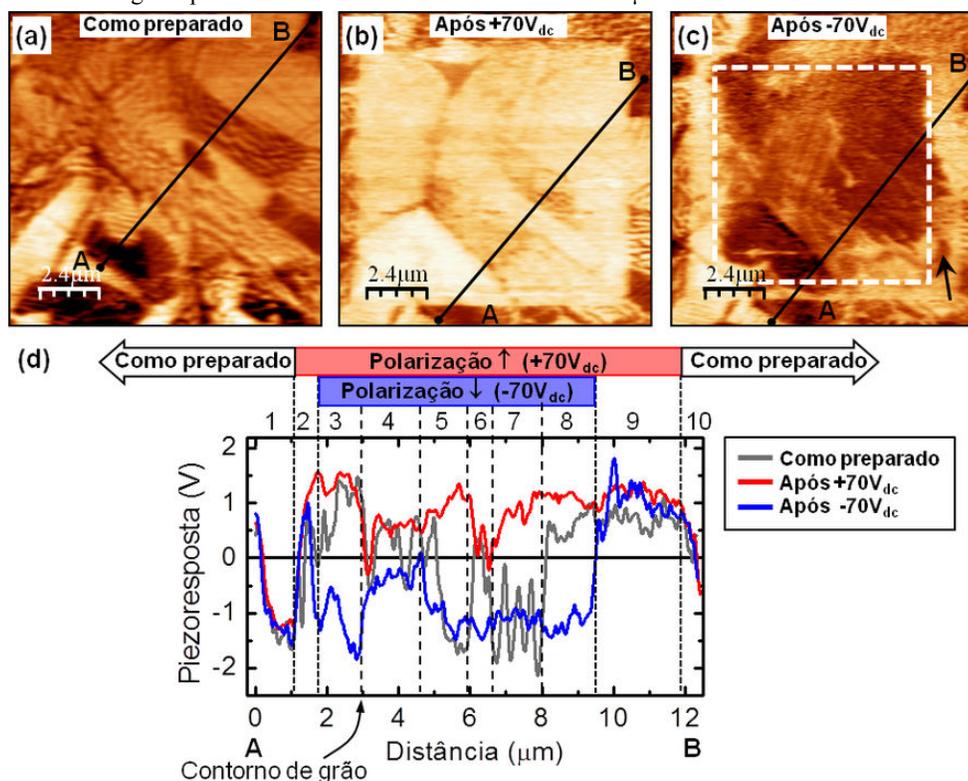


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.1.1.4 – Reversibilidade da polarização

Uma etapa seguinte na investigação no comportamento da reorientação da polarização do material foi a sua reversibilidade. Após o processo de polarização positiva, foi realizada a polarização negativa aplicando um campo elétrico oposto através de uma tensão elétrica de $-70V_{dc}$ sobre uma área central de $8 \times 8 \mu m^2$ no interior da mesma área de $10 \times 10 \mu m^2$ anteriormente polarizada positivamente. A Figura 5.6 apresenta as imagens de piezoresposta fora-do-plano deste procedimento.

Figura 5.6 – Imagens de piezoresposta fora-do-plano no processo de polarizações positiva e negativa na cerâmica de PZT 40/60: (a) material como preparado, (b) após a polarização positiva de $+70V_{dc}$ em $10 \times 10 \mu m^2$, (c) após a polarização negativa de $-70V_{dc}$ em $8 \times 8 \mu m^2$ (quadro pontilhado em branco) e (d) os perfis das linhas A-B indicando as regiões polarizadas. A área varrida total é de $12 \times 12 \mu m^2$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Claramente observa-se a mudança de reorientação da polarização vertical através do contraste claro ($P_z > 0$) e escuro ($P_z < 0$) na sequência de imagens de $12 \times 12 \mu m^2$ entre o material como preparado (virgem) e as duas regiões opostamente polarizadas na

Figura 5.6(a)-(c). Este resultado caracteriza a reorientação e a retenção da polarização exibidas por materiais ferroelétricos.

A Figura 5.6(d) apresenta os perfis das linhas A-B nas imagens de piezoresposta. As linhas tracejadas separam os perfis em 10 regiões, sendo que aquelas mais externas 1 e 10 correspondem às áreas do material como preparado, sem nenhuma influência do campo aplicado. Das regiões de 2 até 9 correspondem à área de polarização positiva sendo que as regiões de 3 até 8 estão sobre a área com polarização negativa.

As regiões de 3 a 8 da Figura 5.6(d) apresentam a reorientação da polarização através mudança do sinal de piezoresposta de positivo (curva em vermelho) para negativo (curva em azul) em comparação com o material como preparado (curva em cinza).

As regiões 3, 5, 7 e 8 possuem perfis praticamente simétricos, mas com intensidades na polarização diferentes ao longo de cada curva. A região 4 exhibe pouca reorientação nos dois sentidos de polarização com pequenas intensidades em comparação com outras regiões. Além disto, os valores de polarização não ultrapassam a polarização do material como preparado. A região 6 não exhibe nenhum caráter favorável a polarização positiva, pois não houve nenhuma mudança significativa em comparação com a polarização do material como preparado. Entretanto, apresenta uma alta reorientação negativa ($P_z < 0$), pelo menos três vezes superior que os valores positivos ($P_z > 0$). Isto pode também indicar um efeito de *pinning* local devido aos defeitos da rede cristalina provocando impedimento da reorientação da polarização em um sentido.

De acordo com a Figura 5.6(a), estas regiões estão sobre um padrão de domínios ferroelétricos com uma variada orientação no interior dos grãos policristalinos, assim, os resultados observados no processo de polarização em cada região considerada acima sugerem que a orientação cristalográfica do material possui influência no caráter de reorientação do vetor de polarização ferroelétrica e em sua magnitude resultante.

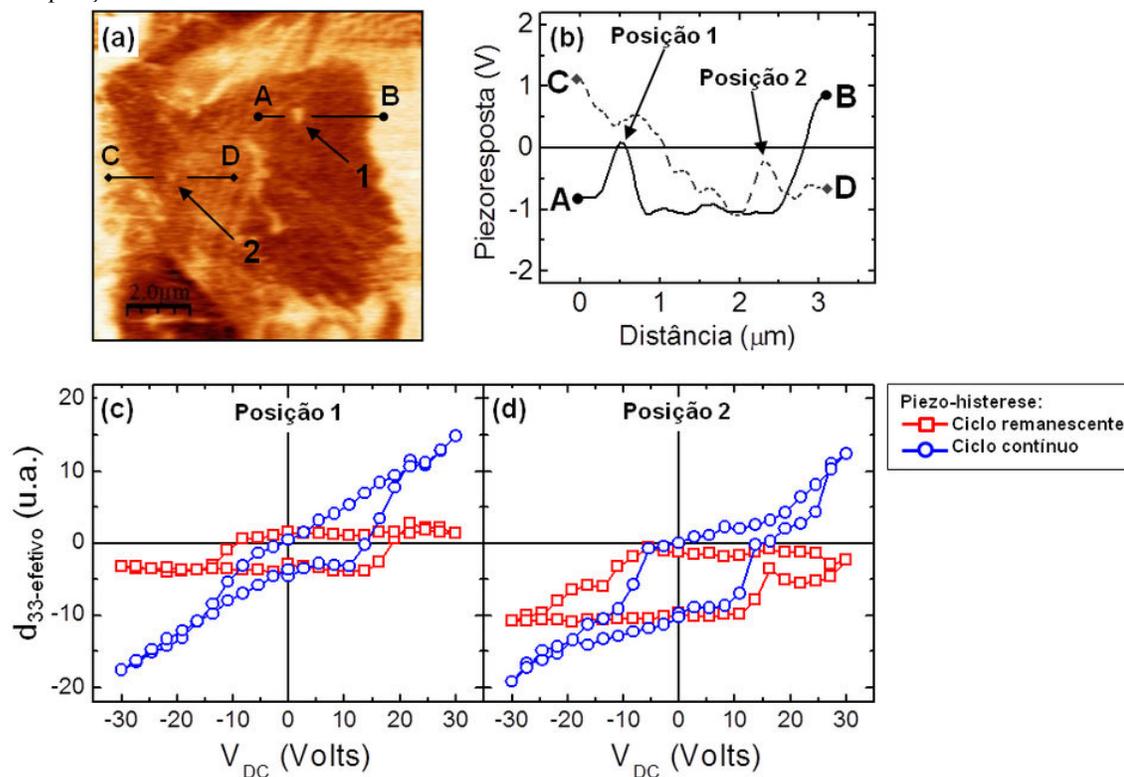
Nota-se ainda que em alguns locais a polarização negativa (seta preta na Figura 5.6(c)) ultrapassou a fronteira entre as duas áreas de polarizações opostas. Isso pode indicar que localmente o campo elétrico aplicado é muito mais intenso que o campo coercitivo do material. Como o material possui orientações cristalográficas diferentes na área investigada, o alto campo elétrico da direção $E_z < 0$ afetou de forma diferente as diversas estruturas de domínios ferroelétricos ao longo da fronteira entre áreas de polarizações opostas.

5.1.1.5 – Medidas locais por piezo-histerese

Para se caracterizar as tensões elétricas de chaveamento e coercitiva do material de cerâmico de PZT 40/60 sobre a área anteriormente polarizada foram realizadas medidas locais de piezo-histerese empregando seus dois procedimentos: ciclo em campo contínuo e ciclo remanescente (seções 3.5.4 e 4.6.5).

A Figura 5.7 apresenta os ciclos de piezo-histerese em duas posições, 1 e 2, sobre a área de polarização negativa e os perfis de piezoresposta fora-do-plano sobre estas posições após as medidas. A tensão elétrica de 30V usada foi julgada suficiente quando se atingiu a saturação no ciclo piezo-histerese remanescente. A posição 1 está sobre um ponto qualquer no interior do grão enquanto que a 2 localiza-se sobre o contorno de grão apresentado no perfil da linha A-B da Figura 5.2(a) (seção 5.1.1.1).

Figura 5.7 – Ciclos de piezo-histerese após a polarização negativa na cerâmica de PZT 40/60: (a) imagem de piezoresposta fora-do-plano indicando as posições 1 e 2 das piezo-histereses, (b) perfis das linhas A-B e C-D sobre os pontos 1 e 2, respectivamente, e as (c)-(d) piezo-histereses remanescente (campo pulsado) e contínua nas posições indicadas.



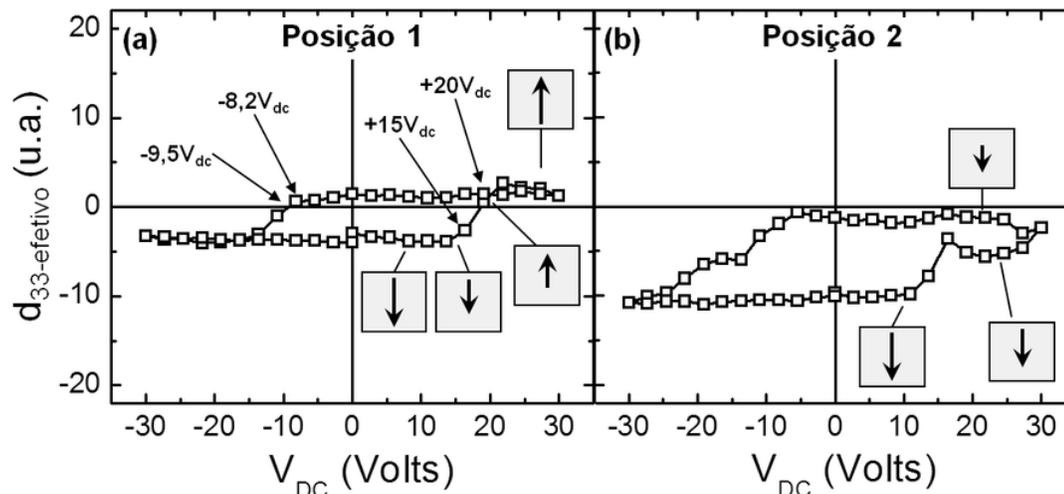
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os ciclos de piezo-histerese contínua apresentaram uma inclinação acentuadas nas duas posições (símbolo em azul na Figura 5.7(c) e (d)). Isto é uma influência do efeito eletrostrictivo descrito pelo termo quadrático na Equação (2.16) devido ao alto campo elétrico aplicado durante a medida. Por este motivo, foram realizadas também nas mesmas posições medidas de piezo-histerese remanescente onde o campo elétrico pulsado (símbolos em vermelho na Figura 5.7(c) e (d)) para evitar este efeito.

Comparando os dois ciclos na Figura 5.7(c), é claramente observado que os valores das tensões elétricas coercitivas (positiva e negativa) necessárias para as mudanças nos estados de polarização são menores no ciclo de piezo-histerese contínua do que no ciclo remanescente. Como foi descrito na *seção 4.6.5*, na piezo-histerese remanescente a tensão elétrica é pulsada com uma onda quadrada. A aquisição de cada ponto do ciclo é realizada após a tensão DC ser desligada. Neste momento, o material fica em estado de relaxamento, onde fica sob a ação de uma baixa tensão elétrica oscilante de leitura no PFM que corresponde a $E \ll E_C$. Por outro lado, na piezo-histerese contínua a tensão aplicada são degraus de modo que a estrutura de domínios logo abaixo da ponteira fica sob a ação ininterrupta de um campo elétrico DC crescente até um valor máximo durante toda a medida. Isto favorece a nucleação local dos domínios em uma determinada tensão elétrica e, conseqüentemente, a reorientação do domínio cresce mais rápido. Deste modo, necessita-se de um campo elétrico menor para alcançar o chaveamento.

Na Figura 5.8 são destacados os ciclos remanescentes onde se indicam os estados de polarização na direção perpendicular à superfície em função das tensões críticas de nucleação e de saturação. A partir da Figura 5.8(a), obtém-se que a tensão de nucleação com aproximadamente $+15V_{dc}$ e a tensão coercitiva é de $+20V_{dc}$ no caminho indo para a saturação positiva. Por outro lado, no caminho para a saturação negativa, a tensão para iniciar a nucleação é de $-8,2V_{dc}$ e a coercitiva é de $-9,5V_{dc}$. Esta assimetria também observada na região 6 da Figura 5.6(d) sugere que neste ponto a polarização negativa é mais favorável, pois necessita-se de menor tensão elétrica para reorientar sua polarização. Fato semelhante é observado na curva da Figura 5.8(b), onde o campo elétrico não foi capaz de reverter a orientação dos domínios. Isso demonstra que os resultados dependem fortemente do local investigado.

Figura 5.8 – Esquema de reorientação dos domínios nos ciclos de piezo-histerese remanentes na cerâmica de PZT 40/60.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.1.2 – Estrutura de domínios ferroelétricos e sua reconstrução tridimensional

A partir de informações da polarização espontânea obtida através da análise de imagens em uma mesma área da piezoresposta fora-do-plano (P_z) e das duas componentes perpendiculares da piezoresposta no-plano (P_x , P_y) é possível reconstruir a estrutura de domínios ferroelétricos da superfície da amostra (*seção 4.6.3*).

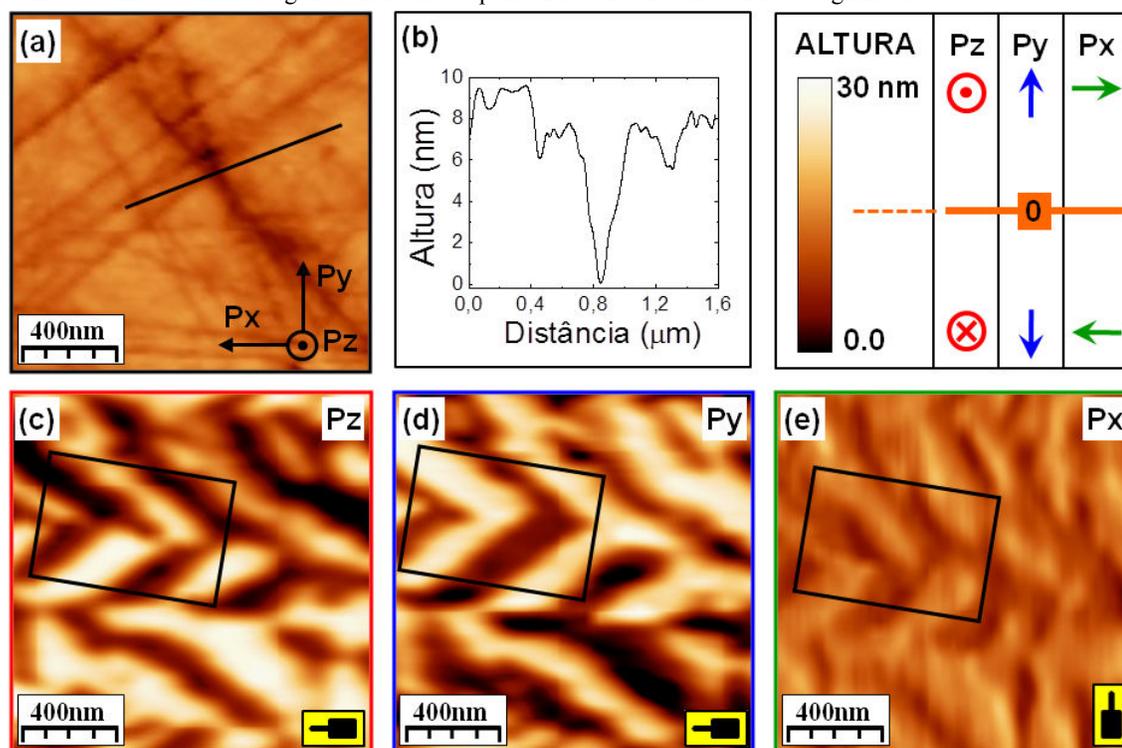
5.1.2.1 – Padrões de domínios ferroelétricos e polarização total

A Figura 5.9(a) apresenta a imagem da superfície no interior de um grão da amostra cerâmica de PZT 40/60. Esta topografia apresenta ranhuras com profundidade máxima de até 10 nm (Figura 5.9(b)) formadas durante o processo de polimento ótico (*seção 4.1.3*), mas não geraram artefatos significativos nas medidas de piezoresposta. A área varrida possui dimensões de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Dentro desta área foram obtidas as projeções do vetor de polarização no material como preparado através as medidas de xPFM, yPFM e zPFM perpendiculares entre si. Estas imagens correspondem ao efeito local eletromecânico descrito pelas Equações (2.13) onde relacionam os coeficientes piezoeletricos e o vetor da polarização espontânea. Deste modo, a Figura 5.9(c) apresenta a imagem de piezoresposta fora-do-plano que corresponde à projeção P_z dos domínios ferroelétricos. A escala de contraste entre o claro ($P_z > 0$) e o escuro ($P_z < 0$) representa as intensidades máximas detectadas. O ponto médio desta escala representa intensidade nula, onde não há sinal de piezoresposta na direção-Z

indicando que a polarização está paralela ao plano da superfície ou é completamente nula. A Figura 5.9(d) e (e) apresentam as projeções no plano da superfície para P_y e P_x , respectivamente. Analogamente, os contrastes claros e escuros da escala nestas direções podem ser usados para determinar a projeção do vetor de polarização espontânea na superfície da amostra.

O padrão das estruturas observadas na Figura 5.9(c)-(e) é chamado de “espinha de peixe” ou configuração de *twins*. Este padrão é formado pelas estruturas de domínios ferroelétricos de 90° e 180° de materiais ferroelétricos tetragonais estando, portando, de acordo com a literatura onde reportam a existência destas estruturas de domínios para o PZT tetragonal [131, 132, 133].

Figura 5.9 – Padrão da estrutura de domínios ferroelétricos de uma cerâmica de PZT 40/60 em uma varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$: (a) topografia, (b) perfil de uma ranhura da superfície, imagens de piezoresposta (c) fora-do-plano, (d) no-plano na direção-Y e (e) no-plano na direção-X. A legenda apresenta as direções da polarização de acordo com o sistema de eixos ortogonais indicando o ponto zero onde não há contraste significativo.



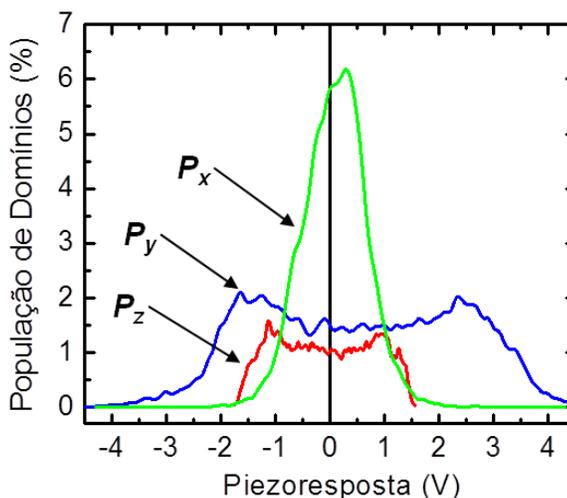
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 5.10 apresenta o piezo-histograma da população de domínios para cada projeção de P da Figura 5.9(c)-(e). Este histograma apresenta uma estatística da distribuição do sinal de piezoresposta medido e fornece informações a respeito da configuração de uma determinada projeção da polarização da estrutura de domínios

ferroelétricos [100]. As populações de P_z e P_y mostram-se mais evidentes devido aos seus respectivos picos praticamente simétricos e distantes de zero. Entretanto, a população de P_x se concentra em torno do zero o que significa que a projeção da polarização espontânea na direção-X é menor em comparação as outras duas. Isto explica os grandes contrastes para P_z e P_y e um contraste mais suave para P_x para a região considerada.

Além disto, analisando o comportamento da distribuição da população de domínios nas três projeções, observa-se que a polarização espontânea total de cada projeção é aproximadamente nula, $\Sigma P_i \sim 0$, onde o subscrito i representa as direções X, Y ou Z. Isto confirma em nanoescala a teoria ferroelétrica apresentada na *seção 2.2* e visto na Figura 2.4, onde relata que macroscopicamente um material ferroelétrico policristalino como preparado exibe uma polarização nula, $P = 0$, causada pela distribuição aleatória dos domínios ferroelétricos.

