

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

André Marino Gonçalves

Visualização de Estrutura de Domínios em Cerâmicas e Nanoestruturas
Ferroelétricas Via Microscopia de Piezoresposta

UFSCar – São Carlos

Fevereiro/2013

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

André Marino Gonçalves

Visualização de Estrutura de Domínios em Cerâmicas e Nanoestruturas
Ferroelétricas Via Microscopia de Piezoresposta

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

Orientação: Prof. Dr. José Antonio Eiras

UFSCar – São Carlos

Fevereiro/2013

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

G635ve Gonçalves, André Marino.
Visualização de estrutura de domínios em cerâmicas e
nanoestruturas ferroelétricas via microscopia de
piezoresposta / André Marino Gonçalves. -- São Carlos :
UFSCar, 2013.
119 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2013.

1. Ferroelétricos. 2. Microscopia de piezoresposta. 3.
Multiferóicos. 4. Domínios. 5. Paredes de domínio. I. Título.

CDD: 537.2448 (20^a)

ANDRÉ MARINO GONÇALVES

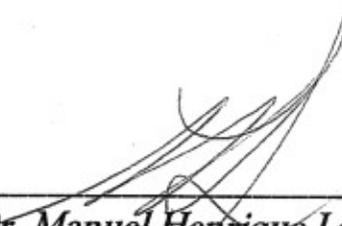
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 27 de Fevereiro de 2013

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Antonio Eiras (orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



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



Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz
Universidade Federal de São Carlos – DF

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

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Virgem Maria por este mestrado, não somente, pelo fim, mas por tudo o que pude aprender e viver nestes dois anos e pela vocação de professor pesquisador colocada em meu coração.

À Caroline, minha noiva, irmã e companheira, por todos os sonhos que construímos juntos a cada dia. Pelo carinho, compreensão e cuidado principalmente nos momentos mais difíceis.

À minha família, meu sustento nas dificuldades, e meu suporte a cada dia.

Ao professor Eiras, por todas as conversas a respeito de ferroelétricos, domínios, PFM e afins, mas principalmente pelas conversas que não envolveram a física, pude ter a certeza de que tinha de fato um orientador e não somente um chefe.

Também à professora Ducinei e todos os outros professores do DF que tive o prazer do convívio e pude crescer muito.

Aos técnicos do laboratório e de outros lugares que contribuíram para este trabalho, José Augusto Lopes da Rocha, Natalia Zanardi, Luizão e em especial ao apoio e amizade de José Francisco Picon.

Aos meus amigos do laboratório Bárbara, Flávia, Fabio, Fercho, Rafa, Japa, Ricardo, Peixe, Roney, Flávio, Daniel, Carol, Vitor, Jota e Mateus e Suelly. Tantas demonstrações de amizade, e tantas discussões que me acrescentaram muito na minha formação de físico e de pessoa também.

Ao Fernando de forma especial pela amostra de PLT 21, fundamental para este trabalho.

Aos meus colegas de São Carlos, do Ministério Universidades Renovados, pela amizade mais que sincera em Deus, e por me ajudarem a sonhar esse Sonho de Amor para o mundo, em especial à Aryane, por uma amizade tão intensa na universidade e a certeza de uma intercessão agora no Carmelo. Ao pessoal da Rep, e ao Tiago também pelo tempo que moramos juntos, por tantas partilhas, brincadeiras e amizade.

Aos amigos de Maringá. Em nossos encontros sempre parecia que havíamos nos visto no dia anterior!

Ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos e seus funcionários e estagiários;

Às agencias de fomento CNPq, Capes e FAPESP.

RESUMO

Neste trabalho, a estrutura de domínios de uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21) foi detalhadamente investigada por microscopia de piezoresposta e um protocolo de medida e análise da piezoresposta para a reconstrução tridimensional da polarização de domínios em ferroelétricos, incluindo materiais mono e policristalinos, foi desenvolvido. Com este protocolo, as propriedades de domínios e paredes de domínios da cerâmica de PLT 21 e de um filme fino de PbTiO_3 (PT) foram investigadas.

Três tipos de domínios puderam ser reconhecidos na cerâmica de PLT 21: domínios separados por paredes 180° e domínios separados por paredes de 90° em duas escalas, uma em que os domínios têm dimensão de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ e outra com dimensão menor que $100\ \text{nm}$. Estruturas de domínios clássicas como as lamelas e espinhas de peixes, até estruturas mais exóticas como a de quadrantes, puderam ser observadas no PLT 21. Essa última estrutura, pode sugerir a existência de estados de polarização de “flux closure” em cerâmicas ferroelétricas. Em nosso conhecimento, esta é a primeira vez que estruturas de quadrantes são observadas em cerâmicas. Foi possível observar na cerâmica de PLT 21, domínios ferroelétricos que transpõe a barreira do contorno de grão. A análise da reorientação da polarização com a aplicação de campo localizado revelou um forte acoplamento eletromecânico na amostra, com o aparecimento de novas estruturas de domínios de 90° como forma de compensar as deformações locais geradas pelo processo de polarização.

A estrutura de domínios de filme fino de PT apresentou grãos com estrutura de monodomínio e grãos com estrutura de polidomínios, sendo o último preferencialmente formado por paredes de 90° . Os estudos de reorientação dos domínios nos filmes de PT mostraram a formação de uma estrutura de monodomínios na maioria dos grãos após o processo de polarização, o que difere significativamente dos resultados obtidos em cerâmicas de PLT 21.

Por fim, filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ (PFN) com boas propriedades estruturais e microestruturais e elétricas foram produzidos por sputtering em radiofrequência (R.F. Sputtering) com diferentes espessuras ($50\ \text{nm}$ até $950\ \text{nm}$). Os valores obtidos por histerese ferroelétrica foram de $7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ de polarização remanescente e $70\ \text{kV}/\text{cm}$ de campo coercitivo, maiores do que a maioria dos resultados encontrados na literatura. Propriedades ferroelétricas locais foram investigadas nos

filmes finos monolíticos (i.e., filmes formados por um único grão na espessura) de PFN e comparadas com as propriedades obtidas em filmes finos policristalinos de PT.

Palavras-chave: Microscopia de Piezoresposta, Multiferroicos, Estrutura de Domínios, Paredes de Domínios.

ABSTRACT

In this work, the domain structure of a transparent ferroelectric ceramic of $(\text{Pb}_{0.79}\text{La}_{0.21})\text{TiO}_3$ (PLT 21) was investigated in detail by piezoresponse force microscopy (PFM) and a protocol of measurements and analysis of the piezoresponse for the tridimensional reconstruction of the polarization in ferroelectric domains, including from mono and polycrystalline materials was developed. With this protocol, properties of domains and domain walls of the PLT 21 ceramic and of a PbTiO_3 (PT) thin film were investigated.

Three types of domains were recognized in the PLT 21 ceramic: domains separated by 180° walls, and domains separated by 90° walls in two scales, one in which the domains have dimensions of about $1\ \mu\text{m}$ and another with dimensions lower than $100\ \text{nm}$. Classical domain structures of lamellae and herringbones, and even more exotic structures as quadrants could be observed in PLT 21. This last one might suggest the existence of flux closure states of polarization in ferroelectric ceramics. In our knowledge this is the first time that quadrant structures are observed in ceramics. We could also observe in PLT 21 ceramic, ferroelectric domains that run through de grain boundary. Analysis of the reorientation of polarization by applying a localized BIAS field, revealed a strong electromechanical coupling in the sample, with the appearance of new 90° domain structure as a way to compensate local deformations generated by the poling process.

The domain structure of the PT thin film revealed grains with monodomain structure and grains with polydomain structure, being the latter preferentially formed by 90° walls. The study of the reorientation of domains in the thin films of PT, showed the formation of a monodomain structure in the majority of the grains after the poling process, what significantly differs from the results of the PLT 21 ceramics.

Lastly, thin films of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PFN) with good structural, microstructural and electrical properties were produced by radio frequency sputtering (R.F. Sputtering) with different thickness ($50\ \text{nm} - 950\ \text{nm}$). The values of remnant polarization and coercive field of the hysteresis loop were $7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $70\ \text{kV}/\text{cm}$, respectively, which are bigger than many results found in the literature. Ferroelectric local properties were investigated in monolithic thin films (i.e., films that have a single grain in the thickness) of PFN and compared with the properties obtained in polycrystalline thin films of PT.

Keywords: Piezoresponse Force Microscopy, Multiferroic, Domain Structure, Domain Wall.

SUMÁRIO

Resumo.....	v
Abstract	vii
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas.....	xix
1 Introdução.....	20
2 Fundamentação Teórica.....	23
2.1 Piezeletricidade.....	23
2.1.1 Teoria da piezeletricidade.....	23
2.1.1.1 As variáveis elétricas e elásticas.....	24
2.1.1.2 As equações piezelétricas	25
2.2 Ferroeletricidade.....	29
2.2.1 Domínios em materiais ferroelétricos.....	30
2.2.2 Domínios em monocristais	31
2.2.3 Domínios em cerâmicas.....	32
2.2.4 Estruturas de domínios ferroelétrico exóticas: quadrantes, flux- closure e vortex.....	34
2.2.5 Condutividade em paredes de domínios	38
2.3 Microscopia de força atômica (AFM)	40
2.4 Microscopia de força de piezoresposta (PFM)	42
2.4.1 Funcionamento da PFM.....	42
2.4.2 Visualização da polarização e estruturas de domínios	43
2.4.2.1 Critério para medidas em materiais policristalinos	46
2.4.3 Chaveamento local de domínios ferroelétricos e piezohisterese local	49
3 Materiais e Métodos	52
3.1 Preparação das amostras.....	52
3.1.1 Cerâmica de Titanato de Chumbo dopado com Lantânio	52

3.1.2	Filme fino de Titanato de Chumbo	52
3.1.3	Filmes finos de Niobato de Ferro e Chumbo	52
3.1.3.1	Preparação dos substratos	52
3.1.3.2	Preparação dos filmes finos de PFN	53
3.2	Caracterização estrutural, microestrutural e determinação de espessura	53
3.3	Caracterização ferroelétrica	54
3.4	Microscopia de varredura por sonda: força atômica, condutividade e piezoresposta	55
3.4.1	Análise das Imagens de Piezoresposta	56
3.4.2	Resolução da estrutura de domínios ferroelétricos	57
3.4.3	Critério utilizado nas medidas de PFM	63
3.4.4	PFM ressonante	64
4	Resultados e Discussão	66
4.1	Resultados obtidos em cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}, \text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ por microscopia de piezoresposta	66
4.1.1	Visualização de domínios ferroelétricos	66
4.1.1.1	Determinação da orientação da polarização por análise de paredes de domínios de 180°	76
4.1.1.2	Efeito de buckling na componente vertical da piezoresposta.	79
4.1.2	Continuidade de domínios através de contornos de grãos	85
4.1.3	Reorientação de domínios ferroelétricos	87
4.1.4	Observação de estrutura de quadrante em cerâmicas	90
4.2	Resultados obtidos em filmes policristalinos de PbTiO_3 por microscopia de piezoresposta	92
4.2.1	Visualização de domínios ferroelétricos	92
4.2.2	Reorientação de domínios e piezohisterese	95
4.2.3	Medidas de condutividade elétrica em paredes de domínio	98

4.3	Síntese e caracterização de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	99
4.3.1	Caracterização estrutural	99
4.3.2	Determinação da espessura e caracterização microestrutural.....	101
4.3.3	Caracterização elétrica local e caracterização ferroelétrica em filmes finos de PFN.	104
4.3.4	Reorientação de domínios ferroelétricos por microscopia de piezoresposta	106
4.3.5	Visualização da estrutura de domínios ferroelétricos	107
5	Conclusões.....	110
6	Propostas para trabalhos futuros.....	112
7	Produção bibliográfica.....	113
	Bibliografia.....	114
	Apêndice A – Tabela de frequência e voltagem de operação do PFM	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – Efeito Piezoelétrico (a) Direto e (b) Inverso.	23
Figura 2-2 – Histerese ferroelétrica.	30
Figura 2-3 – Formação de domínios antiparalelos como forma de diminuição da energia eletrostática.	31
Figura 2-4 – Paredes de domínio em monocristais de BaTiO ₃ . (a) 90° c/a, (b) 90° a1/a2, (c) 180°, (d) coexistência de 90° e 180°.....	32
Figura 2-5 – Paredes de domínios em cerâmicas de BaTiO ₃ : (a) tipos de paredes possíveis pela simetria e (b) possíveis junções das paredes.	33
Figura 2-6 – (a) e (b) grãos exibindo estruturas de domínios de lamelas e espinhas de peixe formadas por paredes domínios de 90°, (c) “marcas d’água” formadas por paredes de domínio de 180° sobrepostas com paredes de 90°.	34
Figura 2-7 – Estados de (a) vortex e (b) “flux closure” em materiais ferromagnéticos.	35
Figura 2-8 – (a) Estrutura de quadrantes observadas por Schiling et. al. em nanodots de BaTiO ₃ . (b) Estrutura de flux-closure observada por McGilly e Gregg em nanodots de PZT.	36
Figura 2-9 – À esquerda, estrutura de flux-closure observada em filmes finos de PZT: (a) topografia, (b) amplitude, (c) fase e (d) esquema demonstrando a polarização. À direita, estrutura de flux-closure observada em mono cristais de BT (a) e (b) duas componentes ortogonais medidas por PFM Lateral, (c) imagem 3D da figura (a), (d) sobreposição das imagens laterais.	37
Figura 2-10 - Formação da estrutura de flux-closure em filmes finos epitaxiais de BiFeO ₃ : (a) e (b) diferentes padrões de domínios criados utilizando a ponta de PFM, (c) estrutura de flux-closure formada na direção no plano e (d) esquema da polarização da imagem (c) (27).	37
Figura 2-11 - Observação de condutividade elétrica em paredes de domínio de filmes de BiFeO ₃ : (a) topografia, (b) PFM vertical, (c) PFM horizontal com esquema mostrando as paredes de domínios e (d) C-AFM mostrando condutividade nas paredes de 109° e 180° e ausência em paredes de 71° e no domínio	38
Figura 2-12 – Dispositivo proposto por Seidel et. al. (a) Esquema do dispositivo na qual uma ponta de PFM gera paredes de domínio em um filme ferroelétrico. (b) Comportamento da corrente entre dois eletrodos no plano, quando	