Figura 5.10 – Piezo-histograma da distribuição da população de domínios nas três direções do vetor de polarização (P_x, P_y, P_z). As distribuições correspondem às medidas de PFM da Figura 5.9 da cerâmica de PZT 40/60.

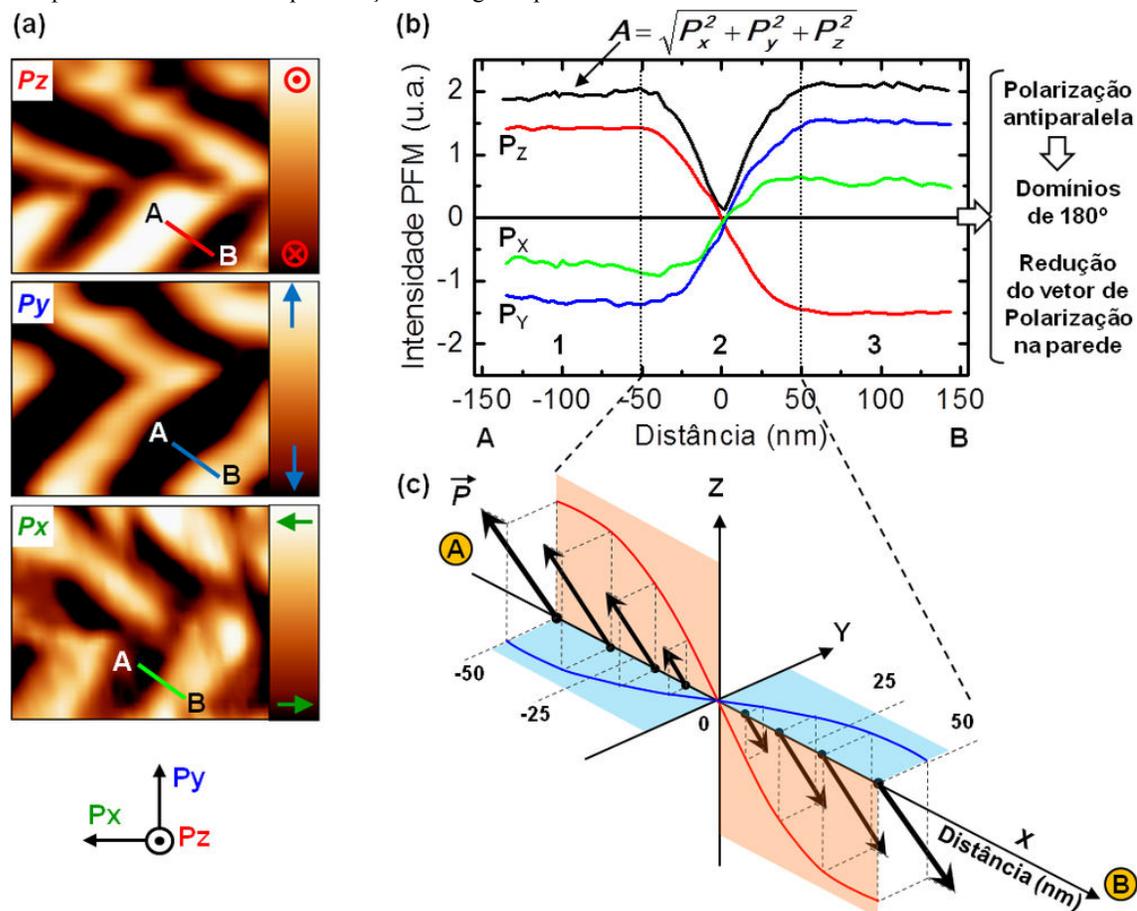


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.1.2.2 – Domínios ferroelétricos e paredes de domínios

Para um investigação mais detalhada na estrutura de domínios, uma mesma região das projeções em P_z , P_y e P_x da Figura 5.9(c)-(e) foram selecionadas e apresentadas na Figura 5.11(a). A partir do perfil da linha A-B traçado sobre a mesma parede de domínios como visto na Figura 5.11(b) foram definidas três regiões: 1, 2 e 3.

Figura 5.11 – Análise dos domínios ferroelétricos de 180° na amostra cerâmica de PZT 40/60: (a) imagens de PFM nas três direções de uma área em destaque da Figura 5.9, (b) perfis da linha A-B através de uma parede de domínios nas projeções P_x , P_y e P_z com a curva do módulo de \vec{P} calculado pela Equação (5.1) e (c) modelo do comportamento do vetor de polarização ao longo da parede de domínios de 180°.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Analisando as regiões 1 e 3, observa-se claramente uma inversão no sentido da polarização nas três projeções de \vec{P} . Assim, estas regiões possuem uma polarização antiparalela caracterizando, portanto, domínios ferroelétricos de 180° separados por uma parede de domínios situada região 2.

De acordo com a literatura, há dois modelos que descrevem a mudança da polarização através da parede de domínios. O primeiro assume que a amplitude do vetor de polarização espontânea é constante e ocorre uma rotação deste vetor entre os dois domínios adjacentes [26]. O segundo modelo sugere que a amplitude diminui de um valor máximo, passa pelo zero e aumenta até seu valor máximo no outro sentido [134].

Analisando os perfis através da parede de domínios de 180° na região 2 da Figura 5.11(b), observa-se que nas três direções todos perfis apresentam um comportamento semelhante em mudar de sentido atravessando um zero. Nesta figura também é apresentada a curva do módulo do vetor de polarização cujo comportamento reflete a redução da amplitude do vetor. Esta curva foi calculada pela equação:

$$A = \sqrt{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}, \quad (5.1)$$

onde P_x , P_y e P_z são os sinais de piezorespostas de cada perfil. Estes resultados indicam que a mudança do vetor de polarização espontânea através de uma parede de domínio de 180° ocorre pela redução gradual da amplitude passando pelo um zero e não pela rotação de seu vetor. Isto está de acordo os resultados na literatura indicando a veracidade do segundo modelo [119, 135]. Deste modo, foi possível construir um modelo tridimensional da parede de domínios de 180° como apresentado na Figura 5.11(c).

Trabalhos realizados por JUNGK *et al.* [130] estimaram a largura da parede de domínio de 180° através do cálculo da resolução lateral das ponteiros de AFM com diversos raios de curvatura pela equação de ajuste:

$$P_z(x) = P_s \cdot \tanh\left(\frac{x}{W}\right), \quad (5.2)$$

onde P_z é a polarização na direção-Z em função da posição x ao longo do perfil e W é a largura da parede.

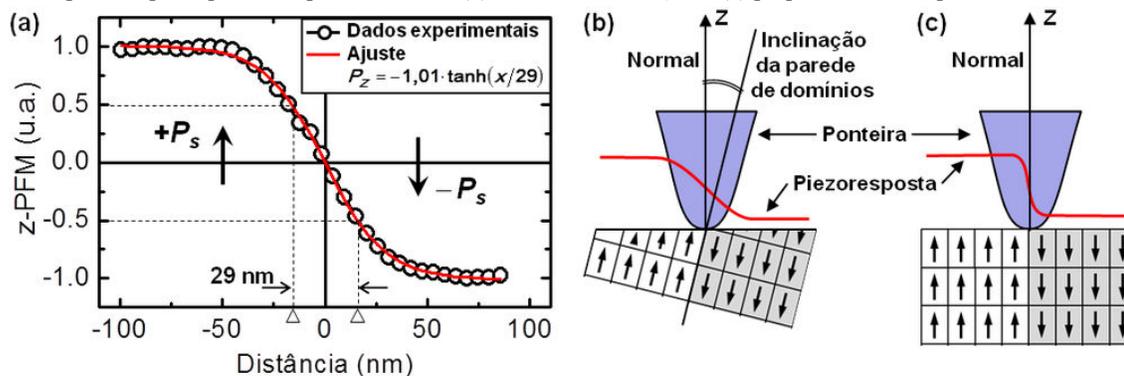
Para isso foi normalizado o perfil da projeção de P_z através da parede de domínios e aplicado a equação acima. Assim, a largura de parede de domínios foi estimada em cerca de 29 nm como apresentado na Figura 5.12(a).

Entretanto, de acordo com a literatura, sabe-se que a espessura da parede de 180° possui alguns parâmetros de rede [26], portanto, bem inferior ao valor estimado. Isto pode ser explicado comparando dois modelos do sinal de piezoresposta fora-do-plano apresentados na Figura 5.12(b) e (c). Como existem as três componentes de P , a parede de domínios faz um ângulo com a superfície, assim, as deformações eletromecânicas detectadas na direção-Z dos dois domínios ferroelétricos antiparalelos logo abaixo da ponteira se somam resultando em um efeito de alargamento da parede estimada como ilustrado na Figura 5.12(b).

Por outro lado, se a parede de domínios estivesse perpendicular à superfície, a projeção normal dos dois domínios antiparalelos praticamente não influenciaria uns nos outros próximos a região da parede. A única influência seria, neste caso, da resolução lateral da ponteira. Assim, a reversão do sinal de piezoresposta através da parede seria mais brusca indicando uma largura de parede de domínio menor como apresentado na Figura 5.12(c).

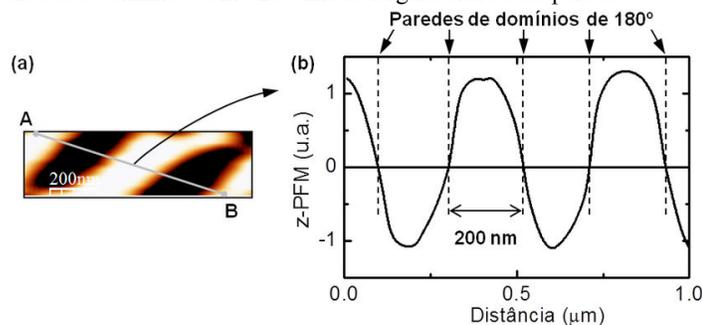
A partir da periodicidade destas paredes de domínio como observada na Figura 5.13(a), foi também possível estimar o tamanho dos domínios de 180° em aproximadamente de 200 nm na estrutura de domínios no interior do grão de PZT 40/60. Isto pode ser visto na Figura 5.13(b) através de um perfil traçado por alguns domínios de 180° adjacentes.

Figura 5.12 – Parede de domínios de 180° : (a) inversão de P_z do vetor da polarização espontânea dos domínios de 180° com estimativa da largura da parede em ~ 29 nm pelo ajuste da Equação (5.1), modelos da componente P_z da piezoresposta para uma parede de 180° (b) com uma inclinação e (c) perpendicular à superfície.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

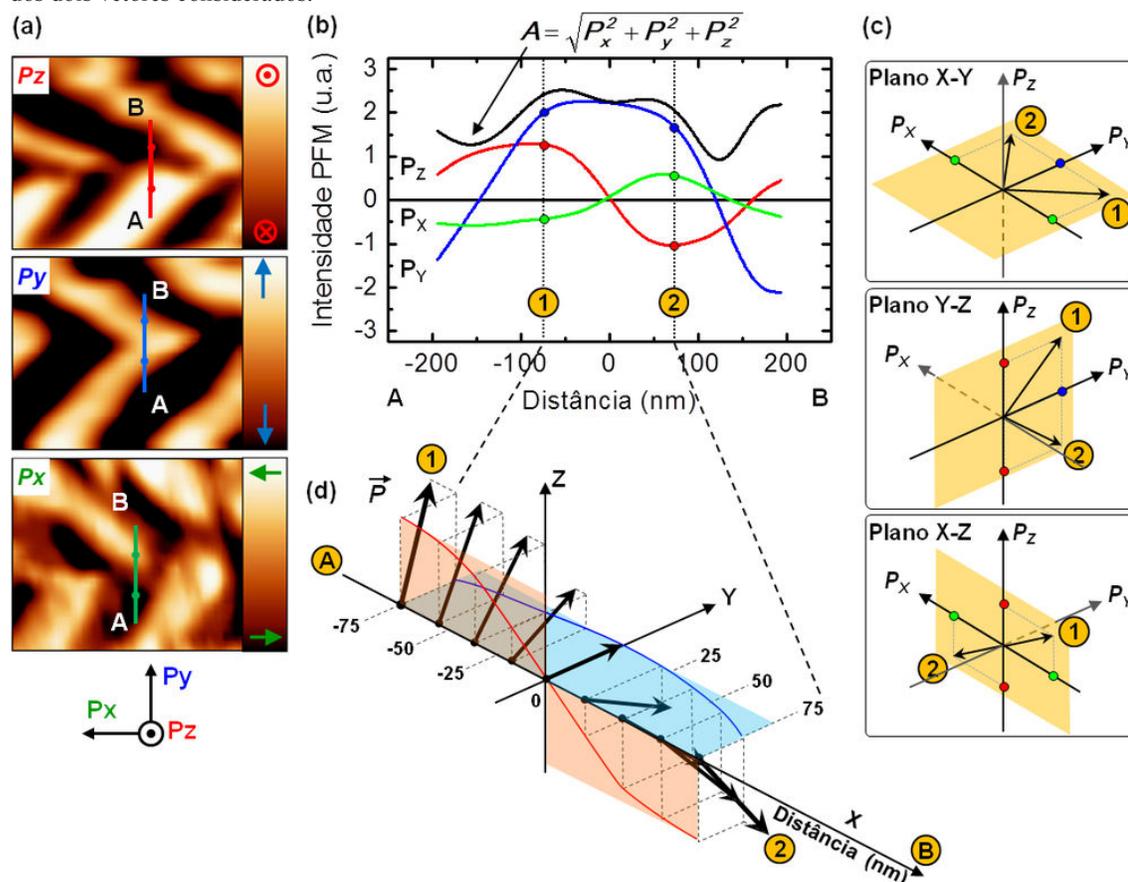
Figura 5.13 – Largura dos domínios de 180° : (a) imagem de zPFM da estrutura de domínios ferroelétricos de 180° e (b) perfil periódico dos domínios com ~ 200 nm de largura entre suas paredes.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 5.14(a) apresenta uma análise semelhante à anterior, onde foram, então, investigados os perfis das linhas A-B traçadas através da outra parede de domínios como apresentada na Figura 5.14(b). No gráfico, foram definidos três pares de pontos, 1 e 2, situados nos valores máximos dos perfis de cada projeção de P . Diferentemente do caso anterior, entre estes pontos, os perfis das duas componentes P_x e P_z mudaram de sentido passando por um zero indicando uma inversão de polarização. Por outro lado, a componente P_y permaneceu praticamente sem mudanças. Isto reflete o comportamento de dois vetores perpendiculares. Esta observação é corroborada com o comportamento da curva do módulo do vetor de polarização apresentada no gráfico da Figura 5.14(b) calculada pela Equação (5.1).

Figura 5.14 – Análise dos domínios ferroelétricos de 90° na amostra cerâmica de PZT 40/60: (a) imagens de PFM nas três direções de uma área em destaque da Figura 5.9, (b) perfis da linha A-B através de uma parede de domínios nas projeções P_x , P_y e P_z com a curva do módulo de P calculado pela Equação (5.1) e onde se destacam os pontos 1 e 2, (c) representação espacial dos pontos 1 e 2 por dois vetores em três planos distintos e (d) modelo do comportamento do vetor de polarização ao longo da parede de domínios de 90° destacando a posição espacial dos dois vetores considerados.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Uma forma simples de analisar a direção relativa entre os domínios adjacentes da Figura 5.14(a) foi representar espacialmente dois vetores contidos sobre cada plano do sistema de eixos ortogonais. Estes vetores foram criados a partir da combinação entre os pontos: (P_{x1}, P_{x2}) , (P_{y1}, P_{y2}) e (P_{z1}, P_{z2}) . Isto é visto na Figura 5.14(c), onde os pares de vetores são perpendiculares nos planos X-Y e Y-Z, mas no plano X-Z eles são antiparalelos. A partir desta análise associada com o comportamento dos perfis A-B nas três direções entre os pontos 1 e 2, foi construído um modelo tridimensional da parede de domínios de 90° apresentado na Figura 5.14(d). Portanto, os resultados indicam que o vetor de polarização rotaciona através da parede de domínios de 90° como sugerido pelo primeiro modelo citado anteriormente. Semelhante ao caso anterior, o ajuste realizado pela Equação (5.2) no perfil de P_z estima uma largura de parede em ~ 75 nm.

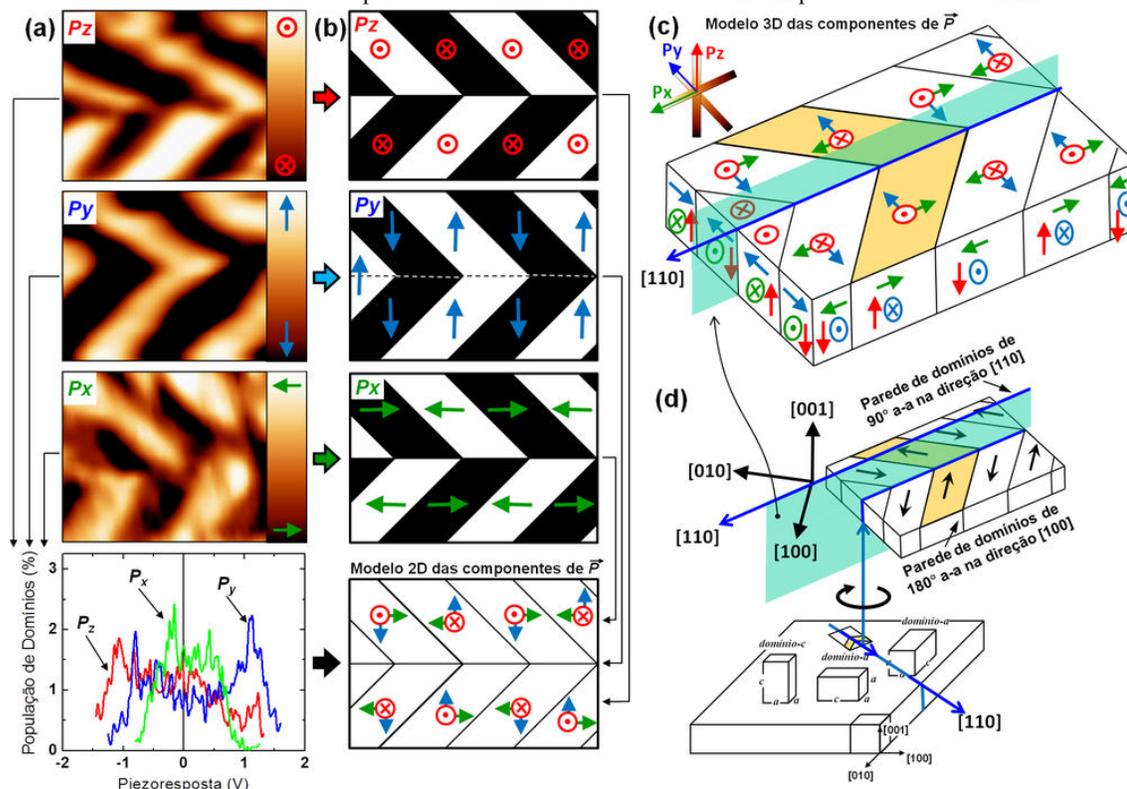
5.1.2.3 – Reconstrução 3D da estrutura de domínios ferroelétricos

Para a reconstrução da estrutura de domínios ferroelétricos foi destacada da Figura 5.9 uma área de *twins* característicos da cerâmica de PZT 40/60 de simetria tetragonal $4mm$ e apresentada na Figura 5.15. A construção de uma imagem tridimensional (seção 4.6.3) foi possível a partir das projeções P_z , P_y e P_x e do piezo-histograma obtido. A Figura 5.15(a) apresenta as imagens de PFM das três projeções medidas e através delas foram construídos modelos individuais destas projeções como visto na Figura 5.15(b). Isto permitiu uma compreensão geral das componentes do vetor de polarização espontânea bem como das paredes de domínios de 90° e 180° como visto na última imagem da Figura 5.15(b). O sentido de cada componente foi estimado a partir dos dois picos que piezo-histograma exibe para cada direção. A Figura 5.15(c) apresenta a reconstrução tridimensional a partir das medidas obtidas na cerâmica de PZT 40/60, onde a determinação das direções cristalográficas dessa estrutura de domínios foi alcançada considerando o esquema da configuração tetragonal de domínios ferroelétricos [58] aprestando na Figura 5.15(d). A rotação na figura do modelo é apenas para que fique na mesma perspectiva da Figura 5.15(c). A partir deste modelo associado com os resultados nas seções 5.1.2.2 e 5.1.2.3 foi possível determinar as paredes de domínios 90° a-a que está na direção $[110]$ e as paredes de domínio de 180° que estão nas direções $[010]$ e $[100]$. Isto demonstra que os resultados utilizados na construção do modelo 3D da estrutura de domínios ferroelétricos apresentado neste trabalho estão de acordo com a literatura.

Através do piezo-histograma apresentado na Figura 5.15(a), sabe-se que existem projeções $P_z \neq 0$ do vetor de polarização. Isto indica que a superfície medida na amostra pertence a um plano do espaço que faz um ângulo com o plano [001] do modelo teórico apresentado na Figura 5.15(d). Neste modelo, os domínios estão contidos no plano [001] não tendo, então, nenhuma projeção fora dele.

Para se entender a posição relativa entre estes planos (modelo e amostra), vamos considerar dois pares de domínios de 90° em destaque na Figura 5.15. O primeiro corresponde aos domínios experimentais obtidos pelas medidas de PFM (Figura 5.15(c)) e o segundo são os domínios do modelo teórico (Figura 5.15(d)). Estes estão projetados no espaço na Figura 5.16.