submetidos a uma diferença de potencial em função do número de paredes de domínio escritas.....	39
Figura 2-13 – Condutividade em Vortex: (a) PFM no plano, (b) c-AFM, (c) PFM no plano após medida de c-AFM, (d) perfil da linha tracejada em (b) e (e) medida de I-V com o tip sobre o centro do vortex e sobre uma parede de domínios.....	40
Figura 2-14 - Esquema do funcionamento do AFM :(a) disposição dos elementos do AFM, (b) ilustração da interação atômica entre a ponteira e a superfície.	41
Figura 2-15 - Imagens de topografia obtidas por AFM.....	41
Figura 2-16 - Efeito da aplicação de uma voltagem A.C. em PFM sobre grãos com diferentes polarizações.....	43
Figura 2-17 – Sistema de referência laboratorial.	44
Figura 2-18 – Tipos de deformações geradas na microhaste: (a) deflexão, (b) torção e “buckling”. (a) e (c) dão origem a uma resposta vertical no fotodetector e (b) dá origem a uma resposta lateral no fotodetector.....	44
Figura 2-19 - Efeito de um campo elétrico uniforme sobre um elemento piezelétrico com simetria tetragonal 4mm (5).....	46
Figura 2-20 – Ângulos de Euler.	47
Figura 2-21 – Dependência do coeficiente piezoelétrico relativo d_{zz} em função do ângulo entre a polarização e o ângulo de laboratório Z para: (a) e (b) monocristal de BaTiO ₃ e (c) e (d) monocristal de Pb(Zr _{0,2} Ti _{0,8})O ₃	48
Figura 2-22 - Dependência do coeficiente piezoelétrico relativo $d_{yy(xx)}$ do monocristal de BaTiO ₃ apresentado em Harnagea et al. em função de (a) o ângulo entre a polarização e o ângulo de laboratório Y(X) para alguns valores de θ e (b) em função do ângulo θ para $\psi = 0$	48
Figura 2-23 - Microscopia de Piezoresposta de um filme fino de PZT20/80: (a) AFM e (b) PFM como preparado, (c) AFM e (d) PFM após litografia ferroelétrica.	50
Figura 2-24 - Piezohisterese local de um filme de PZT20/80.....	50
Figura 2-25 – Esquema de aplicação de voltagem nas medidas de piezohisterese: (a) medidas de coeficiente na saturação, nas quais a medida de piezoresposta é realizada simultaneamente a aplicação da voltagem e (b) medidas de coeficiente remanescente, nas quais as medidas são realizadas após a retirada da voltagem.	51
Figura 3-1 – Esquema de medidas de espessura em filmes finos: (esquerda) medidas de seção transversal por MEM e (direita) medidas de degrau por AFM.	54

Figura 3-2 - Circuito Sawyer-Tower utilizado na caracterização ferroelétrica de filmes finos.	54
Figura 3-3 – Voltagem efetiva em função da frequência para a aplicação de uma voltagem nominal de 10 V _{pp}	56
Figura 3-4 – Convenção utilizada na análise das imagens de piezoresposta: (a) Mapa de cores observado em uma medida de PFM dividido em oito regiões. (b) Posições das microhastes, indicando direção de varredura e sinal de piezoresposta resultante. (c) Valores de piezoresposta que seriam obtidos para as regiões em (a).	57
Figura 3-5 – Tipos de domínios em uma estrutura tetragonal.	58
Figura 3-6 – Esquema de visualização de paredes de 180°.	59
Figura 3-7 - Esquema de visualização de paredes de 90°.	60
Figura 3-8 - Esquema de visualização de paredes de 180° orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de referência do laboratório.	61
Figura 3-9 - Esquema de visualização de paredes de 90° orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de referência do laboratório.	62
Figura 3-10 - Valores de d _{zz} e d _{yy} (xx) em função do ângulo entre o eixo da polarização e o eixo Z do sistema de referência do laboratório para (a) e (b) cerâmicas de PbTiO ₃	64
Figura 3-11 – (a) Topografia e (b) Medidas de PFM vertical (b) fora da ressonância e (c) na ressonância de uma cerâmica de (Pb _{0,79} ,La _{0,21})TiO ₃	65
Figura 4-1 – Imagens de piezoresposta (a) PRZ, (b) PRX e (c) PRY do grão apresentado na imagem de topografia em (d) obtidas em uma cerâmica transparente de (Pb _{0,79} ,La _{0,21})TiO ₃ (PLT 21). (e) Destaque de alguns elementos visualizados nas imagens de piezoresposta.	67
Figura 4-2 – (a) e (b) perfil de piezoresposta tridimensional normalizada das regiões A-B e C-D apresentadas nas imagens de piezoresposta (c) PRZ, (d) PRX e (e) PRY, obtidas em uma cerâmica transparente de (Pb _{0,79} ,La _{0,21})TiO ₃	69
Figura 4-3 – (a) Imagem de piezoresposta vertical (PRZ) obtida em uma cerâmica transparente de (Pb _{0,79} ,La _{0,21})TiO ₃ e (b) a mesma imagem sobreposta com traços demarcando domínios de 90° em nanoescala.	69
Figura 4-4 – À esquerda, imagem de piezoresposta fora do plano (PRZ) e à direita, perfil das linhas tracejadas obtidas em uma cerâmica transparente de (Pb _{0,79} ,La _{0,21})TiO ₃ para: (a) domínios de 180°, (b) domínios de 90° menores e (c) domínios de 90° maiores.	71

Figura 4-5 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta vertical (PRZ) obtidas em uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$. (c) A mesma imagem em (b) sobreposta com traços demarcando paredes de domínios de 180° e 90° . (d) Topografia de outra região do mesmo grão apresentando na imagem de (e) PRZ, paredes do tipo A, B e C descritas por Arlt e Sasko (13), esquematizadas em (f). 72

Figura 4-6 – Imagens de (a) topografia e piezoresposta (b) (PRZ), (c) (PRX) e (d) (PRY) de uma região exibindo uma estrutura de domínios de espinha de peixe. (e) Esquema da polarização na superfície perpendicular a direção Z e (f) esquema da polarização em um corte perpendicular a direção X. 73

Figura 4-7 – Estruturas de domínios apresentando feixes de paredes de 90° em uma cerâmica transparente $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$: (a) e (d) topografia de dois grãos distintos, (b) e (e) respectivas imagens de piezoresposta PRZ e (c) e (f), mesmas imagens em (b) e (e), com destaque dos feixes. 75

Figura 4-8 – Feixes de domínios de 90° observados por Ivry et al., em filmes finos de PZT, exibindo uma polarização macroscópica em cada feixe. Acima: (a) Imagem de amplitude e (b) fase de PFM vertical do grão apresentado na (c) imagem de topografia. Abaixo: (a) imagem de amplitude e (b) fase de PFM vertical e (c) imagem de fase de PFM lateral do grão apresentado na (d) imagem de topografia. As imagens (acima (b)) e (abaixo (c)) indicam como os feixes de domínios de 90° podem ser considerados como um único domínio. 75

Figura 4-9 - (a) Domínio tipo c, (b) domínio tipo a, (c) e (d) as respectivas configuração de cargas em paredes paralelas e perpendiculares a direção de polarização e (e) e (f) as respectivas configurações de domínios energeticamente desfavoráveis.... 77

Figura 4-10 – (a) Topografia e imagens de piezoresposta (b) PRZ, (c) PRY e (d) PRX, para uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$, exibindo paredes de domínios de 180° em domínios mais orientados em Z e domínios mais orientados no plano XY. 78

Figura 4-11 – Efeito de buckling: imagens de (b) piezoresposta vertical (PRZ_0) e (e) piezoresposta vertical após uma rotação de 90° na amostra (PRZ_{90}) obtidas em uma mesma região de uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$. A figura (e) foi rodada de 270° para coincidir com a orientação da figura (b). (a) e (d) são as respectivas ampliações das faixas 1, 3 e 5 e (c) e (f) as respectivas ampliações das faixas 2 e 4. 80

Figura 4-12 - Efeito de buckling: (b) e (e) imagens de PRZ₉₀ obtidas em uma mesma região de uma cerâmica transparente de (Pb_{0,79},La_{0,21})TiO₃, para as posições do laser no na ponta e no centro da microhaste respectivamente. (a) e (d) são as respectivas ampliações das faixas 1 e 3 e (c) e (f) as respectivas ampliações das faixas 2 e 4. 82