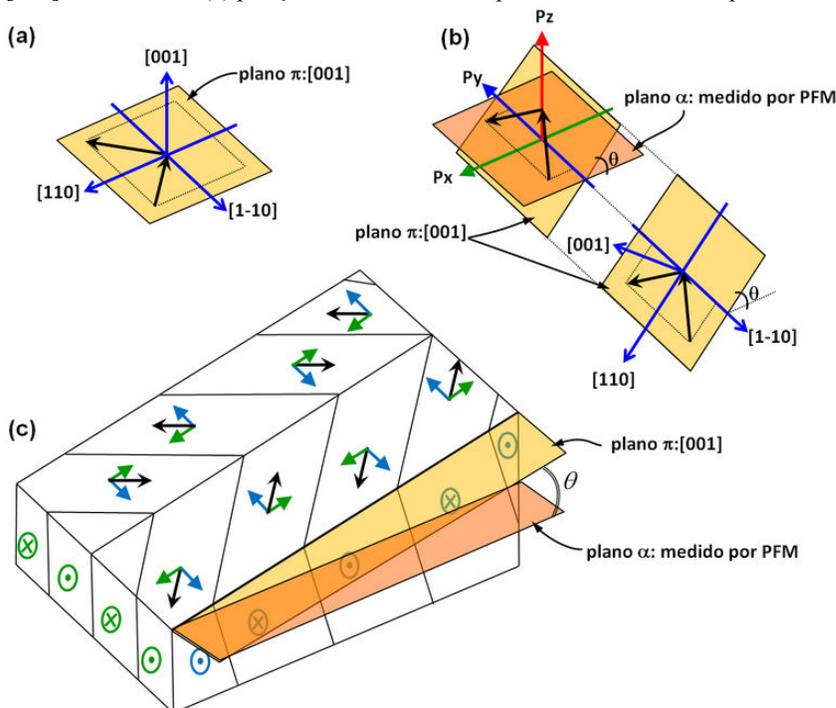
Figura 5.15 – Representação tridimensional da estrutura de domínios ferroelétricos de uma região da Figura 5.9: (a) as três projeções de polarização por PFM, (b) modelo 2D das projeções, (c) modelo 3D da estrutura de domínios ferroelétricos no interior de um grão da cerâmica de PZT 40/60 e (d) modelo teórico comparativo da estrutura de domínios indicando as paredes de domínios de 90° e 180° com um par destacado de domínios de 90° .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 5.16(a) corresponde ao modelo onde o par de domínios de 90° está contido no plano cristalográfico [001]. Este plano será chamado no texto de plano π . A Figura 5.16(b) representa o par de domínios experimentais de 90° e um plano arbitrário no espaço chamado aqui de plano α . Este plano corresponde à própria superfície da amostra. É importante notar que, na representação dos domínios experimentais, existem projeções nas três direções ortogonais representadas pelos eixos-X, Y e Z em relação ao plano α de acordo com os resultados do piezo-histograma (Figura 5.15(a)). A condição necessária para os domínios de 90° do modelo coincidam espacialmente com os experimentais na Figura 5.16(b) é que o plano π deve sofrer uma rotação de θ para que coincida com o plano α . Aplicando esta rotação na estrutura 3D construída através das medidas de PFM, obtém-se uma representação mais aproximada da estrutura de domínios na superfície da amostra como pode ser vista na Figura 5.16(c). Deste modo, a projeção $P_z = 0$ restando apenas as projeções P_x e P_y que formam as direções dos domínios de 90° a-a paralelas ao plano π .

Figura 5.16 – Representação 3D da posição relativa da estrutura de domínios ferroelétricos experimental e o plano cristalográfico [001]: (a) par de domínios de 90° considerado do modelo teórico da Figura 5.12(d), (b) análise espacial entre o plano da superfície da amostra onde foram obtidas as medidas de PFM e o plano cristalográfico [001] do material e (c) posição relativa entre a superfície da amostra e o plano cristalográfico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.2 – Amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e de PZT 20/80

As amostras nanoestruturadas investigadas neste trabalho estão na forma de filmes finos nas composições de PZT 40/60 e PZT 20/80 (razão atômica Zr:Ti) foram preparadas, respectivamente, através do método físico por *RF-Sputtering* (seção 4.2.2) e do método químico de precursores óxidos (seção 4.2.3) sobre substratos preparados com Platina/Silício (seção 4.2.1).

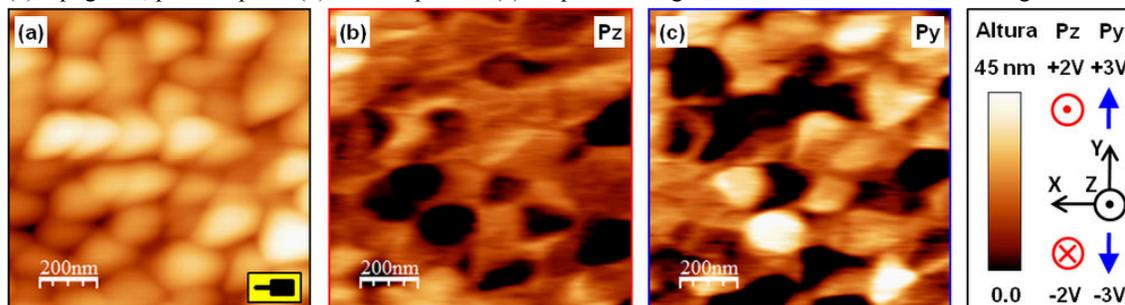
Os estudos nestas amostras foram realizadas no sistema de AFM-Veeco implementado para medidas de PFM (seção 4.4) e empregaram as técnicas de litografia ferroelétrica (seção 4.6.6) para a reorientação da polarização do material através da aplicação de altos campos elétricos bem como medidas de piezo-histerese remanescente (seção 4.6.5) para uma caracterização local de grãos. Além da detecção de domínios ferroelétricos, a reorientação da polarização do material foi realizada em áreas quadradas com algumas dezenas de nanômetros até pontos específicos da superfície das amostras. A seguir são apresentados os resultados obtidos.

5.2.1 – Domínios ferroelétricos em nanoestruturas de PZT

Na Figura 5.17 e Figura 5.18 são, respectivamente, apresentadas as imagens de piezoresposta (fora-do-plano e no-plano) obtidas nas duas amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80. Uma diferença de morfologia entre as amostras analisadas é o tamanho de seus grãos medidos por topografia de AFM. Isto pode ser observado comparando as duas imagens topográficas entre a Figura 5.17(a) e a Figura 5.18(a). Para o PZT 40/60 o tamanho de grão variou entre 110 nm a 180 nm enquanto que para o PZT 20/80 variou entre 80 nm a 120 nm.

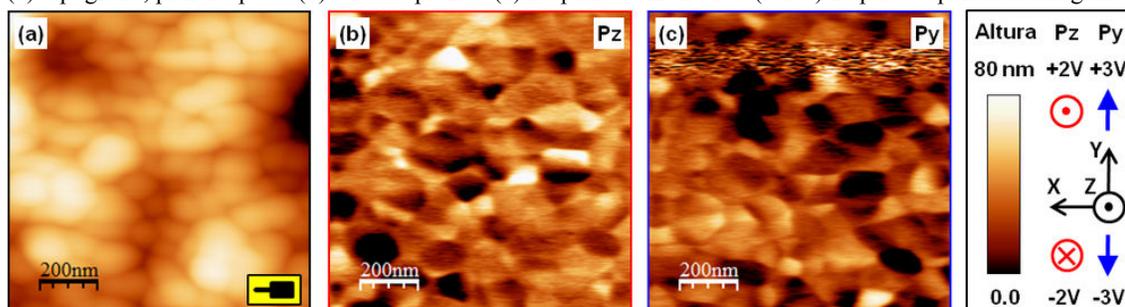
Devido ao tamanho muito reduzido dos grãos das amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80 não foi possível observar as estruturas de domínios ferroelétricos característicos para materiais tetragonais de simetria $4mm$ como foram observados na amostra cerâmica de PZT 40/60. Na literatura são relatadas e apresentadas estruturas de domínios ferroelétricos para diversos materiais nanoestruturados policristalinos inclusive para materiais de mesmas composições e preparos, entretanto com tamanhos de grãos bem superiores as amostras analisadas no presente trabalho. Geralmente, os autores medem grãos de tamanho entre 400 nm a 600 nm [136, 137, 138, 139]. Contudo, sob certas condições algumas estruturas de domínios ferroelétricas podem ser vistas como será apresentado mais adiante.

Figura 5.17 – Imagens de piezoresposta na amostra nanoestruturada de PZT 40/60 sobre uma área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$: (a) topografia, piezoresposta (b) fora-do-plano e (c) no-plano. A legenda define a escalas de cada imagem.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.18 – Imagens de piezoresposta na amostra nanoestruturada de PZT 20/80 sobre uma área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$: (a) topografia, piezoresposta (b) fora-do-plano e (c) no-plano com artefato (ruído) na parte superior da imagem.

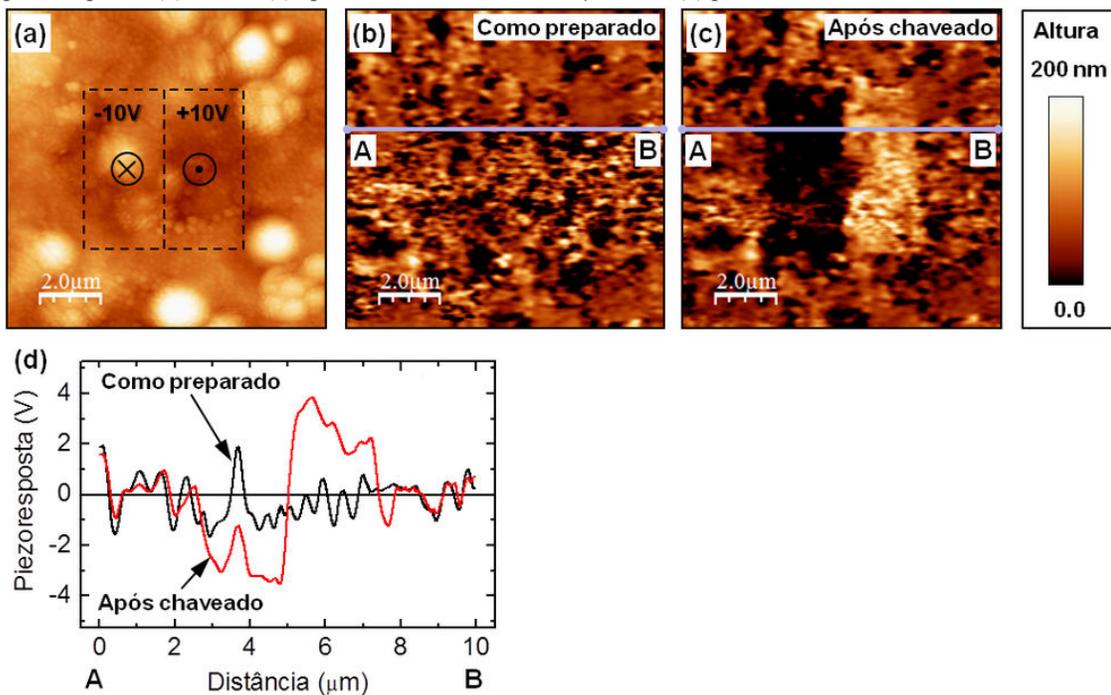


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.2.2 – Reorientação da polarização

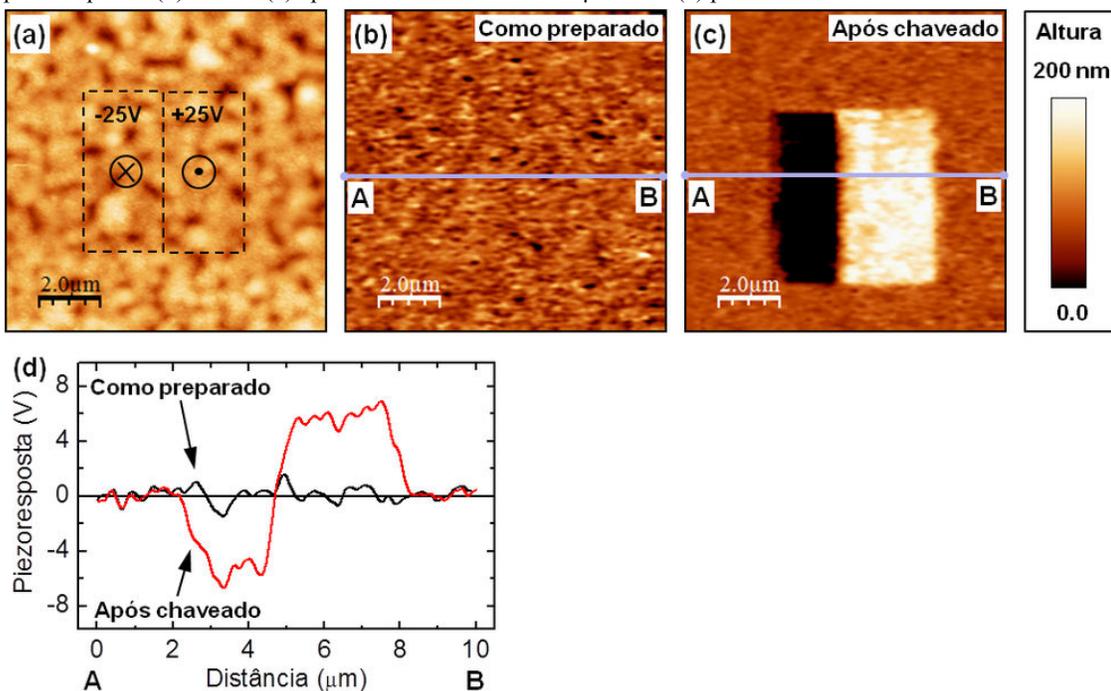
Como foi discutido na *seção 5.1.1*, a primeira análise nas amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80 foi determinar o seu caráter ferroelétrico. Neste contexto, foi empregada a técnica de litografia ferroelétrica para a aplicação de campos elétricos simétricos em uma área quadrada de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ através de altas tensões elétricas DC com valores de $\pm 10\text{V}$ e $\pm 25\text{V}$, respectivamente, para as amostras de PZT 40/60 (Figura 5.19) e PZT 20/80 (Figura 5.20). A razão das intensidades de tensões elétricas aplicadas serem bastante diferentes decorre da espessura das amostras, pois o PZT 40/60 tem 225 nm e o PZT 20/80 tem 500 nm. Deste modo, muito alta tensão pode danificar a amostra e a sonda durante o processo de chaveamento como pode ser visto na Figura 5.21 onde foi aplicada uma tensão elétrica de 30V_{dc} que ocasionou um dano permanente da região aplicada e na sonda. O campo elétrico intenso rompeu a rigidez dielétrica do material e provocou o surgimento de uma pequena perfuração na sua superfície.

Figura 5.19 – Imagens de piezoresposta fora-do-plano da amostra nanoestruturada de PZT 60/40 em $10 \times 10 \mu\text{m}^2$: (a) topografia com a esquematização dos sentidos dos campos elétricos aplicados através das tensões de $\pm 10\text{V}$, piezorespostas (b) antes e (c) após o chaveamento de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e os perfis da linha A-B.



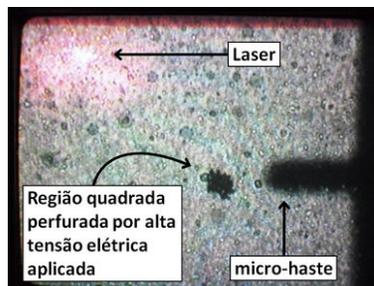
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.20 – Imagens de piezoresposta fora-do-plano da amostra nanoestruturada de PZT 20/80 em $10 \times 10 \mu\text{m}^2$: (a) topografia com a esquematização dos sentidos dos campos elétricos aplicados através das tensões de $\pm 25\text{V}$, piezorespostas (b) antes e (c) após o chaveamento de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e os perfis das linhas A-B.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.21 – Dano na superfície do material e na sonda provocado por alta tensão elétrica de $+30V_{dc}$ aplicada sobre a amostra nanoestruturada de PZT 40/60 com 225 nm de espessura. Uma pequena área perfurada surgiu após o experimento.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 5.19 e Figura 5.20 são apresentados os resultados do estudo de chaveamento de domínios ferroelétricos para os materiais nanoestruturados de PZT 40/60 e PZT 20/80 sobre áreas de $10 \times 10 \mu m^2$. Inicialmente, na Figura 5.19(b) e Figura 5.20(b), não se observa grandes regiões com polarização elétrica antes da aplicação de campo elétrico, apenas pequenas áreas pontuais com contrastes variando do claro ao escuro de modo semelhante ao explicado na *seção 5.1.1*. Este contraste corresponde à piezoresposta fora-do-plano dos pequenos grãos das amostras.

Após a aplicação de campos elétricos com direções opostas (como esquematizado nas topografias da Figura 5.19(a) e Figura 5.20(a)) observou-se em ambos os materiais a presença de duas regiões distintas, uma clara ($P_z > 0$) e outra escura ($P_z < 0$). Isto demonstra que foi obtida a retenção da polarização após a aplicação das tensões elétricas. Além disso, regiões com polarização opostas (as áreas claras e escuras) mostram a reorientação da polarização elétrica dos materiais em função da orientação do campo elétrico aplicado [140].

A presença de polarização remanescente juntamente com a possibilidade de chaveamento do material por meio de aplicação de campo elétrico, observada nas amostras corresponde às principais características de um material ferroelétrico, como esperado para estas composições. Estas características são amplamente visadas para aplicações de memórias ferroelétricas não-voláteis (NV-FeRAM) [41, 42, 141]. Deste modo, o experimento comprovou o caráter ferroelétrico das amostras em toda sua extensão.

5.2.3 – Medidas locais de piezo-histerese por PFM

Medidas de piezo-histerese locais são de grande importância em materiais ferroelétricos policristalinos ou não-homogêneos sobretudo na forma de nanoestruturas, pois são capazes de quantificar a mudança de polarização em escala significativamente menor do que o tamanho de grão e fornecem informações a cerca de propriedades individuais de cada grão [117, 142, 143, 144].

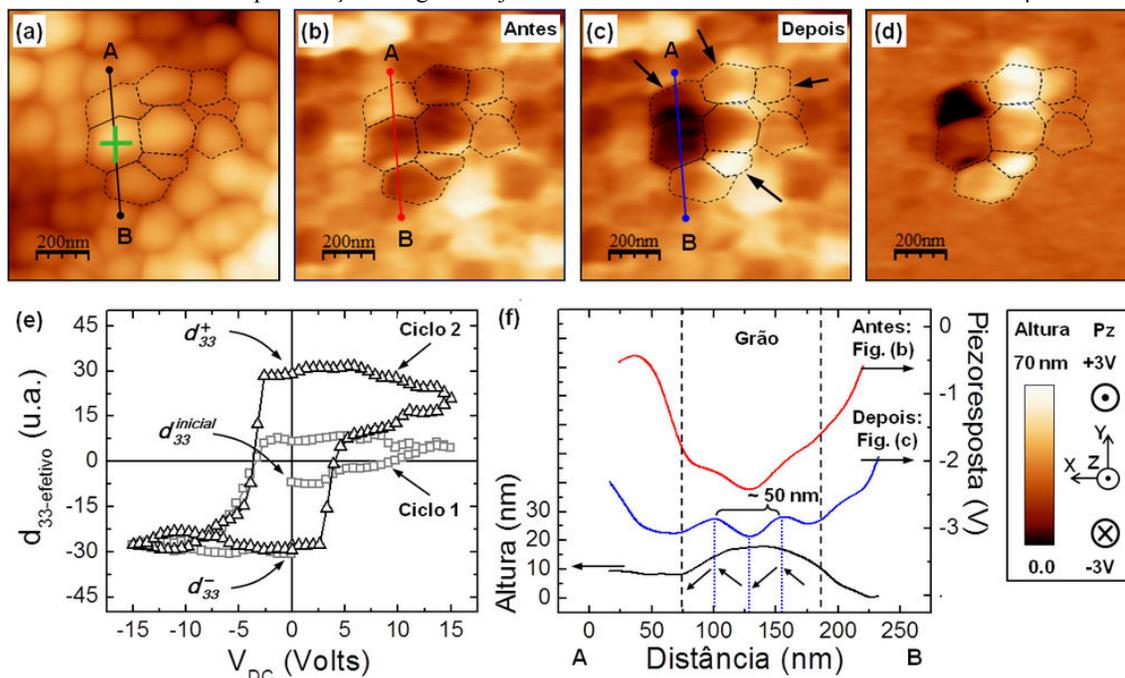
A caracterização local dos grãos foi realizada através de medidas de piezo-histerese remanescente (campo pulsado) usando 1 segundo para os tempos de pulso e de intervalo entre os pulsos. A Figura 5.22 e a Figura 5.23 apresentam os resultados obtidos das amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80, respectivamente.

A ponteira do microscópio foi posicionada sobre o centro de um determinado grão em cada uma das amostras nanoestruturadas como visto no símbolo verde nas imagens topográficas da Figura 5.22(a) e Figura 5.23(a). Em seguida, mediram-se os dois primeiros ciclos de piezo-histerese apresentados na Figura 5.22(e) e Figura 5.23(e).

Inicialmente, na Figura 5.22(b) e na Figura 5.23(b), observa-se o comportamento ferroelétrico típico nas medidas de PFM fora-do-plano em todos os grãos das amostras nanoestruturadas. Pequenas regiões no interior dos grãos exibem os contrastes claro ($P_z > 0$) e escuro ($P_z < 0$) representando a componente vertical da polarização espontânea do material como preparadas (virgens).

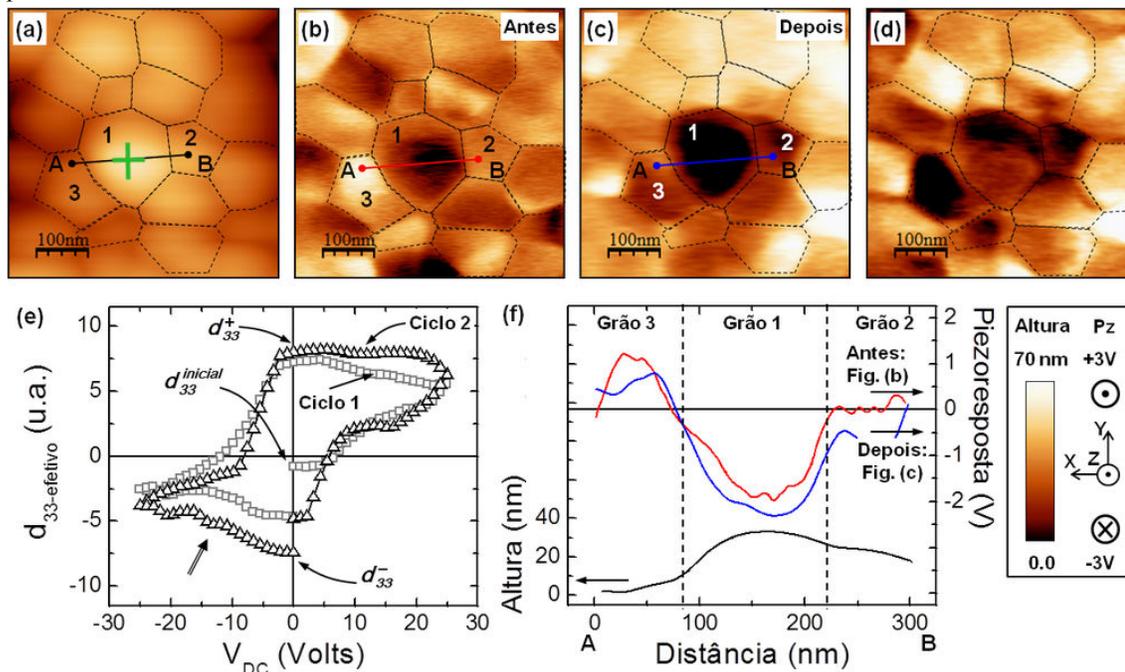
Após o primeiro ciclo de piezo-histerese remanescente (Figura 5.22(e) e Figura 5.23(e)), os grãos medidos apresentaram uma mudança de contraste em ambos os materiais indicando que o estado da polarização deles sofreu uma alteração. Isto pode ser observado entre as imagens de piezoresposta fora-do-plano antes e depois do primeiro ciclo comparando-se a Figura 5.22(b) com a (c) para o PZT 40/60 e a Figura 5.23(b) com a (c) para o PZT 20/80. Os perfis das linhas A-B na Figura 5.22(f) para o PZT 40/60 e na Figura 5.23(f) para o PZT 20/80 também corroboram nesta observação onde apresentam a mudança da polarização através das mudanças de intensidade no sinal de piezoresposta no interior do grão.

Figura 5.22 – Piezo-histerese remanescente em um grão da amostra nanoestruturada de PZT 40/60: (a) topografia indicando o grão medido (símbolo verde), medidas de PFM fora-do-plano (b) antes e (c) depois do primeiro ciclo, (d) diferença das medidas entre (b) e (c), (e) primeiro e segundo ciclos de piezo-histerese e (f) perfis das linhas A-B. As setas indicam onde a polarização dos grãos adjacentes sofreu influência. A área varrida foi de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.23 – Piezo-histerese remanescente em um grão da amostra nanoestruturada de PZT 20/80: (a) topografia indicando o grão medido (símbolo verde), medidas de PFM fora-do-plano (b) antes e (c) depois do primeiro ciclo, (d) diferença das medidas entre (b) e (c), (e) primeiro e segundo ciclos de piezo-histerese e (f) perfis das linhas A-B. A área varrida foi de $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

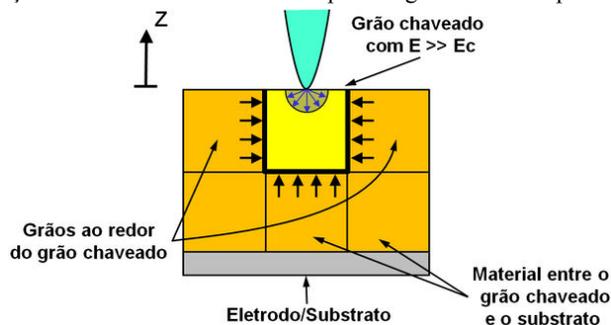


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em ambas as amostras, o primeiro ciclo não apresentou uma simetria com respeito aos valores efetivos do coeficiente piezoelétrico d_{33} que se relacionam com o vetor de polarização local do material de acordo com as Equações (2.13). Portanto, o coeficiente piezoelétrico reflete o estado de polarização local do grão. Como indicadas pelas setas na Figura 5.22(e) e Figura 5.23(e), o valor inicial do coeficiente piezoelétrico parte de um pequeno $d_{33}^{inicial} < 0$, que reflete o estado inicial da polarização espontânea local deste grão em particular, até atingir um valor de saturação positiva $d_{33(ciclo\ 1)}^+$ para o primeiro ciclo com o aumento do campo elétrico. O coeficiente, então, retorna praticamente pelo mesmo valor acompanhado o campo elétrico até atingir a saturação negativa máxima característica deste grão d_{33}^- , pois o segundo ciclo mostra que se atingiu uma saturação máxima d_{33}^+ simétrica a d_{33}^- que se repete nos ciclos seguintes. Este resultado sugere que a reorientação da polarização do grão tende a estados simétricos estáveis entre dois valores característicos representados pelo valor do efetivo do coeficiente piezoelétrico d_{33} . Esta é uma das principais características visadas na pesquisa de materiais nanoestruturados para aplicações de memórias ferroelétricas não-voláteis.

Um importante fato observado em particular no grão da amostra nanoestruturada de PZT 40/60 foi o surgimento de um pequeno padrão de domínios de 90° após o primeiro ciclo de piezo-histerese como pode ser observado nos perfis de piezoresposta fora-do-plano da Figura 5.22(f). Esta nanodomínios tem aproximadamente ~50 nm de largura entre os pares e está completamente no interior do grão. O mecanismo de formação do padrão de domínios ferroelétricos no grão do PZT 40/60 pode ser atribuído à interação mecânica entre o grão chaveado com os grãos adjacentes ao seu redor e pela interação da tensão mecânica entre o grão chaveado e o material na direção do substrato produzindo uma distorção da rede cristalina. Trabalhos na literatura indicam que após a aplicação de um alto campo elétrico a estrutura de domínios no grão pode mudar dando origem a outros padrões [136, 145]. Considerado que o grão chaveado tem cerca de 110 nm de tamanho lateral (estimada do perfil topográfico na Figura 5.22(e)) em uma amostra que possui cerca de 225 nm de espessura e um tamanho de grão entre 110 e 180 nm a Figura 5.24 ilustrado o efeito de tensão mecânica sobre o volume do grão.

Figura 5.24 – Esquemática da tensão mecânica sofrida por um grão chaveado pelo material vizinho.

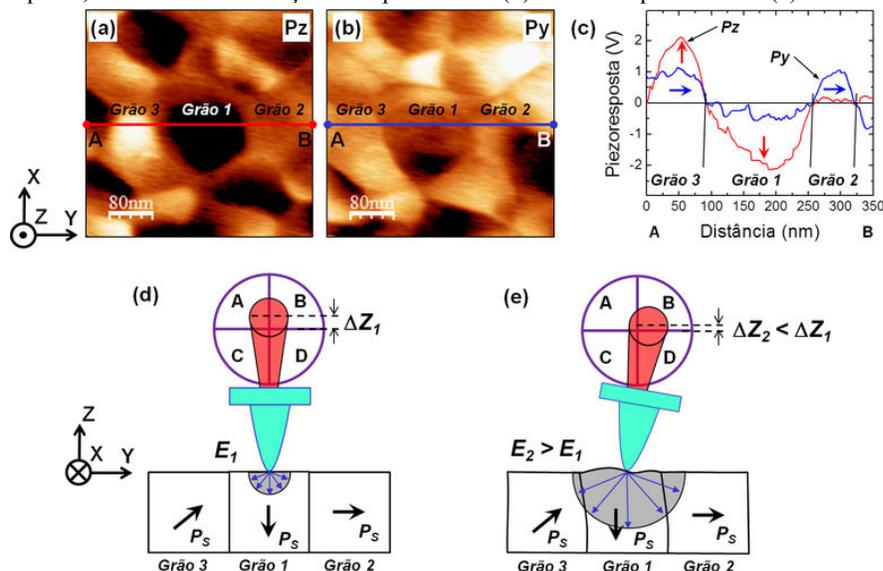


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No PZT 20/80, um fato interessante observado foi a presença de uma inclinação nos dois ciclos da piezo-histerese como indicada pela seta na Figura 5.23(e). O resultado indica que a polarização decresce com o aumento do campo elétrico. Este comportamento pode ser explicado levando-se em consideração que a detecção da polarização através do coeficiente piezoelétrico d_{33} efetivo do grão 1 é obtida pela deflexão ΔZ vertical do sistema ótico do AFM (seção 3.2.1). Na Figura 5.23(a)-(c) são indicados três grãos cuja orientação da polarização de cada um está esquematizada na Figura 5.25 de acordo com as medidas de PFM fora-do-plano e no-plano apresentadas na Figura 5.25(a) e na Figura 5.25(b), respectivamente, e de seus perfis na Figura 5.25(c). Em baixos campos elétricos, onde os grãos adjacentes 2 e 3 não afetam o grão 1, a componente vertical da polarização remanescente local detectada é mais intensa (Figura 5.25(d)). Entretanto, com o aumento do campo elétrico a deformação dos grãos adjacentes promove uma torção horizontal na ponteira reduzindo a sua deflexão vertical que se reflete como uma redução na intensidade da polarização vertical obtida no ciclo de piezo-histerese.

Além disto, os grãos adjacentes sofreram também uma mudança em seu estado de polarização como pode ser facilmente observado nas Figura 5.22(d) para o PZT 40/60 e Figura 5.23(d) para o PZT 20/80, onde apresentam uma imagem da diferença (simples subtração ponto-a-ponto) da piezoresposta fora-do-plano antes e depois da piezo-histerese. Através destas imagens é possível estimar o alcance da polarização adjacente. No PZT 40/60 esta atingiu cerca de 400 nm enquanto que no PZT 20/80 ultrapassou a própria área de varredura que era de $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

Figura 5.25 – Esquemática de três grãos no primeiro ciclo de piezo-histerese em um grão da amostra nanoestruturada de PZT 20/80: medidas de PFM (a) fora-do-plano, (b) no-plano, (c) perfis da polarização fora-do-plano e no-plano, o efeito de deformação da superfície em (d) baixo campo elétrico e (e) alto campo elétrico.

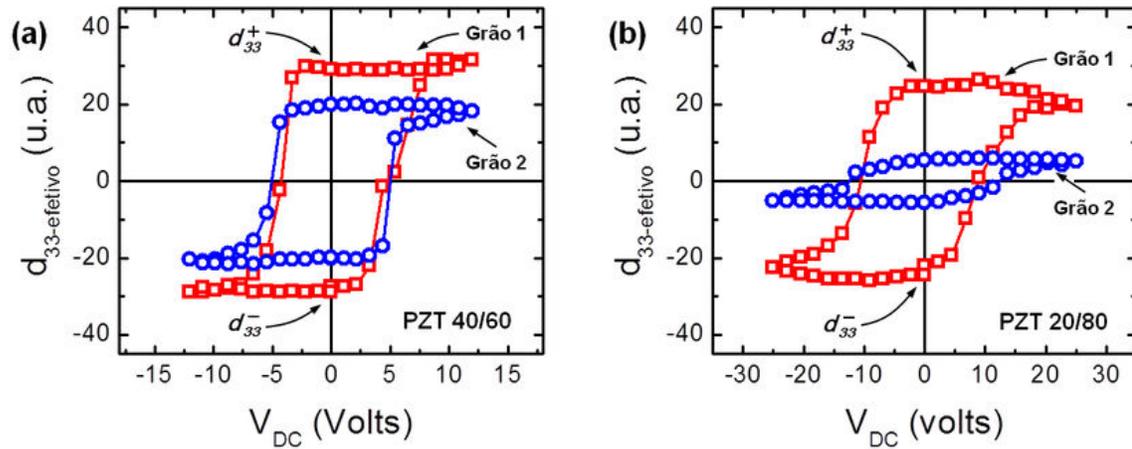


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através destes resultados, está claro que o diâmetro médio da região polarizada nas amostras é muito maior que o diâmetro da ponteira que é de 20 nm sugerindo que o campo elétrico gerado no material pela ponteira é efetivamente estendido para uma área maior do que a área de contato da ponteira. As tensões mecânicas induzidas na direção lateral pelo campo aplicado durante a reorientação de domínios sob a ponteira podem causar também a polarização parcial do material sob a ponteira [146].

Para evitar a influência do chaveamento adjacente e obter informações individuais de cada grão como preparado, foram realizados os mesmos experimentos em grãos distantes em cerca de 2 μm . A Figura 5.26 apresenta os ciclos de piezo-histereses remanescente de dois grãos em cada amostra após o material atingir um estado de polarização remanescente simétrico como mencionado anteriormente. O comportamento ferroelétrico foi observado em todos os grãos medidos, mas os parâmetros obtidos através das piezo-histereses variou em cada grão como pode ser observado nas curvas da Figura 5.26(a) para o PZT 40/60 e Figura 5.26(b) para o PZT 20/80. Isto é constatado através das intensidades do coeficiente d_{33} efetivo obtido entre dois grãos e pelas tensões elétricas DC aplicadas.

Figura 5.26 – Piezo-histerese remanescente de dois grãos distantes ($2\mu\text{m}$) nas amostras nanoestruturadas: (a) PZT 40/60 e (b) PZT 20/80.

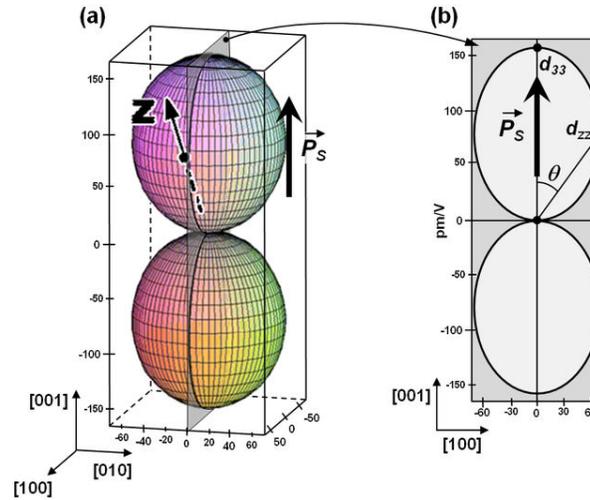


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os resultados indicam que o chaveamento ocorre bruscamente quando a amplitude do pulso é maior que o campo coercitivo. Isso pode ser melhor exemplificado na piezo-histerese do grão 2 do PZT 40/60 na Figura 5.26(a) (símbolo em azul). Trabalhos na literatura indicam que se um pulso de tensão elétrica aplicada for menor que a tensão coercitiva, necessitará de um longo tempo para ocorrer o chaveamento. Mas para um pulso com alta tensão elétrica, a tensão coercitiva será menor [53, 147, 148]. Nas medidas realizadas não foram observadas mudanças significativas quando se alterou os tempos de pulso e intervalo entre pulsos.

Através da Figura 5.26, observa-se uma diferença significativa entre as intensidades de saturação nas piezo-histereses dos dois grãos de cada amostra de modo que $|d_{33}^+ - d_{33}^-|_{\text{grão1}} > |d_{33}^+ - d_{33}^-|_{\text{grão2}}$. Esta diferença de intensidade na pode ser explicada através das diferentes orientações cristalográficas que os grãos do material policristalino podem assumir. Para melhor entender a dependência entre a piezoresposta fora-do-plano com respeito à orientação cristalográfica vamos considerar o coeficiente piezoelétrico d_{33} do PZT 40/60 representado na Figura 5.27. Nesta figura são apresentadas a superfície do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} (campo elétrico e medida do deslocamento mecânico ao longo do eixo-c, direção [001]) e um plano transversal indicando a posição do coeficiente piezoelétrico efetivo d_{33} (campo elétrico e medida perpendicular à superfície da amostra, direção-Z) sendo representado aqui por d_{zz} [149].

Figura 5.27 – Relação entre o coeficiente piezoelétrico longitudinal e a direção da polarização espontânea para simetria tetragonal do PZT 40/60: (a) superfície do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} (campo elétrico e medida ao longo do eixo-c) e (b) projeção do plano cristalográfico [010] de (a) indicando a posição coeficiente piezoelétrico efetivo d_{zz} medido na superfície do material.

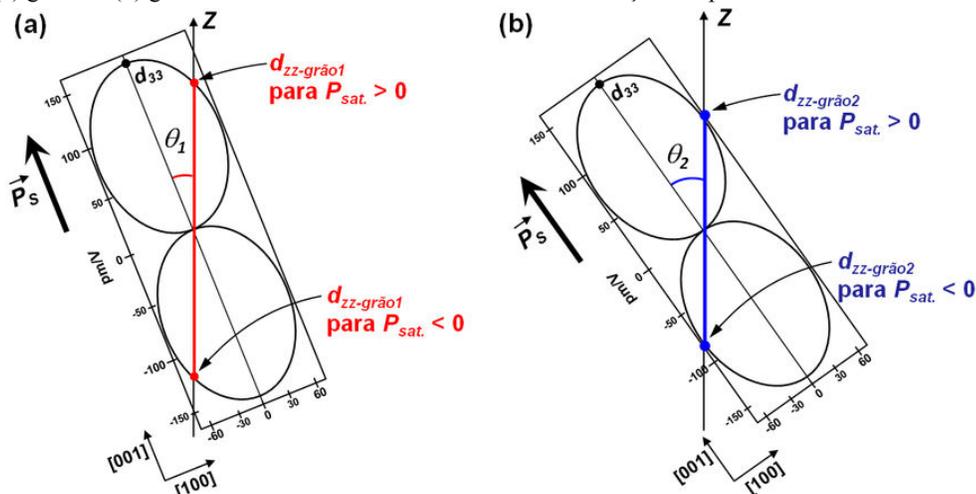


Fonte: Adaptado de HARNAGEA *et al.* [149].

De acordo com a Figura 5.27(b), o valor do coeficiente piezoelétrico efetivo d_{zz} depende do ângulo entre a direção do eixo-c cristalográfico e a direção que se mede a piezo-histerese na superfície da amostra, deste modo, $d_{zz} = d_{zz}(\theta)$. Na condição apresentada nesta figura o valor máximo de $d_{zz}(\theta)$ será quando $\theta = 0$, assim, $d_{zz}(0) = d_{33}$. Isto significa que o coeficiente piezoelétrico efetivo será o próprio coeficiente piezoelétrico longitudinal. Analogamente, se o ângulo θ cresce os valores de d_{zz} decrescem de modo que $d_{zz}(90) = 0$. Este fato foi observado através dos perfis das medidas de PFM fora-do-plano e no-plano vistas na Figura 5.25(c), onde o grão 2 daquela região apresentada na Figura 5.25(a) e (b) apresentou $P_z = 0$ e $P_y \neq 0$. Estes valores correspondem respectivamente a $d_{33-efetivo} = 0$ e $d_{15-efetivo} \neq 0$. Isto significa que o vetor de polarização espontânea P_s é paralela a superfície do grão.

Como os ciclos de piezo-histerese são obtidos através das medidas de PFM perpendicular ao plano da superfície da amostra (direção-Z) e que os valores efetivos (d_{zz} ou $d_{33-efetivo}$) obtido pelas piezo-histereses em saturação resultaram em $d_{zz-grão1} > d_{zz-grão2}$, pode-se afirmar que os ângulos resultam em $\theta_1 < \theta_2$. A Figura 5.28 ilustra como pode ser interpretada a dependência da magnitude efetiva do coeficiente longitudinal piezoelétrico com a orientação cristalina para os dois grãos de PZT 40/60.

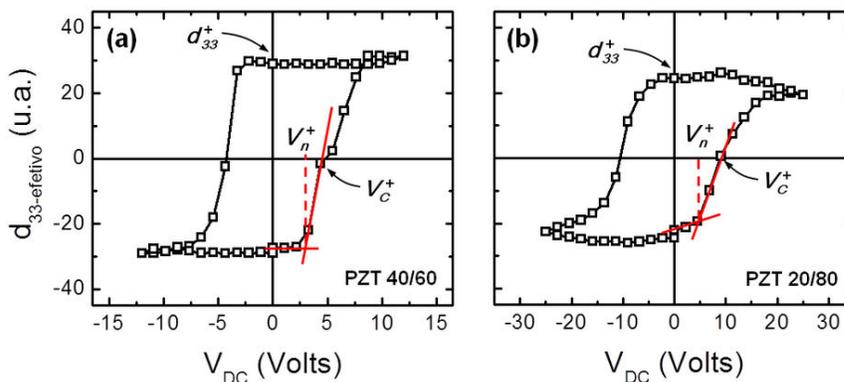
Figura 5.28 – Dependência do coeficiente piezoelétrico efetivo d_{zz} com relação à orientação cristalográfica dos grãos: (a) grão 1 e (b) grão 2. Foram considerados os valores de saturação das piezo-histereses remanescentes.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos ciclos de maior magnitude nas amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80 apresentadas na Figura 5.26, foram obtidos os parâmetros da piezo-histerese com respeito ao valor efetivo do coeficiente piezoelétrico remanescente, $d_{33\text{-efetivo}} = d_{33}^+$, e da tensão coercitiva local, V_c . Esta última é equivalente ao campo coercitivo, pois corresponde à tensão elétrica necessária para fazer a polarização local se anular. Pode-se ainda estimar a tensão crítica de nucleação, V_n . Esta tensão é a necessária para nuclear um novo domínio no grão a partir da qual os valores da piezoresposta começam a mudar rapidamente [100]. A Figura 5.29 apresenta os ciclos de piezo-histerese onde se destacam estes parâmetros e a Tabela 5.1 apresenta os valores locais dos dados experimentais.