Figura 4-13 – “Releitura” da Figura 4-1 (e), descrevendo os elementos da estrutura de domínios de uma cerâmica de (Pb_{0,79},La_{0,21})TiO₃. 84

Figura 4-14 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta fora do plano (PRZ) para uma região da cerâmica de (Pb_{0,79},La_{0,21})TiO₃ exibindo estrutura de domínios de espinha de peixe. Imagem de (c) topografia e (d) piezoresposta para outra região da cerâmica de (Pb_{0,79},La_{0,21})TiO₃ com estrutura de domínios de quadrantes 85

Figura 4-15 – Imagem de (a) piezoresposta vertical e (b) topografia de uma região da cerâmica de (Pb_{0,79},La_{0,21})TiO₃ exibindo domínios que ultrapassam o contorno de grão. 86

Figura 4-16 – (a) Topografia e (b) imagem de piezoresposta vertical PRZ para uma cerâmica transparente de (Pb_{0,79},La_{0,21})TiO₃, como preparada, exibindo domínios de 180° e 90°. Imagem de piezoresposta vertical PRZ da mesma região após aplicação de (c) 30 V, (d) -30 V, (e) -45 V e (f) – 60 V na região demarcada em (b). 88

Figura 4-17 – (a) Topografia e (b) imagem de piezoresposta vertical PRZ para uma cerâmica transparente de (Pb_{0,79},La_{0,21})TiO₃, como preparada. Imagem de piezoresposta vertical PRZ da mesma região após aplicação de (c) ±30 V, (d) ±40 V, (e) ±50 V e (f) ±60 V, conforme esquematizado na imagem (c). 90

Figura 4-18 - Imagem de (a) topografia e (b) PFM fora do plano obtida em uma região da cerâmica transparente de (Pb_{0,79}La_{0,21})TiO₃ na qual é observada uma estrutura de domínios de quadrante formadas por paredes de domínios de 90°. (d) esquema da organização das paredes de 90° e (e) e (f) mapa da polarização nos domínios da região A da imagem (d). 91

Figura 4-19 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta PRZ obtidas para um filme fino policristalino de PbTiO₃. 93

Figura 4-20 – Imagens de (a) e (c) topografia e (b) e (d) piezoresposta PRZ de duas regiões obtidas para um filme fino policristalino de PbTiO₃. 93

Figura 4-21 – Imagem de topografia obtida para um filme fino policristalino de PbTiO₃. (b) Perfil de piezoresposta da linha C-D apresentadas nas imagens de (c) PRX e (d) PRY obtidas na região apresentada em (a). 95

Figura 4-22 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta PRZ de um filme fino policristalino de PbTiO_3 . (c) e (d) Imagens de piezoresposta PRZ da mesma região, após aplicação de $\pm 12\text{V}$	96
Figura 4-23 – (a) Piezohisterese obtida em um grão de um filme fino policristalino de PbTiO_3 , mostrado nas imagens de topografia em (b) e (d). Imagens de piezoresposta PRZ do mesmo grão, após a aplicação do (c) máximo de voltagem positivo e (e) máximo de voltagem negativo.	97
Figura 4-24 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta no plano PRX obtidas para um filme fino policristalino de PbTiO_3 , na região onde foi realizada a medida c-AFM.....	98
Figura 4-25 - Difratoogramas de raios-X obtidos para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados por 30 min sobre substratos de silício e cristalizados em atmosfera livre a 500°C por 300 min. De cima para baixo, filmes depositados em: Pt/Si(111), Pt/Si(100), Si(111) e Si(100)	100
Figura 4-26 - Difratoogramas de raios-X obtidos para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados por sobre substratos de silício com eletrodo inferior de platina e cristalizados em atmosfera livre a 500°C por 300 min. De cima para baixo, filmes depositados por 90, 30 e 10 minutos.	100
Figura 4-27 – Micrografia de seção transversal dos filmes de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados sobre substratos de silício por (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min e cristalizados em atmosfera livre a 500°C por 300 min.....	101
Figura 4-28- Micrografias obtidas para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados sobre substratos de Si (111) por (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min e substratos de Si (100) por (d) 10 min, (e) 30 min e (f) 90 min e cristalizados em 500°C por 300 min.....	102
Figura 4-29 - Micrografias obtidas para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados sobre substratos de Pt/Si (111) por (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min e substratos de Pt/Si (100) por (d) 10 min, (e) 30 min e (f) 90 min e cristalizados em 500°C por 300 min.	102
Figura 4-30 - Micrografias obtidas para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados sobre substratos de Pt/Si (100) por (a) 30 min e (b) 90 min em Pt com deposição de baixa qualidade e por (c) 30 min e (d) 90 min em Pt com deposição de alta qualidade. (e), (f), (g) e (h) correspondem as micrografias do próprio eletrodo de Pt	

sobre o qual foram depositados respectivamente os filmes exibidos em (a), (b), (c) e (d).	103
Figura 4-31 - Imagens de topografia obtidas por microscopia de piezoresposta para os filmes de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ com tempo de deposição de: (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min sobre substrato de silício com eletrodo de Pt e cristalizados a 500°C por 5h.	104
Figura 4-32 – Imagens de (a) topografia e (b) corrente elétrica em um filme fino de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositado sobre Pt de baixa qualidade. Em (b), branco significa um valor de corrente positivo passando entre a microhaste e o eletrodo e preto zero de corrente.	105
Figura 4-33 – Histerese ferroelétrica obtida em um filme fino de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositado sobre Pt/Si(111).....	105
Figura 4-34 – Acima, imagens de topografia e abaixo de piezoresposta fora do plano (PRZ), após aplicação de voltagem na amostra, conforme indicado nas imagens de PRZ, para filmes de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ com tempo de deposição de: (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min sobre substrato de silício com eletrodo de Pt e cristalizados a 500°C por 5h.....	106
Figura 4-35 – Imagens de (a) topografia (b) piezoresposta fora do plano (PRZ) da estrutura de domínios do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ com 50 nm de espessura, com frequência próxima da ressonância e (c) e (d) com frequência bem abaixo da ressonância.	108
Figura 4-36 – Imagens de (a), (b) e (c) topografia e (d), (e), (f) respectivas imagens de piezoresposta (PRZ) de uma região do filme fino de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ com 50 nm de espessura, após um processo de chaveamento indicado em (a).	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Notação tensorial e matricial das componentes dos tensores tensão mecânica e deformação mecânica	24
Tabela 2 – As equações piezelétricas	25
Tabela 3 – As relações entre as constantes elásticas, piezelétricas e dielétricas	25
Tabela 4 – Parâmetros das pontas utilizadas	55
Tabela 5 – Largura de domínios e paredes de domínios	70

1 INTRODUÇÃO

A existência de domínios em ferroelétricos é a base para a utilização de memórias ferroelétricas (FeRAMs), nas quais cada bit é escrito orientando a polarização de um domínio a partir da aplicação de um campo elétrico localizado. Dessa forma, o entendimento das estruturas de domínios e sua dinâmica, bem como o controle dessas estruturas é uma questão chave na área de tecnologia de informação e armazenamento.

Tanto do ponto de vista tecnológico, quanto acadêmico, domínios em ferroelétricos têm sido alvo de investigação há décadas. Recentemente, esses estudos ganharam novo vigor, com o advento da microscopia de piezoresposta (PFM, do inglês Piezoresponse Force Microscopy), uma técnica não destrutiva, que permite a visualização e o controle dos domínios com resolução de poucos nanômetros. Na PFM, uma ponta de prova condutiva varre a amostra, enquanto uma diferença de potencial A.C. é aplicada entre a ponta e um eletrodo na parte inferior da amostra. Um sistema de fotodetectores monitora a vibração gerada pelo efeito piezoelétrico na amostra, e um lock-in compara o sinal de entrada com o sinal gerado pela vibração, de modo que a amplitude e a fase do sinal trazem as informações relacionadas com a polarização local do ferroelétrico.

Aliado a técnicas como microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios-X de alta resolução e outras técnicas baseadas em microscopia de varredura por sonda (e.g., microscopia de força atômica no modo condutivo (c-AFM) e de força magnética (MFM)), a PFM além de dar um novo e profundo entendimento a respeito da estática e dinâmica de domínios, iniciou de forma concreta o estudo das propriedades contidas nas paredes de domínios, o qual passou a ter destacado espaço na comunidade científica (1). Paredes de domínios em materiais ferróicos podem apresentar propriedades inexistentes nos domínios, como por exemplo, polarização elétrica em paredes de materiais ferroelásticos (2) e ferromagnéticos (3) e condutividade em paredes de materiais ferroelétricos (4). Deste modo, já se aponta para o desenvolvimento de novos dispositivos nanoeletrônicos, nos quais o princípio de operação é dado pelas propriedades da própria parede.

Em 2011 a Microscopia de Piezoresposta foi implementada no Brasil, por Bastos e Eiras (5) e até o máximo de nossos conhecimentos, atualmente somente a Universidade Federal de São Carlos conta com a técnica em funcionamento. A difusão

dessa técnica no Brasil é uma questão necessária na busca por avanços significativos no campo de nanociência e tecnologia em ferroelétricos e multiferróicos.

Em se tratando de PFM, notamos que a maioria dos estudos desenvolvidos é referente a monocristais e filmes finos epitaxiais. A literatura em cerâmicas e filmes finos policristalinos estudados por PFM é escassa, principalmente de trabalhos voltados para a resolução da estrutura de domínios ferroelétricos, fato este, que provavelmente se dá pelas dificuldades existentes na interpretação das imagens de piezoresposta em materiais policristalinos. Visando suprir algumas lacunas existentes na literatura, temos por objetivo neste trabalho, desenvolver um protocolo de medidas e análise por PFM para ferroelétricos, incluindo materiais mono e policristalinos, resolver a estrutura de domínios ferroelétricos de cerâmicas e filmes policristalinos e a partir do conhecimento da estrutura, investigar propriedades dos domínios e paredes de domínios. Nesse contexto, uma cerâmica transparente de $\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21}\text{TiO}_3$ foi escolhida como protótipo para os estudos e desenvolvimento do protocolo de medida e análise, por apresentar propriedades típicas de um ferroelétrico tetragonal (como por exemplo o PbTiO_3 , ou BaTiO_3) e pela altíssima qualidade da amostra, com densidade relativa maior que 99% e excelente polimento ótico.

Esta dissertação foi dividida em sete seções, sendo que a seção 1 consiste nesta introdução à dissertação apresentada acima.

A seção 2 apresenta alguns conceitos fundamentais para o trabalho desenvolvido, começando por piezo e ferroeletricidade, estruturas de domínios em materiais mono e policristalinos, e os fundamentos da microscopia de força atômica e de piezoresposta.

A seção 3 descreve os materiais utilizados e as principais técnicas, com uma ênfase na análise das imagens obtidas por PFM, tentando ser um guia didático para iniciantes na técnica.

A seção 4 apresenta os resultados obtidos e a discussão dos mesmos. Esta seção foi dividida em resultados obtidos na cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21) e o estabelecimento de um protocolo de medidas, baseado em informações coletadas na literatura e nos resultados obtidos. Utilizando este protocolo, as propriedades dos domínios ferroelétricos da cerâmica de PLT 21 e de filmes finos de PbTiO_3 foram investigadas. Esta seção também contém uma subseção descrevendo a síntese e caracterização de filmes finos multiferróicos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$.

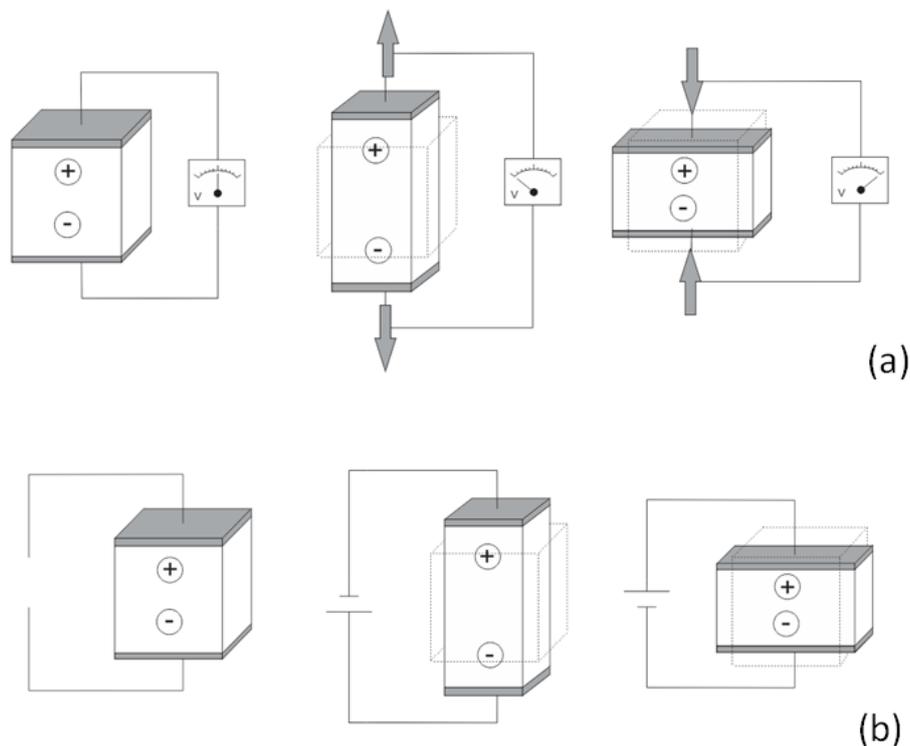
Por fim, as seções 5 e 6 apresentam, respectivamente, as conclusões e as perspectivas deste trabalho, e a seção 7 as referências.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Piezeletricidade

Sólidos, em geral, quando sujeitos a uma tensão mecânica, apresentam uma deformação mecânica proporcional à tensão, relacionada pelo módulo elástico, e por sua vez, quando colocados na presença de um campo elétrico apresentam um deslocamento elétrico. Em certos sólidos cristalinos existe um acoplamento entre as propriedades mecânicas e elétricas, de maneira a surgirem também respostas elétricas relacionadas a sinais mecânicos e respostas mecânicas relacionadas a sinais elétricos. A essa propriedade damos o nome de piezeletricidade (do grego “piezo” que significa pressão) e podemos definir então, o efeito piezelétrico direto como a conversão de energia mecânica em energia elétrica (Figura 2-1 (a)), e da mesma maneira, o efeito piezelétrico inverso como a conversão da energia elétrica em energia mecânica (Figura 2-1 (b)).

Figura 2-1 – Efeito Piezoelétrico (a) Direto e (b) Inverso.



Fonte: elaborada pelo autor.