Figura 5.29 – Ciclos de piezo-histereses de máxima magnitude das amostras nanoestruturadas de (a) PZT 40/60 e (b) PZT 20/80. São indicadas as tensões coercitiva, V_c , e nucleação, V_n , e do coeficiente efetivo $d_{33\text{-efetivo}}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

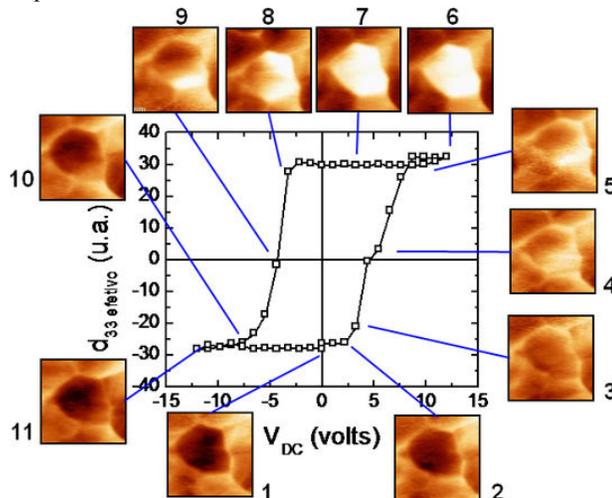
Tabela 5.1 – Dados experimentais das propriedades locais de grãos individuais das amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80 para os ciclos de piezo-histerese de máxima magnitude.

Amostra	$d_{33\text{-efetivo}}$ (u.a.)	V_n (V)	V_c (V)
PZT 40/60	29	3	4,8
PZT 20/80	24,51	4,8	8,85

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para se entender o processo de chaveamento no interior de um grão em nanoescala, foram realizadas sucessivas medidas de PFM fora-do-plano para acompanhar a evolução da polarização durante um ciclo de piezo-histerese remanescente. Esta técnica consiste em reproduzir passo-a-passo um ciclo completo de piezo-histerese aplicando-se um pulso de tensão elétrica no interior de um grão e, logo em seguida, obter a imagem de PFM [150, 151]. A Figura 5.30 apresenta este processo realizado em um grão do PZT 40/60 nanoestruturado. Os pulsos aplicados neste experimento tiveram também a duração de 1 s.

Figura 5.30 – Evolução da polarização em um ciclo de piezo-histerese remanescente realizada sobre um grão do PZT 40/60 nanoestruturado. As imagens ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) mostram o estado do chaveamento do grão durante a sequência de pulsos. O grão possui 150 nm de tamanho lateral.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

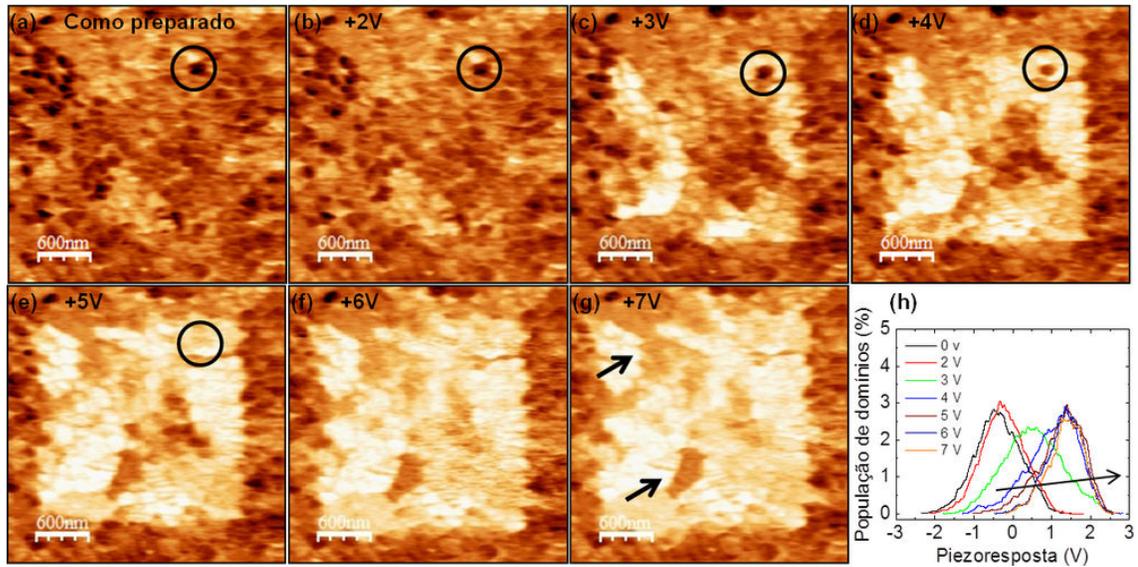
Inicialmente, o grão está com sua polarização $P_z < 0$ de acordo com seu contraste escuro como pode se visto na etapa 1 da Figura 5.30. É possível observar pela sequência desta figura, que o contraste da piezoresposta muda entre as etapas 2 e 3 apesar de não ser visível o início da nucleação após passar pela tensão crítica $V_n = 3\text{V}$. Provavelmente, isso foi ocasionado pela perda de resolução com o desgaste da ponteira. Entretanto, ao ultrapassar a tensão coercitiva positiva, $V_c^+ = 4,8\text{V}$, onde a polarização começa a ser

reorientara, um domínio surge na etapa 4 com $P_z > 0$ e com o contínuo aumento da amplitude do pulso (etapa 5), este domínio recém-formado se expande para as dimensões laterais do grão até atingir a um tamanho de equilíbrio (etapa 6) [152], que depende do valor da tensão máxima aplicada. Neste ponto, a polarização atingiu a saturação positiva quando amplitude de pulso aplicado foi de +12V. No percurso rumo a saturação negativa, a polarização do grão permaneceu imutável (etapa 7) até ser atingida a tensão crítica de nucleação negativa, V_n^- , onde a polarização oposto surge (etapa 8) e toma continuamente toda a área do grão com o incremento da amplitude dos pulsos negativos invertendo-se o processo e atingindo o estado estável de saturação negativa (etapas de 9 até 11).

É bem conhecido que no caso macroscópico, o chaveamento ocorre através da nucleação e crescimento de um grande número de domínios na situação em que o campo elétrico aplicado é uniforme. Assim, a histerese macroscópica reflete o chaveamento médio sobre um grande volume da amostra. Por outro lado, nas condições experimentais de uma medida de PFM, o campo elétrico aplicado pela ponteira é fortemente localizado, não-homogêneo e radial, e a área de contato da ponteira sobre a superfície é muito menor que a área total do grão, portanto, o chaveamento da polarização começa com a nucleação de um único domínio apenas sob a ponta até se expandir pelo volume do grão e se estabilizar em um estado estável de polarização [151]. Na literatura, isto é reportado como mobilidade da parede de domínios que se expandem para a lateral e na direção do substrato [153].

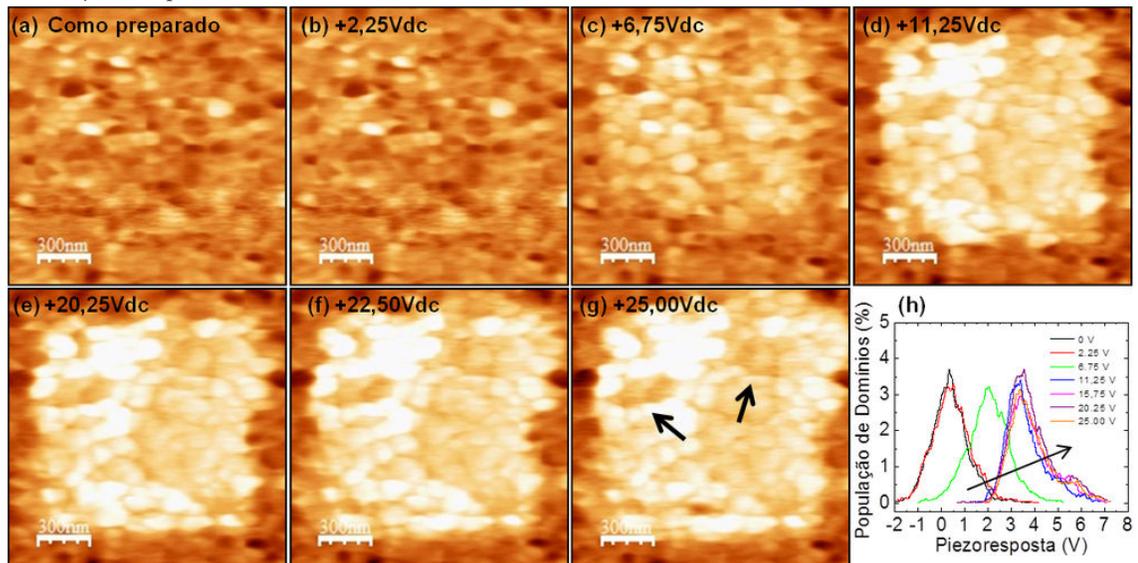
A partir dos parâmetros da Tabela 5.1 e com o objetivo de obter informações mais gerais com respeito à magnitude do coeficiente piezoelétrico d_{33} -efetivo devido às diferentes orientações cristalográficas de cada grão nas amostras nanoestruturadas, foi realizado o processo de chaveamento coletivo nas amostras aplicando-se progressivamente tensões elétricas dentro de uma área quadrada. As Figura 5.31 e Figura 5.32 apresentam os resultados desse processo para as nanoestruturas de PZT 40/60 e PZT 20/80, respectivamente. Os gráficos de piezo-histogramas obtidos correspondem às áreas onde foi realizado o chaveamento coletivo. Como o tamanho de grão entre as amostras são diferentes, foram usadas áreas mais adequadas de modo a se observar uma quantidade significativa de grãos e sua mudança de polarização de cada amostra.

Figura 5.31 – (a)-(g) Processo de polarização coletiva em uma amostra nanoestruturada de PZT 40/60 e (h) piezo-histograma das áreas chaveadas. As áreas de chaveamento e de observação são de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.32 – (a)-(g) Processo de polarização coletiva em uma amostra nanoestruturada de PZT 20/80 60 e (h) piezo-histograma das áreas chaveadas. As áreas de chaveamento e de observação são de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e de $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Inicialmente, na Figura 5.31(a) para o PZT 40/60 e na Figura 5.32(a) para o PZT 20/80, obtém-se as medidas típicas de PFM fora-do-plano dos materiais como preparados, onde se nota grãos com contrastes claro ($P_z > 0$) e escuro ($P_z < 0$) que correspondem a uma determinada direção cristalográfica como discutido anteriormente e a apresentada na Figura 5.28.

Após a realização de uma varredura onde foi aplicada uma tensão elétrica inferior à tensão de nucleação, $V_{dc} < V_n^+$, não ocorreu mudanças significativas na polarização dos grãos (Figura 5.31(b) e Figura 5.32(b)). Isto pode ser constatado ao se comparar as duas primeiras curvas do piezo-histograma na Figura 5.31(h) para o PZT 40/60 e na Figura 5.32(h) para o PZT 20/80. A primeira curva corresponde à distribuição de domínios fora-do-plano para o material como preparado ao passo que a segunda apresenta a distribuição após a aplicação de $V_{dc} < V_n^+$.

Entretanto, ficou claro que o chaveamento iniciou-se em alguns grãos quando V_{dc} aplicado foi igual ou ligeiramente maior que V_n^+ para cada material (Figura 5.31(c) e Figura 5.32(c)). Isto pode ser visto pela terceira curva dos piezo-histogramas onde há um deslocamento mais acentuado da distribuição de domínios para a região de piezoresposta positiva dos gráficos. Este resultado indica que em uma parte dos grãos a direção cristalográfica é mais favorável ao chaveamento, pois isto ocorreu através de uma tensão próxima da tensão crítica de nucleação de domínio enquanto que outros permaneceram imutáveis como pode ser observado em um grão destacado pelo círculo da Figura 5.31(c).

Nas etapas seguintes onde foram aplicadas tensões elétricas superiores a tensão coercitiva dos materiais, $V_{dc} > V_C^+$, a quantidade de grãos chaveados cresceu rapidamente e atingiram um estado de polarização praticamente constante para $V_{dc} \gg V_C^+$. Este comportamento pode ser bem observado através das curvas de piezo-histograma mais a direita dos gráficos na Figura 5.31(h) para o PZT 40/60 e na Figura 5.32(h) para o PZT 20/80 indicando que os grãos atingiram a saturação na polarização. Este resultado está de acordo com os observados nas medidas locais de piezo-histerese obtidos anteriormente.

Um fato a ser destacado na última etapa é que mesmo após ser atingida a polarização de saturação na área chaveada existem grãos que tiveram sua polarização modificada, mas não atingiram a saturação plena. Isto pode ser visto através das intensidades inferiores de certos grãos em comparação com a maioria como estão indicados pelas setas na

Figura 5.31(g) e na Figura 5.32(g). Estes grãos correspondem aqueles com menor magnitude do coeficiente piezoelétrico $d_{33\text{-efetivo}}$ como foi discutido anteriormente.

Portanto, estes resultados complementam de forma mais geral os resultados da piezo-histerese com respeito a dependência local do efeito eletromecânico em função da orientação cristalográfica de cada grão das amostras.

5.2.4 – Reorientação dos domínios ferroelétricos no-plano por PFM

O principal interesse no estudo do processo de chaveamento dos materiais ferroelétricos é determinar como são reorientados os domínios e a evolução deste processo sob determinadas condições. Como foi discutido na *seção 5.1.1*, a reorientação no-plano dos domínios ferroelétricos da cerâmica de PZT 40/60 ocorreu em função do sentido positivo da varredura lenta realizada na direção-Y durante a aplicação de um alto campo elétrico. Entretanto, a reorientação da polarização fora-do-plano dependia apenas do sentido vertical (direção-Z) do campo elétrico aplicado. Apenas este experimento não explica tudo, pois a varredura lenta possui o movimento de varredura rápida realizada na direção-X de ida e volta da sonda (*seção 3.2.3*), logo não se tem ainda informações a respeito da reorientação no-plano na direção-X.

Deste modo, para investigar mais completamente a dependência da reorientação ferroelétrica fora-do-plano e no-plano com respeito ao movimento relativo entre a ponteira e a superfície, foram realizadas 5 linhas de varreduras do microscópio nas direções X e Y através de litografia ferroelétrica por PFM (*seções 3.5.3 e 4.6.4*). Estas linhas formaram no material ferroelétrico o que será chamado deste ponto em diante no texto de “faixa de polarização”. Neste experimento, foi aplicada uma tensão elétrica de $25V_{dc}$ entre a ponteira e o eletrodo inferior da amostra nanoestruturada de PZT 20/80 para gerar o campo elétrico de chaveamento (ou escrita no material).

Na Figura 5.33 e Figura 5.34 são apresentados os resultados obtidos deste experimento para o chaveamento fora-do-plano e no-plano nas direções Y e X, respectivamente. O campo elétrico aplicado está sempre no sentido +Z de acordo com o sistema de coordenadas apresentado nas figuras.

Inicialmente, a ponteira foi movida 5 vezes no sentido -Y durante a aplicação do campo elétrico para a escrita da primeira faixa de polarização (faixa à esquerda na Figura 5.33(a) e Figura 5.33(c)). Em seguida, foi realizado o mesmo procedimento no sentido +Y para a escrita da segunda faixa de polarização (faixa à direita na Figura 5.33(a) e Figura

5.33(c)). O comprimento de cada faixa obtida foi cerca de 12 μm por 560 nm de largura como visto na Figura 5.33(e) que pertence uma área total de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. De acordo com os resultados obtidos pela piezoresposta fora-do-plano na Figura 5.33(a), a reorientação da polarização perpendicular à superfície independe do movimento da ponteira sobre a superfície, pois ambas as faixas de polarização possuem $P_z > 0$ (contraste claro). Isto é verificado pelo perfil da linha A-B na Figura 5.33(b).

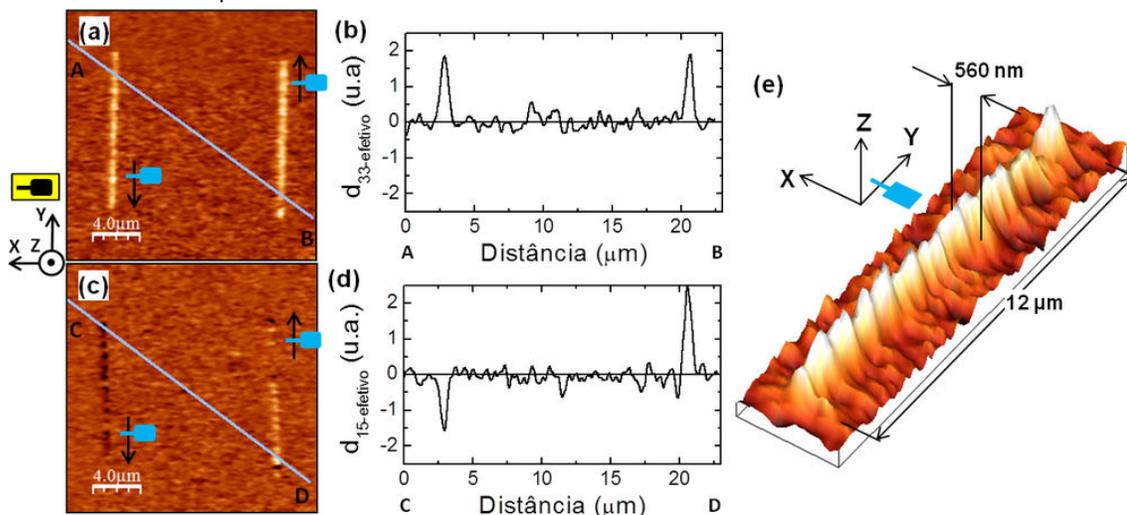
Por outro lado, a reorientação da polarização no-plano da superfície apresentou uma dependência com o sentido de escrita das faixas. Quando a ponteira realizou o seu movimento no sentido $-Y$ a polarização apresentou $P_y < 0$ (contraste escuro), enquanto que no sentido $+Y$ a polarização resultante foi $P_y > 0$ (contraste claro) como pode ser observado na piezoresposta no-plano (yPFM) visto nas Figura 5.33(c) e constatado no perfil da linha C-D na Figura 5.33(d).

Posteriormente, um experimento semelhante foi realizado na direção-X dentro de uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. A faixa de polarização superior na Figura 5.34(a) e (c) foi escrita movendo-se a ponteira 5 vezes no sentido $-X$ durante a aplicação do campo elétrico. Do mesmo modo, a ponteira foi movida no sentido $+X$ para a escrita da faixa de polarização inferior na Figura 5.34(a) e (c). As faixas de polarização obtidas foram de 8 μm de comprimento por 560 nm de largura aproximadamente.

A piezoresposta no-plano na Figura 5.34(a) indica que a reorientação da polarização perpendicular (direção-Z) é independente da trajetória da ponteira como no experimento anterior. Isto também é observado pela linha do perfil A-B na Figura 5.34(b) onde ambas as faixas de polarização possuem $P_z > 0$ (contraste claro). Entretanto, neste experimento a piezoresposta no-plano (yPFM) na Figura 5.34(c) indica que também a orientação da polarização independe do sentido da trajetória na direção-X. Mas, neste caso, as duas faixas de polarização possuem ambos os sentidos de P_y , sendo que $P_y > 0$ (contraste claro) está na parte inferior das faixas enquanto que $P_y < 0$ (contraste escuro) está na parte superior.

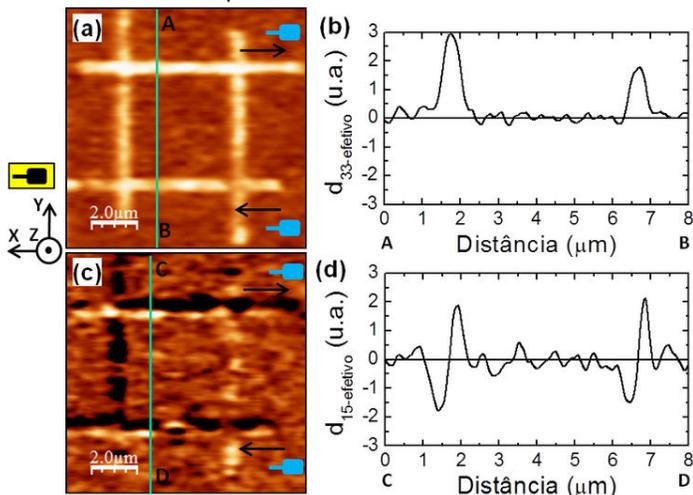
Este fato pode ser observado ainda pelo perfil da linha C-D na Figura 5.34(d), onde cada faixa apresenta uma mudança brusca de contraste escuro-claro exibindo, assim, dois picos simétricos de polarização no-plano da superfície na direção-Y.

Figura 5.33 – Dependência do chaveamento ferroelétrico na amostra nanoestruturada de PZT 20/80 em função da varredura no eixo-Y durante aplicação de $+25V_{dc}$: imagens da piezoresposta (a) fora-do-plano e (c) no-plano após as varreduras como indicadas pelas setas, (b) e (d) perfis da linhas A-B e C-D das respectivas piezorespostas, e (e) visão em perspectiva da piezoresposta fora-do-plano de uma faixa de polarização. A área varrida foi de $20 \times 20 \mu m^2$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.34 – Dependência do chaveamento ferroelétrico na amostra nanoestruturada de PZT 20/80 em função da varredura no eixo-X durante aplicação de $+25V_{dc}$: imagens da piezoresposta (a) fora-do-plano e (c) no-plano após as varreduras como indicadas pelas setas, (b) e (d) perfis da linhas A-B e C-D das respectivas piezorespostas. A área varrida foi de $10 \times 10 \mu m^2$.

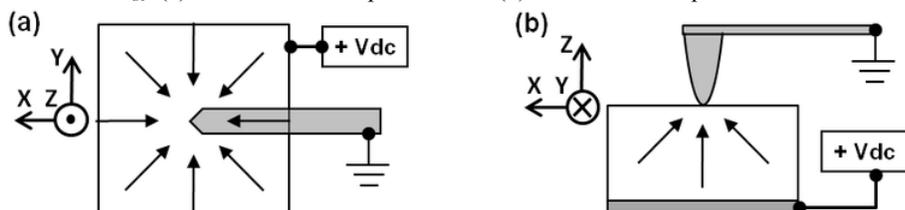


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Estes resultados podem ser explicados considerando o campo elétrico radial [130] que a ponteira exerce sobre a amostra como indicado no esquema da Figura 5.35. Nesta esquematização a ponteira está no menor potencial enquanto o eletrodo inferior recebe a tensão elétrica $V_{dc} > 0$. A Figura 5.35(a) apresenta uma visão superior do campo elétrico

radial do ponto de vista da ponteira indicando as projeções do vetor de campo elétrico no plano X-Y da amostra e a Figura 5.35(b) exibe uma visão lateral dos mesmos vetores com uma projeção no plano X-Z.

Figura 5.35 – Esquema do vetor de campo elétrico radial com a ponteira no menor potencial e o eletrodo inferior com a tensão elétrica V_{dc} : (a) visão de cima do plano X-Y e (b) visão lateral do plano X-Z.



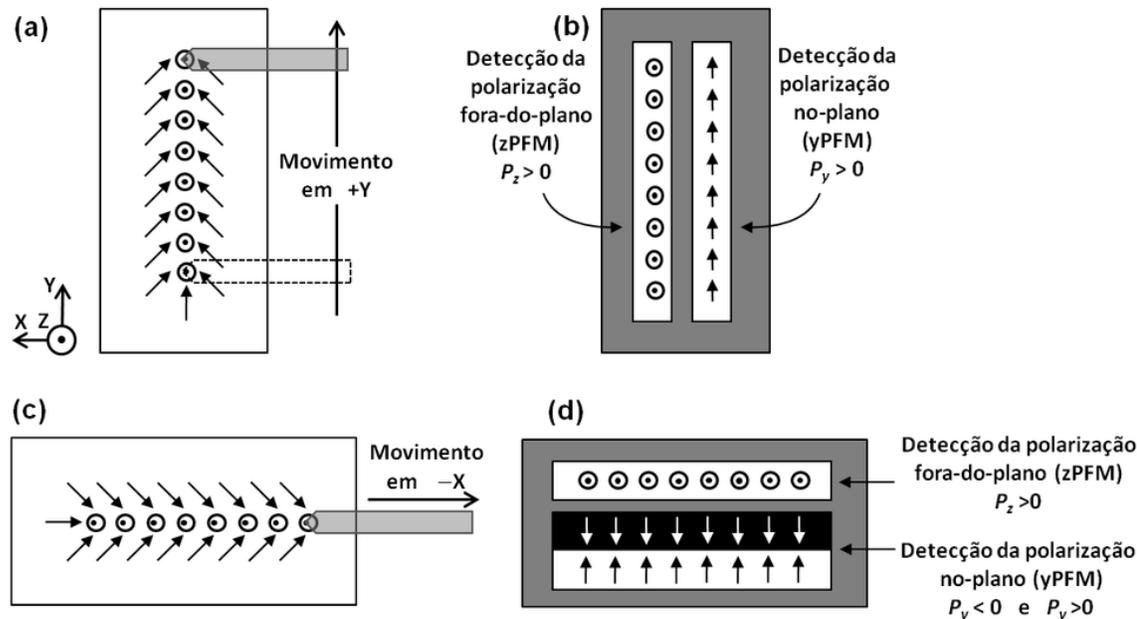
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Considerando a esquematização do experimento apresentado na Figura 5.36(a) e (c) e o modelo radial do campo elétrico na Figura 5.35, uma esquematização da reorientação resultante da polarização é apresentada na Figura 5.36(b) e (d), onde são retratadas as duas componentes de piezoresposta detectadas para cada faixa de polarização.

Quando se aplica o campo elétrico e se desloca a ponteira no sentido +Y (Figura 5.36(a)) a polarização da superfície adquirida assume a configuração +Z ($P_z > 0$) devido à projeção +Z do campo elétrico ($E_z > 0$) como indicado no contraste claro na piezoresposta fora-do-plano na Figura 5.36(b). Isto explicando os resultados observados na Figura 5.33(b) e Figura 5.34(b). Entretanto, devido à trajetória da ponteira está no sentido +Y, a componente efetiva do campo elétrico no-plano que reorienta a polarização está em +Y também, além das componentes laterais $-X$ e $+X$ como está ilustrado na Figura 5.36(a). Mas devido à detecção da piezoresposta no-plano ter apenas uma única direção, neste caso yPFM, somente é possível observar a projeção +Y da polarização como indicado no contraste claro na piezoresposta no-plano na Figura 5.36(b). Isto explica a faixa de polarização obtida na direita da Figura 5.33(b).

Analogamente, esta interpretação pode ser aplicada para a orientação da polarização durante a trajetória da ponteira em $-X$ como ilustrada na Figura 5.36(c). Assim, a polarização resultante adquire a configuração +Z, pois a componente $E_z > 0$, e $-X$ pelo sentido do movimento. As componentes laterais detectadas estão, neste caso, em $-Y$ e $+Y$. Isto esclarece os resultados observados nas duas faixas de polarização horizontais na Figura 5.34(b) com os perfis simétricos apresentados Figura 5.34(d).

Figura 5.36 – Esquema do experimento de orientação da polarização no-plano pelo vetor de campo elétrico radial e detecção por piezoresposta: (a) trajetória +Y, (b) detecção da polarização resultante, (c) trajetória +X, (d) detecção da polarização.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

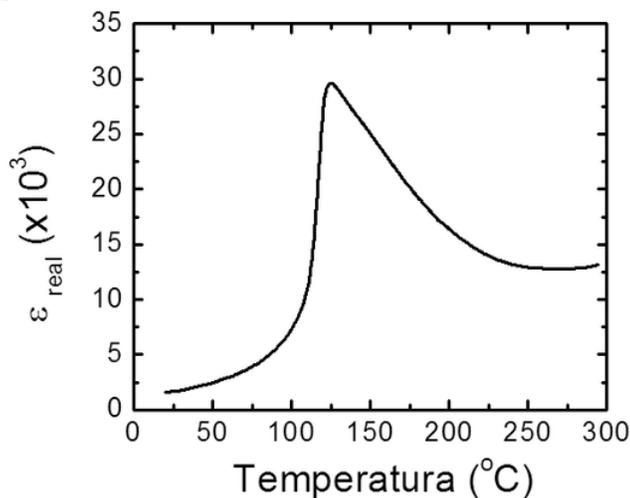
Estes resultados reforçam a análise realizada na piezoresposta fora-do-plano e no-plano no processo de chaveamento da cerâmica de PZT 40/60 anteriormente descrita na *seção 5.1.1*. Além disto, o procedimento realizado nesta investigação permitiu determinar uma relação entre a trajetória da ponteira durante a aplicação de um campo de chaveamento e o controle da orientação da polarização paralelo à superfície da amostra.

5.3 – Estudos de domínios ferroelétricos em alta temperatura na cerâmica de PLT 21

Como foi discutido no *Capítulo 2*, os materiais ferroelétricos possuem uma característica própria de transição de fase estrutural onde o material muda de fase ferroelétrica para paraelétrica em função da temperatura. Nesta última, a estrutura cristalina é cúbica não existindo mais a polarização espontânea e, conseqüentemente, a estrutura dos domínios ferroelétricos desaparece.

Para o estudo da transição de fase ferroelétrica em nanoescala foi usada a amostra de PLT 21 cuja transição de fase está em torno de 125°C como está apresentada no gráfico de permissividade elétrica real em função da temperatura na Figura 5.37. Esta temperatura está dentro da região em alta temperatura que o microscópio pode trabalhar sem danos a sonda como foi discutido na *seção 4.6.7*.

Figura 5.37 – Curva da permissividade elétrica real em função da temperatura de uma amostra de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ com o ponto de transição de fase em torno de 125°C .



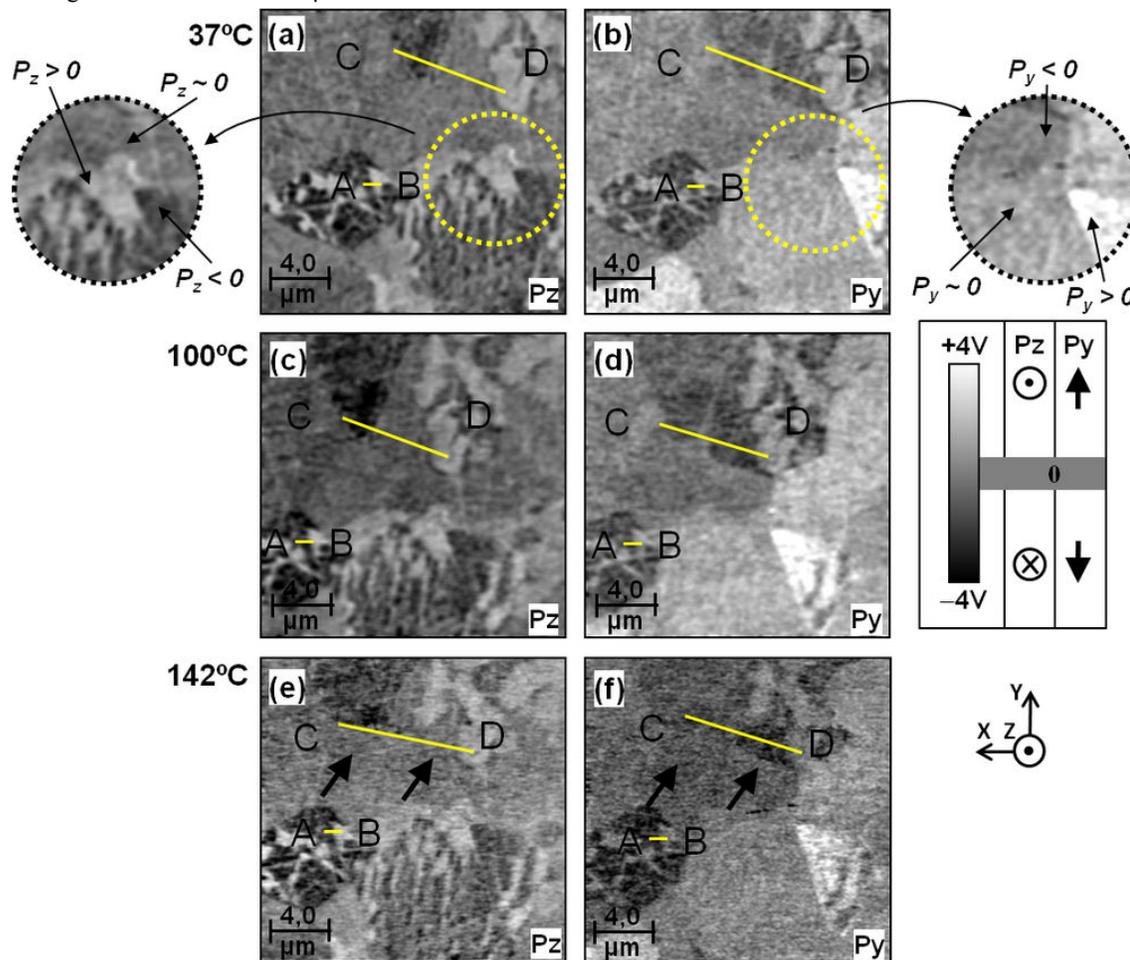
Fonte: Resultado adaptado de LONDOÑO BADILLO [47].

Para observar o comportamento da transição de fase ferroelétrica em nanoescala foram realizadas medidas de piezoresposta durante o aquecimento nas temperaturas: 37°C , 100°C e 142°C . Este experimento foi realizado em vácuo após três trocas de gás de N_2 . A Figura 5.38 apresenta as imagens de piezoresposta fora-do-plano e no-plano obtidas simultaneamente durante o processo de aquecimento. Cada medida foi realizada após cerca de 1 hora de estabilização da temperatura na amostra.

Apesar dos artefatos gerados (riscos, ruídos térmicos e mecânicos, deformação e deslocamento de imagem), é possível observar que neste material há padrões de domínios ferroelétricos em temperatura ambiente de cerca de 37°C que delimitam o contorno de grãos como visto nas imagens de piezoresposta fora-do-plano e no-plano na Figura 5.38(a) e (b), respectivamente.

A área destacada pelo círculo pontilhado na Figura 5.38(a) exibe nanoregiões com contrastes claro ($P_z > 0$) e escuro ($P_z < 0$) ao passo que há outras regiões aparentemente sem intensidade na medida de PFM fora-do-plano. Isso indica que nesta última nanoregião a polarização espontânea está provavelmente paralela ao plano da superfície sem componente normal ($P_z \sim 0$) como pode ser observado na medida de PFM no-plano na mesma região destacada pelo círculo pontilhado na Figura 5.38(b). Este mesmo padrão de domínios foi observado nas medidas durante o aquecimento em temperaturas inferiores a temperatura de transição de fase ferroelétrica, $T = 100^\circ\text{C} < T_C$, como pode ser visto na Figura 5.38(c) e (d).

Figura 5.38 – Medidas de PFM durante o aquecimento da amostra cerâmica de PLT 21: (a), (c), (e) piezoresposta fora-do-plano e (b), (d), (f) piezoresposta no-plano nas temperaturas de 37°C, 100°C e 142°C. As varreduras abrangem uma área de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

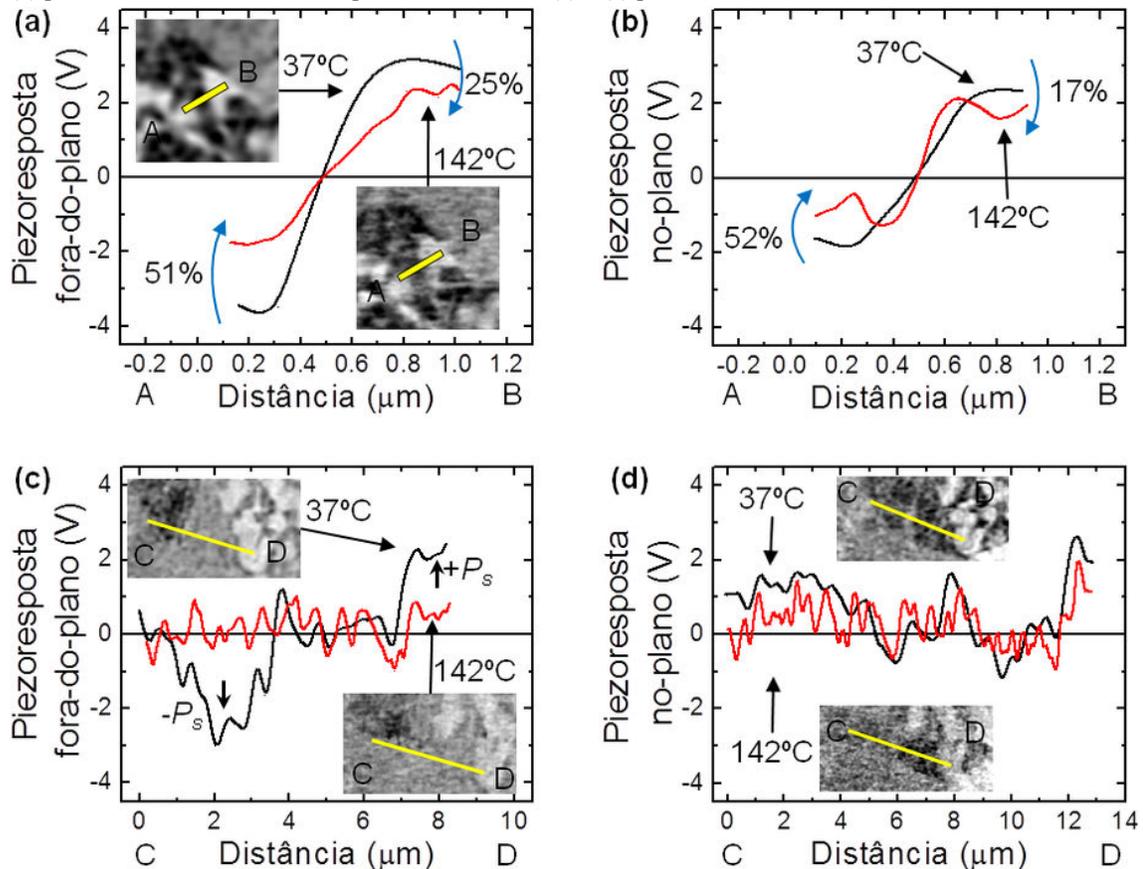


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para uma temperatura superior a T_C não foi observado o desaparecimento total da estrutura de domínios ferroelétricos no PLT 21 mesmo após varias repetições deste mesmo experimento como pode ser notado na Figura 5.38(e)-(f) quando a superfícies da amostra estava submetida a uma temperatura de 142°C. Entretanto, nesta temperatura é possível observar algumas mudanças locais no estado de polarização na superfície da amostra além das mudanças no padrão de domínios como indicado pelas setas na Figura 5.38(e)-(f) quando comparada com a Figura 5.38(c)-(d) para amostra a 100°C. Para uma obsevação mais detalhada deste comportamento, são analisados os perfis da linha A-B de piezoresposta em determinadas regiões onde aparentemente o padrão de domínios ferroelétricos mudou entre as

temperaturas de 37°C e 142°C como apresentado na Figura 5.39. Todos os perfis desta figura exibem um comportamento similar onde a intensidade da medida se reduz como pode ser visto na parede de domínios apresentado na Figura 5.39(a) e (b), respectivamente, para as medidas de PFM fora-do-plano e no-plano.

Figura 5.39 – Análise das medidas de piezoresposta em alta temperatura na amostra cerâmica de PLT 21: (a) e (b) perfis da linha A-B sobre uma parede de domínio, (c) e (d) perfis da linha C-D.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através destes perfis, foi possível estimar a redução da intensidade do sinal nas medidas de PFM nas duas polarizações opostas próximas à parede de domínios. A polarização negativa fora-do-plano (a esquerda da Figura 5.39(a)) se reduziu em 51% ao passo que a positiva teve 25% de redução (a direita da Figura 5.39(a)). Do mesmo modo, as polarizações negativas e positivas no-plano (Figura 5.39(b)) tiveram uma redução em 52% e 17%, respectivamente. Em outras regiões, como apresentado na Figura 5.39(c) e (d), os perfis C-D demonstraram que ocorreu uma redução mais significativa. Na Figura 5.39(c), o perfil indica que as polarizações negativas e positivas na medida de PFM fora-do-plano tornou-se próxima de zero tal como o perfil da medida de PFM no-plano na Figura 5.39(d).

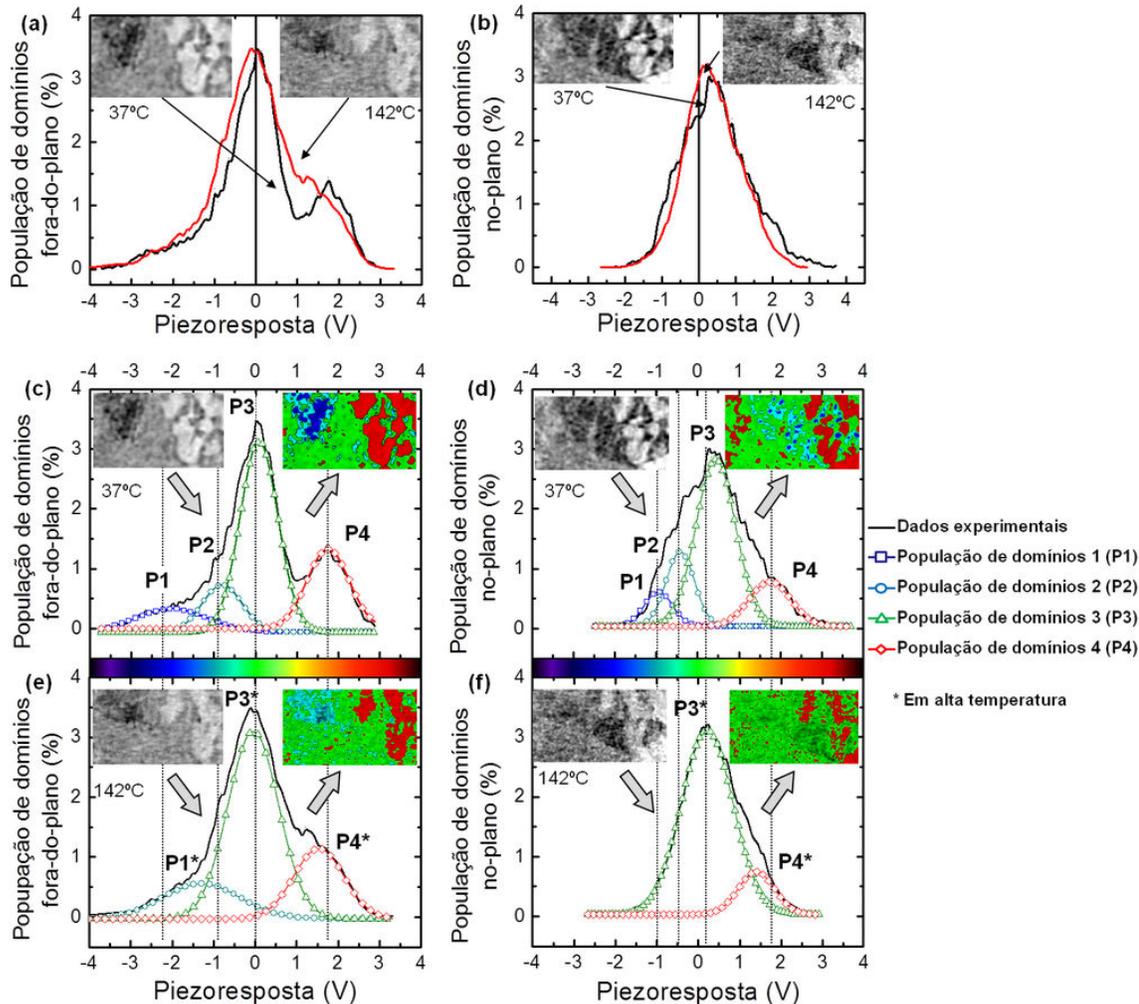
Para uma análise mais geral desta última região é apresentado na Figura 5.40 o histograma das medidas de PFM em diferentes temperaturas. A comparação dos piezo-histogramas das medidas de PFM fora-do-plano na Figura 5.40(a) e no-plano na Figura 5.40(b) possibilita observar a mudança da distribuição das populações de domínios nas temperaturas de 37°C e 142°C. Isto fica mais evidente na deconvolução de cada uma dos piezo-histogramas em diferentes picos superpostos como apresentado na Figura 5.40(c) e (e) para PFM fora-do-plano e na Figura 5.40(d) e (f) para PFM no-plano. A posição destes picos nas diferentes temperaturas nos fornece informações valiosas da mais provável configuração de domínios da região analisada.