2.1.1 Teoria da piezeletricidade

O estado elétrico de um sistema pode ser descrito especificando-se as relações entre os vetores campo elétrico e deslocamento elétrico (\vec{E} e \vec{D} , respectivamente),

enquanto o estado elástico de um sistema pode ser descrito especificando-se as relações entre os tensores tensão mecânica e deformação mecânica (\vec{T} e \vec{S} respectivamente). A piezeletricidade, por sua vez, relaciona as interações entre o comportamento elástico e elétrico de um cristal, e conseqüentemente, as relações envolvendo as duas variáveis elétricas e as duas variáveis elásticas (6).

2.1.1.1 As variáveis elétricas e elásticas

As variáveis elétricas mais comumente utilizadas no estudo da piezeletricidade são o campo elétrico (\vec{E}) e o deslocamento elétrico (\vec{D}), vetores cujas componentes são representadas por E_i e D_i , respectivamente, nos quais o índice subscrito i assume os valores 1, 2, 3 e designa o eixo em que a componente está direcionada.

As variáveis elásticas utilizadas são a tensão mecânica (\vec{T}) e a deformação mecânica (\vec{S}), tensores de segunda ordem cujas componentes são designadas pelos índices subscritos $i = 1, 2, 3$ e $j = 1, 2, 3$. Porém como $T_{ij} = T_{ji}$ e $S_{ij} = S_{ji}$, somente seis das nove componentes são independentes. Podemos representar também essas variáveis em uma notação matricial¹, definindo T_p e S_p como as componentes da tensão mecânica e deformação mecânica, respectivamente, em que o índice subscrito p assume os valores 1, 2, 3, 4, 5, 6, segundo a relação apresentada na

Tabela 1.

Tabela 1 – Notação tensorial e matricial das componentes dos tensores tensão mecânica e deformação mecânica

Forma Tensorial	Forma Matricial
T_{11}, S_{11}	T_1, S_1
T_{22}, S_{22}	T_2, S_2
T_{33}, S_{33}	T_3, S_3
$T_{23}, 2S_{23}$	T_4, S_4
$T_{13}, 2S_{13}$	T_5, S_5
$T_{12}, 2S_{12}$	T_6, S_6

Fonte: Adaptado de IRE (6)

¹ As equações que regem a piezeletricidade podem ser descritas segundo a

2.1.1.2 As equações piezelétricas

As equações piezelétricas escritas de diferentes maneiras (dependendo das variáveis independentes utilizadas) são apresentadas na

Tabela 2, na qual, d, e, g, h são as constantes piezelétricas. As relações entre as constantes em (3.1) a (3.8), são apresentadas Tabela 3.

Tabela 2 – As equações piezelétricas

Variáveis Independentes	Equações			
T_p, E_i	$S = s^E T + d_t E$	(3.1)	$D = dT + \varepsilon^T E$	(3.2)
S_p, E_i	$T = c^E S - e_t E$	(3.3)	$D = eS + \varepsilon^S E$	(3.4)
T_p, D_i	$S = s^D T + g_t D$	(3.5)	$E = -gT + \beta^T D$	(3.6)
S_p, D_i	$T = c^E S + h_t D$	(3.7)	$E = -hS + \beta^S D$	(3.8)

Fonte: Adaptado de IRE (6)

Tabela 3 – As relações entre as constantes elásticas, piezelétricas e dielétricas

$$\begin{array}{ll}
 c^E = (s^E)^{-1} & d = es^E = \varepsilon^T g \\
 c^D = (s^D)^{-1} & e = dc^E = \varepsilon^S h \\
 \beta^T = (\varepsilon^T)^{-1} & g = hs^D = \beta^T d \\
 \beta^S = (\varepsilon^S)^{-1} & h = gc^D = \beta^S e \\
 \\
 \varepsilon^T - \varepsilon^S = dc^E d_t = es^E e_t = de_t & \\
 \beta^S - \beta^T = hs^D h_t = gc^D g_t = hg_t & \\
 c^D - c^E = e_t \beta^S e = h_t \varepsilon^S h = h_t e & \\
 s^E - s^D = g_t \varepsilon^T g = d_t \beta^T d = d_t g &
 \end{array}$$

Fonte: Adaptado de IRE (6)

Essas equações devem ser escritas na forma matricial. As equações (3.1) e (3.2), por exemplo, para o caso mais geral (sistema triclinico, classe 1) são:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & s_{14}^E & s_{15}^E & s_{16}^E \\ s_{12}^E & s_{22}^E & s_{23}^E & s_{24}^E & s_{25}^E & s_{26}^E \\ s_{13}^E & s_{23}^E & s_{33}^E & s_{34}^E & s_{35}^E & s_{36}^E \\ s_{14}^E & s_{24}^E & s_{34}^E & s_{44}^E & s_{45}^E & s_{46}^E \\ s_{15}^E & s_{25}^E & s_{35}^E & s_{45}^E & s_{55}^E & s_{56}^E \\ s_{16}^E & s_{26}^E & s_{36}^E & s_{46}^E & s_{56}^E & s_{66}^E \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & \varepsilon_{12}^T & \varepsilon_{13}^T \\ \varepsilon_{12}^T & \varepsilon_{22}^T & \varepsilon_{23}^T \\ \varepsilon_{13}^T & \varepsilon_{23}^T & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix}$$

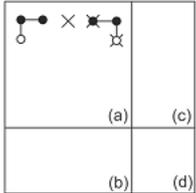
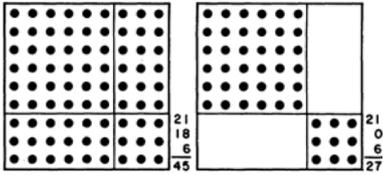
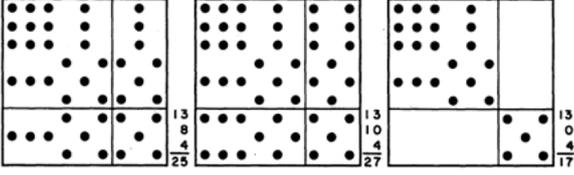
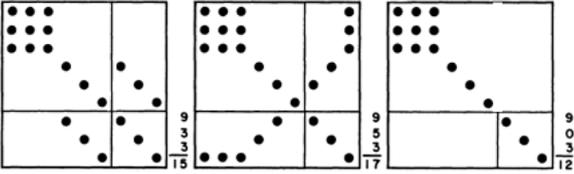
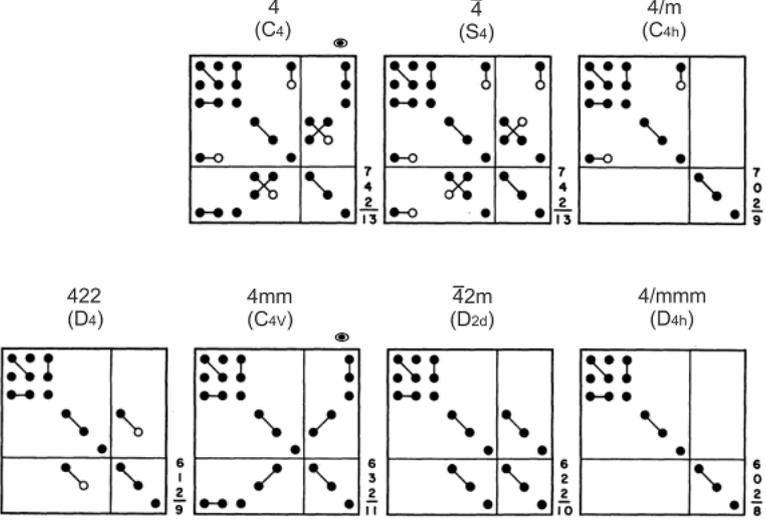
Cristais podem ser divididos em sete sistemas cristalinos e 32 classes, de acordo com a simetria que apresentam. Das 32 classes, apenas as que não apresentam centro de simetria podem ser piezelétricas. Isso acontece porque em cristais centrossimétricos nenhuma combinação de tensão mecânica uniforme é capaz de gerar uma separação entre os centros de massa das cargas positivas e negativas (7). Das 21 classes restantes, a 432, embora não centro-simétrica, também não apresenta piezeletricidade (8), portanto 20 classes são piezelétricas. Um cristal que não possui simetria alguma – como o classe 1 – possui 21 constantes elásticas, 18 constantes piezelétricas, e 6 constantes dielétricas independentes. Conforme a simetria do cristal aumenta, o número de constantes possíveis diminui. Uma maneira simples de se representar as matrizes das constantes possíveis em cada classe de cristal é apresentada no quadro 1. Na posição (a) estão representadas as constantes elásticas “s” e “c”. Na posição (b) as constantes piezelétricas “d”, “g”, “h” e “e”. Na posição (c) as mesmas constantes de (b), em uma matriz transposta. Finalmente na posição (d) as constantes dielétricas “ε” e “β”.

Analisando o quadro 1, podemos verificar que as mesmas equações (1) e (2), apresentadas para o sistema triclinico classe 1, são escritas da seguinte forma para o sistema cúbico classe 23, ou cúbico classe $\bar{4}3m$:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{12}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{12}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{12}^E & s_{11}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11}^T \end{pmatrix}$$

Quadro 1 – Matrizes de constantes para as 32 classes de cristais – (a) Elástica, (b) Piezelétrica, (c) Piezelétrica Transversa, (d) Dielétrica

<p style="text-align: center;">I (S)</p>  <p>I - Notação Internacional (S) - Notação de Schoenflies'</p> <p>— unem igualdades numéricas ○ indicam o negativo de ● ⊗ indicam o dobro da igualdade numérica para s, d, d_i, g e g_i. (romb. e hexag.) × indicam 2(s₁₁ - s₁₂) ou 1/2(c₁₁-c₁₂) ⊙ indica classes que são piezelétricas a compressão hidrostática e tem propriedades piroelétricas</p>	<p style="text-align: center;">1 (C_i) $\bar{1}$ (C_i)</p> <p style="text-align: center;">Triclínico</p> 
	<p style="text-align: center;">2 (C₂) m (C_s) 2/m (C_{2h})</p> <p style="text-align: center;">Monoclínico</p> 
	<p style="text-align: center;">222 (D₂) mm2 (C_{2v}) mmm (D_{2h})</p> <p style="text-align: center;">Ortorrômico</p> 
	<p style="text-align: center;">4 (C₄) $\bar{4}$ (S₄) 4/m (C_{4h})</p> <p style="text-align: center;">Tetragonal</p> 

Fonte: Adaptado de IRE (9)

Quadro 1 – Continuação

Romboédrico (Trigonal)	3 (C_3) $\bar{3}$ (S_6)
	32 (D_3) $3m$ (C_{3v}) $\bar{3}m$ (D_{3d})
Hexagonal	6 (C_6) $\bar{6}$ (C_{3h}) 622 (D_6)
	$6mm$ (C_{6v}) $\bar{6}m2$ (D_{3h}) $6/m$ (C_{6h}) $6/mmm$ (D_{6h})
Cúbico	23 (T) $\bar{4}3m$ (T_d) $m\bar{3}$ (O) 432 (T_h) $m\bar{3}m$ (O_h)
	<p>* Os números à direita dos quadros indicam o número de constantes independentes. De cima para baixo: Elásticas, piezolétricas, e dielétricas.</p>

Fonte: Adaptado de IRE (9)

2.2 Ferroeletricidade

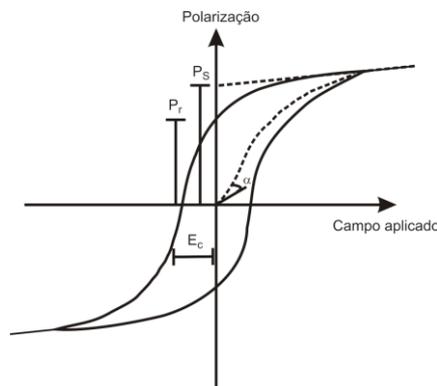
A ferroeletricidade foi descoberta por J. Valesek (10), em um experimento com o Sal de Rochelle, ao verificar um comportamento anômalo das cargas acumuladas nas superfícies do cristal em torno de 24 °C. Valesek interpretou este comportamento anômalo, como uma transição no cristal, de uma fase apolar (acima de 24 °C), para uma fase apresentando uma polarização espontânea (abaixo de 24 °C). Em analogia com o ferromagnetismo, já conhecido na época, essa transição foi chamada transição ferroelétrica, e a temperatura na qual ela ocorria de temperatura de Curie T_C .

Ferroelétricos são materiais que sofrem uma transição de fase de um estado paraelétrico ($T > T_C$), para um estado com uma polarização espontânea P_S ($T < T_C$) que pode ser revertida a partir da aplicação de campo elétrico. Acima de T_C um ferroelétrico apresenta o comportamento de um dielétrico comum, obedecendo a lei de Curie-Weiss para a permissividade dielétrica: $\epsilon_r = C/(T - T_0)$. Abaixo de T_C , este se divide em regiões de mesma orientação dos dipolos elétricos, chamadas domínios ferroelétricos.

No estado ferroelétrico, a dependência da polarização com o campo elétrico aplicado é não linear em regime de altos campos. As curvas características da polarização em função de um campo elétrico oscilante (AC) para um material ferroelétrico são ilustradas na Figura 2-2. Em materiais policristalinos, embora dentro de um domínio ferroelétrico todos os dipolos estejam orientados em uma mesma direção, os domínios não estão orientados entre si, dessa maneira, um material com configuração de polidomínios, após a transição ferroelétrica apresenta polarização macroscópica nula (para o caso de monocristais e filmes epitaxiais, muitas vezes é possível, sob algumas condições, obter uma única polarização no material todo). O aumento do campo elétrico aplicado gera uma reorientação dos domínios ferroelétricos na direção do campo, dando origem a uma polarização de saturação, em que há o maior número possível de domínios ferroelétricos orientados em uma mesma direção. Após a retirada do campo elétrico, parte dos domínios mantém-se orientados, e uma polarização remanescente permanece no material. Essa polarização pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico na direção oposta. O campo elétrico necessário para a reversão da polarização é chamado campo coercitivo (E_C). Aumentando-se o campo na direção oposta, chegamos também a um estado de saturação na polarização, e assim por

diante, completando o ciclo, de modo a formar uma curva simétrica chamada histerese ferroelétrica.

Figura 2-2 – Histerese ferroelétrica.

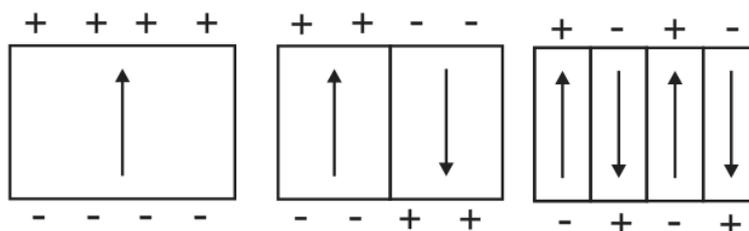


Fonte: elaborada pelo autor.