Foram observados na temperatura de 37°C quatro distintas populações de domínios denominadas de P1, P2, P3 e P4 tanto para o PFM fora-do-plano como no-plano. Nos histogramas, as posições destas populações foram indicadas por linhas tracejadas. As pequenas imagens à esquerda nos gráficos da Figura 5.40(c)-(f) apresentam as regiões originais de onde os histogramas foram gerados. As imagens à direita representam as mesmas regiões onde as cores de cada área correspondem às populações. O símbolo de “*” denota estas populações em alta temperatura.

Entretanto, na temperatura de 142°C a configuração dos picos teve uma alteração. A configuração dos domínios fora-do-plano nesta temperatura como apresentado na Figura 5.40(e) apresenta apenas três picos. As populações P1* e P4* são resultado do deslocamento para próximos de zero das respectivas populações P1 e P4. A população P2 sumiu e, provavelmente, se agregou a P3*, pois a meia largura deste pico aumentou em comparação a P3 original a 37°C.

O mesmo comportamento da distribuição das populações de domínios no-plano também é observado como apresentados nas Figura 5.40(d) e (f). Neste caso, em alta temperatura permaneceram evidentes apenas as populações P3* e P4*. As populações iniciais P1 e P2 na temperatura de 37°C sumiram e, provavelmente, se agregando a população P3*, pois ocorreu um aumento na meia largura de P3* quando comparado com P3 do mesmo modo que ocorreu no caso fora-do-plano. Além disso, a população P4* sofreu um deslocamento para o zero.

Figura 5.40 – Comparação e deconvolução dos piezo-histogramas das medidas de PFM para as temperaturas de 37°C e 142°C da amostra cerâmica de PLT 21. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos das populações de domínios em baixa temperatura de 37°C. As imagens de piezorespostas a direita de cada histograma indicam as áreas correspondentes as populações P1, P2, P3 e P4.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Todas estas evidências indicam que a superfície da amostra de PLT 21 teve significativamente uma mudança no estado de polarização. O deslocamento dos picos das populações de domínios em alta temperatura como apresentado anteriormente na Figura 5.40 é reflexo da redução da intensidade da polarização do material como visto na Figura 5.39(a) e (b). Além disto, o desaparecimento de algumas populações de domínios com seu agregamento a população simétrica em zero como P3 é efeito da redução mais acentuada da polarização que algumas regiões apresentam como indicado nos perfis das Figura 5.39(c) e (d).

Um fator que pode estar interferindo na observação da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica é a característica da amostra de PLT 21 possuir uma transição com uma queda suave na curva como visto na Figura 5.37. Esta característica aliada à limitação do

sistema de aquecimento em 142°C (*seção 4.6.7*) que impede atingir temperaturas superiores não permite uma melhor avaliação.

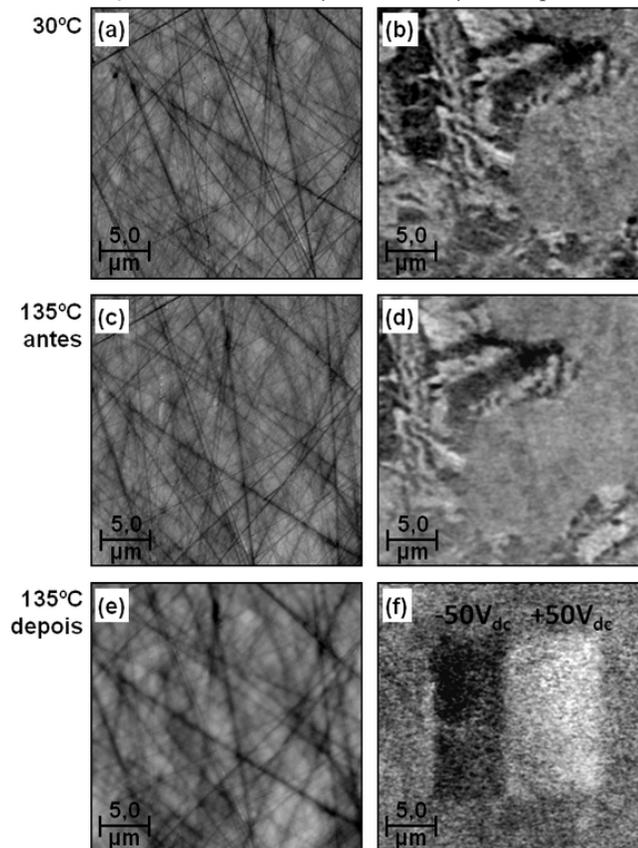
Entretanto, este comportamento está de acordo com experimentos semelhantes na literatura. Trabalhos realizados por Okino *et al.* [154] em cristais de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ por PFM em altas temperaturas também relatam a observação do padrão de domínios ferroelétricos abaixo e acima da temperatura de Curie. Recentemente, um trabalho realizado através de PFM em alta temperatura por Kholkin e Kiselev *et al.* [155] em materiais cerâmicos de PLZT 8/65/35 e monocristais de PZN-4.5%PT reporta que a estrutura de domínios na superfície das amostras persiste mesmo em cerca de 80°C acima de T_C para estes materiais ocorrendo apenas um decréscimo da polarização durante o processo de aquecimento.

Para avaliar se a amostra de PLT 21 ainda podia ter sua polarização reorientada e reter a polarização remanescente a amostra foi aquecida nas mesmas condições anteriores até a temperatura de 135°C. Após sua estabilização térmica, foi aplicado um campo elétrico através de uma tensão simétrica de 50V_{dc} sobre uma área de 15×15 μm². A Figura 5.41 apresenta as imagens de piezoresposta fora-do-plano durante este procedimento.

Neste experimento, as imagens de topografia na Figura 5.41(a), (c) e (e) garantem que se permaneceu na mesma região durante todas as medidas. A Figura 5.41(b) apresenta uma estrutura de domínios do material como preparado a temperatura ambiente com regiões claras ($P_z > 0$) e escuras ($P_z < 0$). As regiões em cinza ($P_z \sim 0$) correspondem às componentes do vetor de polarização paralelas ao plano da superfície. Este mesmo padrão foi obtido quando a amostra foi submetida à temperatura de 135°C (Figura 5.41(d)), assim, não mudando sua estrutura de domínios como no experimento anterior. Isto pode ser observado comparando nas Figura 5.41(b) e (d).

Após a aplicação das tensões elétricas simétricas de 50V_{dc} quando a amostra estava em 135°C, foi alcançado o chaveamento de uma área de 15×15 μm² com suas metades opostas de polarização, onde contraste claro significa uma polarização remanescente no sentido +Z ($P_z > 0$) enquanto o contraste escuro corresponde à polarização em -Z ($P_z < 0$) como pode ser visto na Figura 5.41(f).

Figura 5.41 – Imagens de PFM na cerâmica de PLT 21: (a),(c) e (e) topografias e (b),(d) e (f) piezoresposta fora-do-plano nas temperatura ambiente de 30°C, 135°C antes e depois do chaveamento, respectivamente. As áreas de chaveamento e de observação foram de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ e $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Durante a varredura de chaveamento ocorreu um dano na ponteira como pode ser notado pela Figura 5.41(e) de modo a causar uma suavização da topografia quando comparado às imagens topográficas anteriores. No caso particular de microscopia de piezoresposta os movimentos da ponteira são fortemente dependentes da interação com a superfície e isso pode causar artefatos de imagens da topografia e da piezoresposta. Este efeito de artefato provavelmente foi provocado por material agregado à extremidade da ponteira aumentando o seu raio de curvatura ou por quebra da ponteira como foi apresentado na *seção* 3.4.6. Isso causou perda da resolução e redução da intensidade do sinal de piezoresposta fora-do-plano.

Isso pode explicar a drástica redução do contraste de piezoresposta fora-do-plano e praticamente a perda de padrão de domínios ferroelétricos ao redor da área chaveada como observado na Figura 5.41(f). Entretanto, este fato não comprometeu a observação da área chaveamento em alta temperatura, pois a polarização remanescente é geralmente maior que a polarização espontânea do material como preparado, $P_r > P_s$, como os resultados do

chaveamento de uma área na cerâmica de PZT 40/60 (*seção 5.1.1*) e os primeiros dois ciclos da piezo-histerese nas nanoestruturas de PZT 40/60 e PZT 20/80 (*seção 5.2.3*) demonstraram.

Portanto, os resultados acima indicam que nas condições experimentais atingidas o material cerâmico de PLT 21 permaneceu com características ferroelétricas em alta temperatura superior a temperatura de Curie do material.

6 – Conclusões

Neste trabalho, foi investigada em nanoescala a estrutura de domínios ferroelétricos utilizando técnicas de microscopia de piezoresposta (PFM). Para atingir este objetivo, foram utilizadas cerâmicas ferroelétricas policristalinas nas formas de corpos cerâmicos de PZT 40/60 e PLT 21 e amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80. Estes materiais são candidatos potenciais em aplicações tecnológicas como, por exemplo, sensores, guias de onda e memória ferroelétrica não-volatil (NV-FeRAM). Além disto, um microscópio de força atômica foi modificado para usá-lo como um PFM e procedimentos experimentais foram também determinados para a otimização dos parâmetros de medida.

As investigações incluíram medidas da resposta eletromecânica piezoelétrica nas três direções sobre a superfície das amostras. Foram realizadas técnicas de chaveamento local, caracterização local por piezo-histerese, estudos de população de domínios por piezo-histograma e o controle da orientação da polarização ferroelétrica nas direções perpendiculares (fora-do-plano) e paralelas (no-plano) à superfície das amostras. De acordo com as medidas de piezoresposta fora-do-plano e no-plano na cerâmica de PZT 40/60, foram levantadas as três componentes da polarização espontânea (P_x, P_y, P_z) e reconstruída uma estrutura tridimensional de seus domínios ferroelétricos. Isto possibilitou a determinação dos tipos de parede de domínios bem como uma inverticação do comportamento do vetor de polarização espontânea através destas paredes. Foi possível também investigar a resposta efetiva do coeficiente piezoelétrico d_{33} no processo de reorientação dos domínios ferroelétricos em grãos individuais e coletivos nas amostras nanoestruturadas. Além disto, um estudo do comportamento dos domínios ferroelétricos em alta temperatura também foi realizado na amostra de PLT 21. Dentre os resultados obtidos, a seguir são apresentados os mais importantes:

1) Domínios ferroelétricos

A estrutura de domínios ferroelétricos investigada nas três direções na superfície da amostra cerâmica de PZT 40/60 apresentou uma configuração de *twins* típica de materiais ferroelétricos tetragonais. Uma análise detalhada dos dois tipos de parede de domínios encontrados neste material revelou que:

1.1) A orientação do vetor de polarização espontânea através da parede de domínio de 180° ocorre pela redução gradual de sua amplitude passando pelo zero e aumentando no outro sentido, pois os resultados mostram que nas três direções ortogonais as intensidades das componentes da polarização invertem simultaneamente seu sentido ao cruzarem a parede. A largura desta parede foi estimada em ~ 29 nm;

1.2) A mudança da orientação do vetor de polarização espontânea através da parede de domínio de 90° ocorre pela rotação deste vetor, pois os resultados mostram que duas de suas componentes trocam de sentido pela redução de suas intensidades enquanto que a outra permanece praticamente constante na mesma direção. A largura parede de 90° foi estimada em ~ 75 nm;

2) Reorientação da polarização

A investigação da reorientação da polarização realizada na amostra cerâmica de PZT 40/60 e nas amostras nanoestruturadas de PZT 40/60 e PZT 20/80 por varreduras em áreas quadradas e em faixas de polarização revelou que:

2.1) A reorientação da componente da polarização normal à superfície do material depende somente do sentido do campo elétrico aplicado entre a ponteira e o eletrodo inferior;

2.2) A reorientação da componente da polarização paralela à superfície depende do movimento relativo entre a ponteira e a superfície da amostra. Em particular, esta reorientação está associada com o campo elétrico radial que a ponteira produz sobre seu ponto de contato na superfície;

2.3) A partir disso, foi estabelecido um procedimento para controlar a orientação da polarização na superfície do material nas duas componentes: vertical (fora-do-plano) e lateral (no-plano).

3) Comportamento eletromecânico local

As medidas locais realizadas por piezo-histereses remanentes entre diversos grãos diferentes nas amostras nanoestruturadas em conjunto com medidas de piezoresposta fora-do-plano e no-plano sobre os mesmos grãos mostrou que:

3.1) A magnitude da resposta eletromecânica produzida pelo coeficiente piezoelétrico d_{33} na superfície depende da orientação cristalográfica que cada grão possui com relação à superfície da amostra e que este coeficiente medido corresponde a sua projeção vertical;

3.2) De acordo com os resultados obtidos das análises da distribuição da população de domínios pelo piezo-histograma durante o processo de chaveamento coletivo, a orientação cristalográfica pode impedir que alguns grãos atinjam uma reorientação máxima em sua polarização normal à superfície mesmo após aplicados altos campos elétricos;

4) Comportamento ferroelétrico em altas temperaturas

As medidas de piezoresposta fora-do-plano e no-plano em altas temperaturas na amostra cerâmica de PLT 21 revelou que:

4.1) O material submetido à alta temperatura de 142°C, portanto, superior à $T_C = 125^\circ\text{C}$, apresentou ainda padrões de domínios ferroelétricos semelhantes aos observados nas medidas realizadas em temperatura ambiente nas mesmas regiões da superfície. Contudo, verificou-se que ocorreu apenas uma redução na magnitude da polarização espontânea observada por análises das componentes P_z e P_y e pelo deslocamento dos picos das distribuições da população de domínios nestas projeções;

4.2) O material apesar de estar acima da temperatura de T_C , apresentou polarização remanescente após a realização de polarizações por altos campos elétricos indicando, então, que possuía ainda características ferroelétricas.

7 – Proposta de trabalhos futuros

Poderiam ser realizados novos estudos usando as técnicas de PFM em nanoescala sobre os materiais investigados nesta tese bem como em novos materiais e responder algumas questões não resolvidas neste trabalho. Assim, alguns trabalhos futuros podem centrar-se sobre as seguintes questões:

- Realizar trabalhos sistemáticos com respeito ao efeito eletromecânico efetivo em materiais nanoestruturados de um mesmo sistema de materiais com composições diferentes;
- Implementar o sistema térmico do AFM para atingir temperaturas mais elevadas e realizar estudos de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em nanoescala em outros sistemas de materiais para levantar uma fenomenologia que explique mais rigorosamente comportamento dos domínios em altas temperaturas.

8 – Referências

- [1] WANG, Y. *et al.* Preparation of PbTiO₃ nanoceramics based on hydrothermal nanopowders and characterization of their electrical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 1-2, p. 10-13, 2010.
- [2] NAGARAJAN, V. *et al.* Ferroelastic domain wall dynamics in ferroelectric bilayers. **Acta Materialia**, v. 58, n. 16, p. 5316-5325, 2010.
- [3] TITOV, V. V. *et al.* Studies of Domain and Twin Patterns in NaNbO₃-Gd(1/3)NbO₃ Solid Solution Crystals. **Ferroelectrics**, v. 374, n. 1, p. 58-64, 2008.
- [4] WANG, Z. Y. *et al.* Atomic force microscope observations of domains in fine-grained bulk lead zirconate titanate ceramics. **Smart Materials & Structures**, v. 12, n. 2, p. 217-222, 2003.
- [5] VERARDI, P. *et al.* Epitaxial piezoelectric PZT thin films obtained by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 318, n. 1-2, p. 265-269, 1998.
- [6] OH, S. H.; JANG, H. M. Two-dimensional thermodynamic theory of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. **Physical Review B**, v. 62, n. 22, p. 14757-14765, 2000.
- [7] ZHENG, X. J. *et al.* Ferro-piezoelectric properties of 0.94(Na(0.5)Bi(0.5))TiO₃-0.06BaTiO₃ thin film prepared by metal-organic decomposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, n. 1, p. 129-133, 2010.
- [8] KALININ, S. V.; SETTER, N.; KHOLKIN, A. L. Preface to Special Topic: Invited Papers from the International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, Aveiro, Portugal, 2009. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 4, p. 041901-1, 2010.
- [9] ZHAO, W. *et al.* Effect of anion on micro/nano-tribological properties of ultra-thin imidazolium ionic liquid films on silicon wafer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 332, p. 78-83, 2009.
- [10] SAURENBACH, F.; TERRIS, B. D. Imaging of Ferroelectric Domain-Walls by Force Microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 17, p. 1703-1705, 1990.
- [11] REN, S. B. *et al.* In situ study of the evolution of domain structure in free-standing poly-crystalline PbTiO₃ thin films under external stress. **Physical Review B**, v. 55, n. 6, p. 3485-3489, 1997.
- [12] XU, Y. **Ferroelectric Materials and Their Applications**. Amsterdam: North-Holland, 1991. 391 p.
- [13] ROBERTS, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. **Physical Review**, v. 71, n. 12, p. 890-895, 1947.

- [14] MERZ, W. J. Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals. **Physical Review**, v. 95, n. 3, p. 690-698, 1954.
- [15] HOOTON, J. A.; MERZ, W. J. Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals. **Physical Review**, v. 98, n. 2, p. 409-413, 1955.
- [16] ARLT, G. Twinning in Ferroelectric and Ferroelastic Ceramics - Stress Relief. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 6, p. 2655-2666, 1990.
- [17] O'KEEFE, M. A. Third TEAM Workshop. **Microscopy & Microanalysis**, v. 9, p. 936-937, 2003.
- [18] KALININ, S. V.; BONNELL, D. A. Screening phenomena on oxide surfaces and its implications for local electrostatic and transport measurements. **Nano Letters**, v. 4, n. 4, p. 555-560, 2004.
- [19] SUZUKI, S.; TAKAGI, M. Topographic Study on Ferroelectric NaNO₂ Crystals. I. Structure of 180° Domain Walls. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 30, p. 188-202, 1971
- [20] HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- [21] ARCA, A. **Historia de las Telecomunicaciones - Biografias**. Disponível em: < <http://www.histel.com> >. Acesso em: 10/10/2010.
- [22] DOLINŠEK, J. **Rochelle salt**. Disponível em: < http://www.fmf.uni-lj.si/~dolinsek/rochelle_salt.htm >. Acesso em: 10/10/2010.
- [23] VALASEK, J. Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle Salt. **Physical Review**, v. 15, p. 537-538, 1920.
- [24] VALASEK, J. Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle Salt. **Physical Review**, v. 17, n. 4, p. 475-481, 1920.
- [25] FATUZZO, E.; MERZ, W. J. **Ferroelectricity**. Amsterdam: North-Holland Pub. Co., 1967. 290 p.
- [26] JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover Publications, Inc., 1993. 402 p.
- [27] STUEWER, R. H. **Oral History Transcript - Dr. Joseph Valasek - Interview by Roger H. Stuewer at University of Minnesota**. Disponível em: < <http://www.aip.org/history/ohilist/2345.html> >. Acesso em: 20/04/2010.
- [28] JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. London: Academic Press, 1971. 317 p.

- [29] CROSS, L. E.; NEWHAM, R. E. History of Ferroelectrics - Ceramics and Civilization. In: KINGERY, W. D. **High-Technology Ceramics - Past, Present, and Future**. New York: American Ceramic Society, 1987. p. 289-305.
- [30] SCOTT, J. F.; PAZ DE ARAUJO, C. A. Ferroelectric memories. **Science**, v. 246, n. 4936, p. 1400-1405, 1989.
- [31] WASER, R.; RUDIGER, A. Ferroelectrics - Pushing towards the digital storage limit. **Nature Materials**, v. 3, n. 2, p. 81-82, 2004.
- [32] PAZ DE ARAUJO, C.; SCOTT, J. F.; TAYLOR, G. W. **Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties**. Amsterdam: Gordon and Breach Pubs, 1996. 580 p.
- [33] KOINUMA, H. *et al.* Parallel integration and characterization of nanoscaled epitaxial lattices by concurrent molecular layer epitaxy and diffractometry. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 4, p. 536-538, 2001.
- [34] NAGARAJAN, V. *et al.* Collective dynamics in nanostructured polycrystalline ferroelectric thin films using local time-resolved measurements and switching spectroscopy. **Acta Materialia**, v. 58, n. 1, p. 67-75, 2010.
- [35] FRANCOMB, M. H. Ferroelectric Films and Their Device Applications. **Thin Solid Films**, v. 13, n. 2, p. 413-433, 1972.
- [36] SHEPPARD, L. M. Advances in Processing of Ferroelectric Thin-Films. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, n. 1, p. 85-95, 1992.
- [37] TROLIER-MCKINSTRY, S.; MURALT, P. Thin film piezoelectrics for MEMS. **Journal of Electroceramics**, v. 12, n. 1-2, p. 7-17, 2004.
- [38] KOKAZE, Y. *et al.* Development of Deposition and Etching Technologies for Piezoelectric Elements for Ferroelectric MEMS. **ULVAC Technical Journal**, v. 66E, n. 4, p. 13-20, 2007.
- [39] BABOROWSKI, J. Microfabrication of piezoelectric MEMS. **Journal of Electroceramics**, v. 12, n. 1-2, p. 33-51, 2004.
- [40] MURALT, P. Recent progress in materials issues for piezoelectric MEMS. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 5, p. 1385-1396, 2008.
- [41] KOHLSTEDT, H. *et al.* Current status and challenges of ferroelectric memory devices. **Microelectronic Engineering**, v. 80, p. 296-304, 2005.
- [42] INOUE, N.; TAKEUCHI, T.; HAYASHI, Y. Compositional design of Pb(Zr, Ti)O₃ for highly reliable ferroelectric memories. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 49, n. 9, p. 1572-1579, 2002.
- [43] SCOTT, J. F. Applications of modern ferroelectrics. **Science**, v. 315, n. 5814, p. 954-959, 2007.

- [44] IEEE. Standards Committee of the IEEE standard definitions of terms associated with ferroelectric and related materials. **IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control**, v. 50, n. 12, p. 1613-1646, 2003.
- [45] KING-SMITH, R. D.; VANDERBILT, D. 1st-Principles Investigation of Ferroelectricity in Perovskite Compounds. **Physical Review B**, v. 49, n. 9, p. 5828-5844, 1994.
- [46] MENDES, R. G. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos para Sensores e Atuadores**. 2006. 135 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos - SP, 2006.
- [47] LONDOÑO BADILLO, F. A. **Processamento e Caracterização de Cerâmicas Eletro-ópticas do sistema ferroelétrico (Pb_{1-x}Lax)TiO₃**. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos - SP, 2006.
- [48] BOTERO, E. R. **Regras de Ocupação e Influência de Dopantes Trivalentes em Matrizes Cerâmicas Transparentes de PLZT 9/65/35**. 2010. 140 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos - SP, 2010.
- [49] NYE, J. F. **Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices**. New York: Oxford Clarendon Press, 1957. 322 p.
- [50] JAFFE, H.; BERLINCOURT, D. A. Piezoelectric Transducer Materials. **Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers**, v. 53, n. 10, p. 1372-1386, 1965.
- [51] LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials**. New York: Oxford Clarendon Press, 1977. 680 p.
- [52] KUNA, M. Fracture mechanics of piezoelectric materials - Where are we right now? **Engineering Fracture Mechanics**, v. 77, n. 2, p. 309-326, 2010.
- [53] DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 9, p. 1267-1324, 1998.
- [54] MARTIN, L. W.; CHU, Y. H.; RAMESH, R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 68, n. 4-6, p. 89-133, 2010.
- [55] CASPARI, M. E.; MERZ, W. J. The Electromechanical Behavior of Batio₃ Single-Domain Crystals. **Physical Review**, v. 80, n. 6, p. 1082-1089, 1950.
- [56] TRESSLER, J. F.; ALKOY, S.; NEWNHAM, R. E. Piezoelectric sensors and sensor materials. **Journal of Electroceramics**, v. 2, n. 4, p. 257-272, 1998.

- [57] DEVONSHIRE, A. F. Theory of Barium Titanate .1. **Philosophical Magazine**, v. 40, n. 309, p. 1040-1063, 1949.
- [58] LEE, K.; BAIK, S. Ferroelastic domain structure and switching in epitaxial ferroelectric thin films. **Annual Review of Materials Research**, v. 36, p. 81-116, 2006.
- [59] BINNIG, G. *et al.* 7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. **Physical Review Letters**, v. 50, n. 2, p. 120-123, 1983.
- [60] BINNIG, G. *et al.* Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 1, p. 57-61, 1982.
- [61] BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence. **Reviews of Modern Physics**, v. 59, n. 3, p. 615-625, 1987.
- [62] BAI, C. **Scanning Tunneling Microscopy and its Applications**. 2. ed. New York: Springer, 2000. 383 p.
- [63] NOBELPRIZE.ORG. **Press Release: The 1986 Nobel Prize in Physics - Ernst Ruska, Gerd Binnig, Heinrich Rohrer**. Disponível em: < http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html >. Acesso em: 3/12/2010.
- [64] EIGLER, D. M.; SCHWEIZER, E. K. Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope. **Nature**, v. 344, n. 6266, p. 524-526, 1990.
- [65] CROMMIE, M. F.; LUTZ, C. P.; EIGLER, D. M. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal-Surface. **Science**, v. 262, n. 5131, p. 218-220, 1993.
- [66] IEEEGHN.ORG. **Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopes**. Disponível em: < <http://www.ieeeghn.org/wiki/index.php/> >. Acesso em: 03/12/2010.
- [67] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930-933, 1986.
- [68] SCIENCEMUSEUM.ORG. **First atomic force microscope**. Disponível em: < <http://www.sciencemuseum.org.uk/broughttolife/objects/display.aspx?id=11071> >. Acesso em: 03/07/2009.
- [69] HOWLAND, R.; BENATAR, L. **A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy**. Sunnyvale: ThermoMicroscopes, 2000. 79 p.
- [70] BINNIG, G. *et al.* Tunneling through a Controllable Vacuum Gap. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 2, p. 178-180, 1982.
- [71] BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning Tunneling Microscopy. **IBM Journal of Research and Development**, v. 30, n. 4, p. 355-369, 1986.

- [72] NONNENMACHER, M.; OBOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K. Kelvin Probe Force Microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 25, p. 2921-2923, 1991.
- [73] WEAVER, J. M. R.; ABRAHAM, D. W. High-Resolution Atomic Force Microscopy Potentiometry. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 9, n. 3, p. 1559-1561, 1991.
- [74] MARTIN, Y.; WILLIAMS, C. C.; WICKRAMASINGHE, H. K. Atomic Force Microscope Force Mapping and Profiling on a Sub 100-Å Scale. **Journal of Applied Physics**, v. 61, n. 10, p. 4723-4729, 1987.
- [75] HARTMANN, U. Magnetic Force Microscopy - Some Remarks from the Micromagnetic Point of View. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 3, p. 1561-1564, 1988.
- [76] FRITZ, M. *et al.* Visualization and Identification of Intracellular Structures by Force Modulation Microscopy and Drug-Induced Degradation. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 12, n. 3, p. 1526-1529, 1994.
- [77] MATE, C. M. *et al.* Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface. **Physical Review Letters**, v. 59, n. 17, p. 1942-1945, 1987.
- [78] ROELOFS, A. *et al.* Differentiating 180 degrees and 90 degrees switching of ferroelectric domains with three-dimensional piezoresponse force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 21, p. 3444-3446, 2000.
- [79] VEECO. **MultiMode SPM Instruction Manual**. New York: Veeco Instruments Inc., 2004. 338 p.
- [80] NANOWORLD. **NanoWorld AFM Probes Catalog Online**. Disponível em: < <http://www.nanoworld.com> >. Acesso em: 12/09/2006.
- [81] OLYMPUS. **Olympus Micro Cantilever Catalog Online**. Disponível em: < <http://www.olympus.co.jp/probe/> >. Acesso em: 12/09/2006.
- [82] HEATON, M. **New Nanoprobe Buyers' Guide**. Disponível em: < <http://www.digitinstruments.com/heaton/probe/afm/index.htm> >. Acesso em: 10/10/2006.
- [83] KALININ, S. V.; SHAO, R.; BONNELL, D. A. Local phenomena in oxides by advanced scanning probe microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1077-1098, 2005.
- [84] NANOSENSORS. **Nanosensor AFM Probes Catalog Online**. Disponível em: < <http://www.nanosensors.com/> >. Acesso em: 15/08/2007.
- [85] ACHANTA, S.; DREES, D.; CELIS, J. P. Friction from nano to macroforce scales analyzed by single and multiple-asperity contact approaches. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 24, p. 6127-6135, 2008.

- [86] SEO, Y.; LEE, H.; LEE, N. Lateral force microscopy in low normal force limit. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 355-358, 2010.
- [87] BUSTAMANTE, C.; KELLER, D. Scanning Force Microscopy in Biology. **Physics Today**, v. 48, n. 12, p. 32-38, 1995.
- [88] ZANETTE, S. I. **Funcionamento de um microscópio de força atômica**. Disponível em: < <http://www.cbpf.br/> >. Acesso em: 27/03/2006.
- [89] VEECO. **A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy**. New York: Veeco Instruments Inc., 2005. 30 p.
- [90] RUDIGER, A. *et al.* Nanosize ferroelectric oxide - tracking down the superparaelectric limit. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, v. 80, n. 6, p. 1247-1255, 2005.
- [91] ALEXE, M. *et al.* Polarization imprint and size effects in mesoscopic ferroelectric structures. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 2, p. 242-244, 2001.
- [92] GRUVERMAN, A. *et al.* Asymmetric nanoscale switching in ferroelectric thin films by scanning force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 18, p. 2751-2753, 2001.
- [93] KALININ, S. V. *et al.* Vector piezoresponse force microscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 12, n. 3, p. 206-220, 2006.
- [94] SETTER, N. *et al.* Piezoelectric response and polarization switching in small anisotropic perovskite particles. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1339-1342, 2004.
- [95] GRUVERMAN, A.; AUCIELLO, O.; TOKUMOTO, H. Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy. **Annual Review of Materials Science**, v. 28, p. 101-123, 1998.
- [96] HESSE, D.; ALEXE, M.; HARNAGEA, C. Non-conventional micro- and nanopatterning techniques for electroceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 12, n. 1-2, p. 69-88, 2004.
- [97] FELTEN, F. *et al.* Modeling and measurement of surface displacements in BaTiO₃ bulk material in piezoresponse force microscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 1, p. 563-568, 2004.
- [98] KHAENAMKAEW, P. *et al.* Local piezoresponse and ferroelectric domain of sol-gel Pb(Zrx,Ti1-x)O₃ film. **Songklanakarinn Journal Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 59-63, 2008.
- [99] PETER, F.; RUDIGER, A.; WASER, R. Mechanical crosstalk between vertical and lateral piezoresponse force microscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 77, n. 3, p. 036103 (3 p.), 2006.

- [100] WU, A. *et al.* Domain populations in lead zirconate titanate thin films of different compositions via piezoresponse force microscopy. **Nanotechnology**, v. 16, n. 11, p. 2587-2595, 2005.
- [101] LI, D. B.; BONNELL, D. A. Ferroelectric lithography. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 157-164, 2008.
- [102] AHN, C. H. *et al.* Local, nonvolatile electronic writing of epitaxial Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/SrRuO₃ heterostructures. **Science**, v. 276, n. 5315, p. 1100-1103, 1997.
- [103] KHOLKIN, A. L. *et al.* Nanoscale characterization of polycrystalline ferroelectric materials for piezoelectric applications. **Journal of Electroceramics**, v. 19, n. 1, p. 83-96, 2007.
- [104] NEMANICH, R. J. *et al.* Piezoresponse force microscopy for polarity imaging of GaN. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 22, p. 4166-4168, 2002.
- [105] YOON, S. G. *et al.* Ferroelectric properties of ultra-thin epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films grown on SrRuO₃/SrTiO₃ substrates. **Integrated Ferroelectrics**, v. 73, n. 1, p. 125-132, 2005.
- [106] KALININ, S. V. *et al.* Nanoscale polarization manipulation and imaging of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 12, p. 122904 (3 p.), 2007.
- [107] VOLK, T. R. *et al.* Ferroelectric microdomains and microdomain arrays recorded in strontium-barium niobate crystals in the field of atomic force microscope. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 4, p. 042010 (8 p.), 2010.
- [108] BONNELL, D. A. *et al.* Atomic polarization and local reactivity on ferroelectric surfaces: A new route toward complex nanostructures. **Nano Letters**, v. 2, n. 6, p. 589-593, 2002.
- [109] ZENG, H. R. *et al.* Nanoscale piezoresponse, acoustic and thermal microscopy of electronic ceramics. **Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science**, v. 208, n. 5, p. 1111-1118, 2011.
- [110] ZHONG, X. L. *et al.* Temperature dependence of polarization switching properties of Bi(3.15)Nd(0.85)Ti(3)O(12) ferroelectric thin film. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 1, p. 014102 (5 p.), 2011.
- [111] SHARMA, P. *et al.* Nanoscale domain patterns in ultrathin polymer ferroelectric films. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, n. 48, p. 485902 (6 p.), 2009.
- [112] KHOLKIN, A. L. *et al.* Domain dynamics in piezoresponse force spectroscopy: Quantitative deconvolution and hysteresis loop fine structure. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 18, p. 182909 (3 p.), 2008.

- [113] TYBELL, T.; AHN, C. H.; TRISCONI, J. M. Ferroelectricity in thin perovskite films. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 6, p. 856-858, 1999.
- [114] TYBELL, T.; AHN, C. H.; TRISCONI, J. M. Control and imaging of ferroelectric domains over large areas with nanometer resolution in atomically smooth epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 12, p. 1454-1456, 1998.
- [115] PARUCH, P.; TYBELL, T.; TRISCONI, J. M. Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 4, p. 530-532, 2001.
- [116] CHO, Y. *et al.* Nanodomain manipulation for ultrahigh density ferroelectric data storage. **Nanotechnology**, v. 17, n. 7, p. S137-S141, 2006.
- [117] KALININ, S. V.; JESSE, S.; LEE, H. N. Quantitative mapping of switching behavior in piezoresponse force microscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 77, n. 7, p. 073702 (10 p.), 2006.
- [118] HONG, S. *et al.* Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 2, p. 1377-1386, 2001.
- [119] LENTE, M. H. **Determinação da Dinâmica de Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e Filmes de PZT**. 2001. 110 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos - SP, 2001.
- [120] SCHUEGRAF, K. K. **Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques**. New York: Noyes Publications, 1988. 413 p.
- [121] ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. PZT thin films obtained from oxide precursors. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 10, p. 833-835, 1998.
- [122] MENDES, R. G. *et al.* Synthesis of strontium barium niobate ferroelectric thin films by an alternative chemical method. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, n. 23, p. 1941-1943, 1999.
- [123] ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. Structural, electric and ferroelectric properties of PZT films obtained using oxide precursors. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 11, n. 8, p. 1975-1978, 1999.
- [124] Sprague Electric Company (Corporation of Massachusetts). PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. n. PI 3-330-697, July 11 1967.
- [125] LESSING, P. A. Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

- [126] ARAUJO, E. B. **Produção e caracterização de filmes finos ferroelétricos**. 1999. 118 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos - SP, 1999.
- [127] SHIMADZU. **SPM-9600 Scanning Probe Microscope Instruction Manual**. Tokio: Shimadzu co., 2006. 150 p.
- [128] SHIMADZU. **Manual da câmara ambiental**. Tokio: Shimadzu co., 2006. 55 p.
- [129] STANFORD. **Model SR530 Lock-in Amplifier Instruction Manual**. Sunnyvale: Stanford Research Systems, Inc, 2005. 78 p.
- [130] JUNGK, T.; HOFFMANN, A.; SOERGEL, E. Impact of the tip radius on the lateral resolution in piezoresponse force microscopy. **New Journal of Physics**, v. 10, p. 013019 (9 p.), 2008.
- [131] CAO, W. W.; CROSS, L. E. Theory of Tetragonal Twin Structures in Ferroelectric Perovskites with a 1st-Order Phase-Transition. **Physical Review B**, v. 44, n. 1, p. 5-12, 1991.
- [132] SHILO, D.; RAVICHANDRAN, G.; BHATTACHARYA, K. Investigation of twin-wall structure at the nanometre scale using atomic force microscopy. **Nature Materials**, v. 3, n. 7, p. 453-457, 2004.
- [133] DAVI, F.; RIZZONI, R. On twinning and doma in switching in ferroelectric Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ - part I: twins and domain walls. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 52, n. 1, p. 113-144, 2004.
- [134] YAKUNIN, S. I. *et al.* Microstructure of domains and domain walls in single crystal of barium titanate. **Physics-Solid State**, v. 14, n. 2, p. 310-313, 1972.
- [135] ZHANG, X.; HASHIMOTO, T.; JOY, D. C. Electron Holographic Study of Ferroelectric Domain-Walls. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 6, p. 784-786, 1992.
- [136] LOPPACHER, C. *et al.* Lamellar ferroelectric domains in PbTiO₃ grains imaged and manipulated by AFM. **Surface Science**, v. 532, p. 483-487, 2003.
- [137] YIN, Q. R. *et al.* Near-field acoustic and piezoresponse microscopy of domain structures in ferroelectric material. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 1, p. 259-270, 2006.
- [138] DAI, J. Y. *et al.* Characterization of 90 degrees domain structure and polarization switching in Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ film by piezoresponse force microscope. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, v. 81, n. 5, p. 997-1000, 2005.
- [139] ZENG, H. R. *et al.* Piezoresponse force microscopy studies of nanoscale domain structures in ferroelectric thin film. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 120, n. 1-3, p. 104-108, 2005.

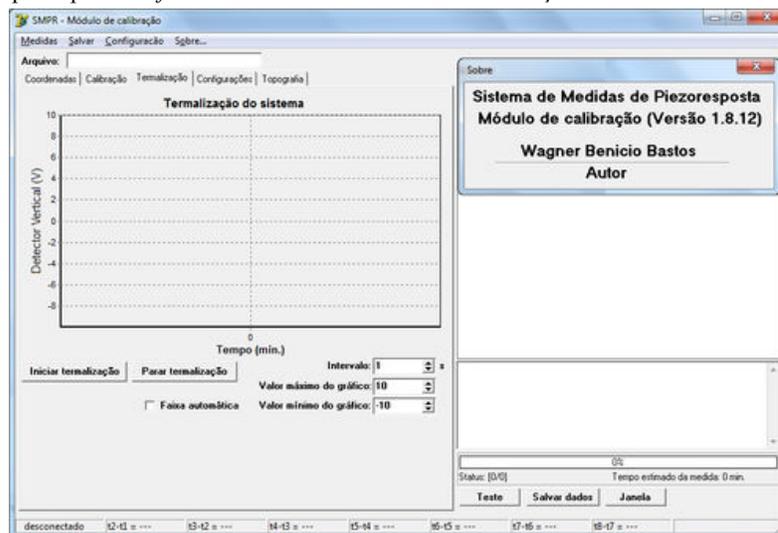
- [140] WANG, L. H. *et al.* The domain structure and polarization retention properties of PT/PZT/PT ferroelectric thin film. **Science in China Series E-Technological Sciences**, v. 50, n. 2, p. 190-198, 2007.
- [141] MCALPINE, M. C. *et al.* Wafer-Scale Nanopatterning and Translation into High-Performance Piezoelectric Nanowires. **Nano Letters**, v. 10, n. 11, p. 4595-4599, 2010.
- [142] MOROZOVSKA, A. N. *et al.* Piezoresponse force spectroscopy of ferroelectric-semiconductor materials. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 11, p. 114108 (14 p.), 2007.
- [143] DESFEUX, R. *et al.* Thickness dependence of the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (111)-oriented PLZT 10/40/60 thin films. **Surface Science**, v. 602, n. 11, p. 1987-1992, 2008.
- [144] SPANIER, J. E. *et al.* Finite Curvature-Mediated Ferroelectricity. **Nano Letters**, v. 10, n. 2, p. 542-546, 2010.
- [145] KISELEV, D. *et al.* Piezoresponse in Ferroelectric PZT Thin Films. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 966, p. 1-6, 2007.
- [146] GRUVERMAN, A.; AUCIELLO, O.; TOKUMOTO, H. Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 14, n. 2, p. 602-605, 1996.
- [147] HOFFMANN, M. *et al.* Reversible and irreversible domain wall contributions to the polarization in CSD prepared $\text{Ba}_{1-x}\text{Pbx}(\text{Ti,Mn})\text{O}_3$ thin films. **Integrated Ferroelectrics**, v. 26, p. 331-342, 1999.
- [148] LOHSE, O. *et al.* Origin of Imprint in Ferroelectric CSD $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films. **Materials Research Society Proceedings**, v. 493 p. 267-272, 1998.
- [149] 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, p. 113-124, 2002.
- [150] GRUVERMAN, A.; KHOLKIN, A. Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends. **Reports on Progress in Physics**, v. 69, n. 8, p. 2443-2474, 2006.
- [151] KALININ, S. V.; GRUVERMAN, A.; BONNELL, D. A. Quantitative analysis of nanoscale switching in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films by piezoresponse force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 5, p. 795-797, 2004.
- [152] KHOLKIN, A. L. *et al.* Local electromechanical properties of ferroelectric materials for piezoelectric applications. **MRS Proceedings**, v. 838, n. O7.6, p. 6-12, 2005.
- [153] RAPPE, A. M. *et al.* Nucleation and growth mechanism of ferroelectric domain-wall motion. **Nature**, v. 449, n. 7164, p. 881-886, 2007.

- [154] OKINO, H.; SAKAMOTO, J.; YAMAMOTO, T. In-Situ Domain Observation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Single Crystals near the Curie Temperature using Contact-Resonance Piezoresponse Force Microscope. **IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, p. 309-312, 2004.
- [155] KHOLKIN, A. *et al.* Surface Domain Structures and Mesoscopic Phase Transition in Relaxor Ferroelectrics. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 11, p. 1977-1987, 2011.

APÊNDICE A – *Software* de monitoramento da termalização da sonda de AFM

Este *software* foi desenvolvido pelo autor desta tese como uma ferramenta adicional ao seu trabalho de doutorado para analisar a estabilidade térmica da sonda em qualquer sistema de AFM. Basicamente, é realizado um monitoramento em tempo real dos sinais elétricos vertical e horizontal do fotodiodo registrando as informações a cada intervalo de tempo previamente configurado. O objetivo é compreender o comportamento da microhaste em estado livre, sem varredura ou contato com a superfície da amostra, e estabelecer o tempo necessário para que as variações térmicas parem de interferir nos sinais do fotodiodo. Esta interferência pode provocar deste a geração de artefatos nas imagens de AFM ou qualquer técnica derivada dela como, por exemplo, o PFM (Microscópio de Piezoresposta) até exceder a faixa de trabalho do scanner na direção-Z que, em geral, vai de algumas centenas de nanômetros até poucos micrômetros. A Figura A.1 apresenta a tela principal do *software* onde se observa em tempo real o comportamento da curva de termalização da sonda no AFM.

Figura A.1– Tela principal do *software* de monitoramento da termalização da sonda.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.