2.2.1 Domínios em materiais ferroelétricos

Após o aparecimento da polarização espontânea em um ferroelétrico, durante o resfriamento para uma temperatura abaixo de T_c , o material se divide em regiões de mesma polarização chamadas domínios, de modo a minimizar a energia associada ao campo elétrico gerado pelas cargas superficiais que aparecem com a polarização. Um exemplo bem ilustrativo se encontra no review de Catalan (1). Considere um típico ferroelétrico, cuja polarização espontânea é em torno de $P_s = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e a constante dielétrica $\epsilon_r = 100 - 1000$. O campo elétrico gerado pelas cargas superficiais devido à polarização é $E = P/\epsilon = 10 - 100 \text{ kV}/\text{cm}$. Esse valor é em torno de uma ordem de grandeza maior do que o campo coercitivo da maioria dos ferroelétricos, o que favorece, portanto, o aparecimento de domínios orientados antiparalelamente (Figura 2-3) a fim de reduzir o campo. Domínios com diferentes orientações são separados por paredes de domínios que por sua vez também apresentam um custo de energia para serem criadas. Desse modo, um ferroelétrico, após sofrer uma transição de fase, em $T < T_c$ divide-se em domínios, até que a energia necessária para criação de uma nova parede de domínio seja maior do que a liberada por mais uma divisão. De um modo geral, a competição entre a energia do campo e da parede de domínio é a responsável pela formação das estruturas de domínios de todos os ferrícos, ou seja, no caso dos ferromagnéticos, a competição entre a energia do campo magnético e a energia das paredes e no caso dos ferroelásticos, a energia elástica com a energia das paredes.

Figura 2-3 – Formação de domínios antiparalelos como forma de diminuição da energia eletrostática.



Fonte: elaborada pelo autor.

A maior parte dos ferroelétricos são também ferroelásticos. Estes, como uma forma de reduzir as tensões mecânicas geradas durante uma transição de fase estrutural, podem se dividir em regiões com diferentes orientações cristalográficas (“twinning”). No caso de materiais com simetria tetragonal, estes domínios elásticos se orientam formando ângulos de aproximadamente 90° . Em materiais que são simultaneamente ferroelétricos e ferroelásticos, os parâmetros de ordem podem ser acoplados, de modo que a estrutura final dos domínios é dada pela minimização das energias elétrica, mecânica e das paredes.

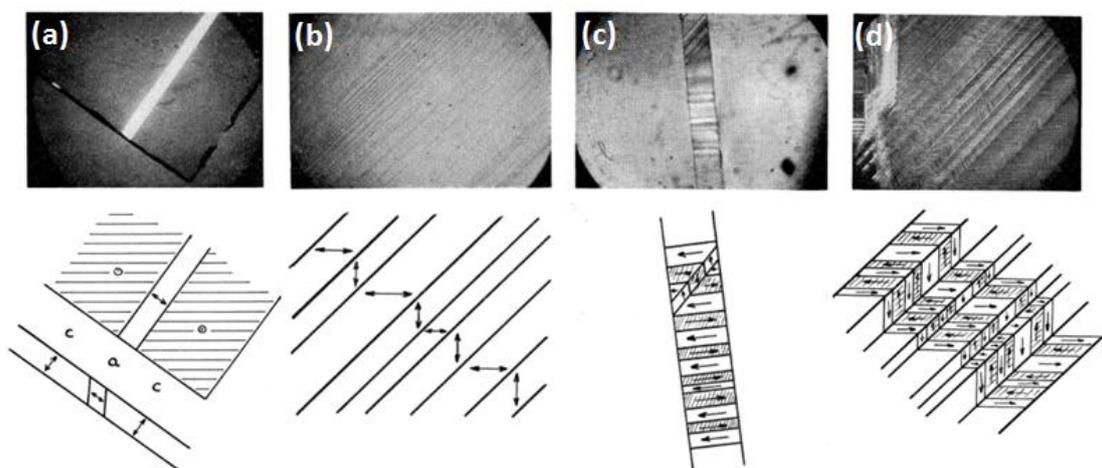
Outros aspectos influenciam na estrutura de domínios formada por um ferroelétrico. A dimensão da amostra em monocristais, a deformação mecânica (strain) gerado pelo substrato em filmes finos, o tamanho de grãos em cerâmicas, são, por exemplo, alguns dos aspectos que podem alterar a estrutura de domínios.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

2.2.2 Domínios em monocristais

Merz investigando a superfície perpendicular ao eixo cristalográfico 3 (eixo tetragonal c) de uma placa de BaTiO_3 monocristalino por medidas óticas, observou a formação de três tipos de paredes (11). A primeira, uma parede separando um domínio com polarização na direção perpendicular a placa (tipo c) e um domínio com polarização no plano da placa (tipo a) formando um ângulo de 90° entre os domínios (Figura 2-4 (a)). Essa parede de 90° , chamada c/a , desce pelo cristal formando um ângulo de 45° com a superfície. O segundo tipo de parede observada separava dois domínios contidos no plano, orientados perpendicularmente um em relação ao outro (Figura 2-4 (b)). Essa parede chamada a/a , desce pelo cristal formando um ângulo de

90° com a superfície. O último tipo de parede observada é a de 180°, que separa domínios com orientações antiparalelas (Figura 2-4 (c)) e que só poderiam ser observadas quando tensionado o cristal. Por fim, Merz observou que os domínios separados por paredes de 90°, quando tensionados se dividiam em vários domínios antiparalelos separados por paredes de 180° de forma a manter uma estrutura sem acúmulo de cargas nas paredes. A cabeça de um vetor na cauda do próximo, em zigue-zague (Figura 2-4 (d)).

Figura 2-4 – Paredes de domínio em monocristais de BaTiO₃. (a) 90° c/a, (b) 90° a1/a2, (c) 180°, (d) coexistência de 90° e 180°.



Fonte: Merz (11).

Um aspecto a se notar, é que um monocristal quando sofre a transição de fase de um estado cúbico para um de menor simetria, varia seus parâmetros de rede livremente, e adquire macroscopicamente a mesma forma da célula unitária. Teoricamente, a transição de fase se dá sem exercer tensões mecânicas (stress) sobre o cristal e, portanto, não seria de se esperar a formação de estruturas de paredes de 90°. Uma das possíveis explicações para o aparecimento dessas estruturas é a inhomogeneidade na temperatura durante o processo de resfriamento, o que poderia dar origem a tensões mecânicas (stress) locais na amostra, que seriam aliviadas pelo surgimento dos twinnings.

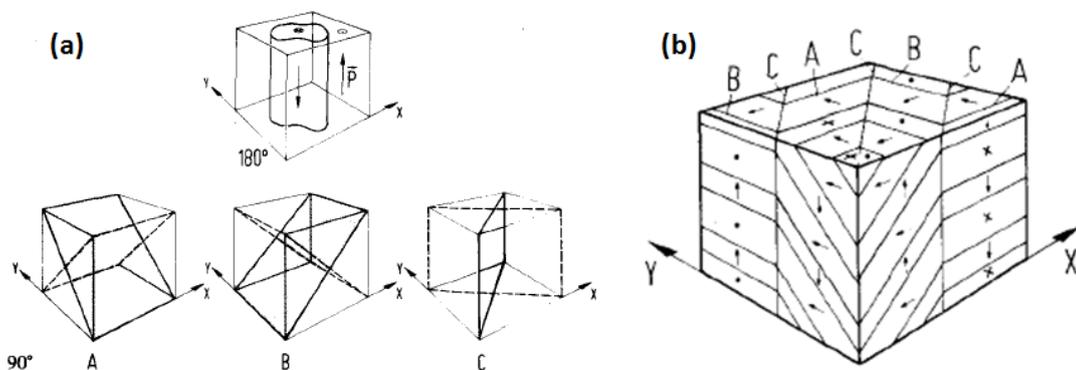
2.2.3 Domínios em cerâmicas

Diferente dos monocristais, cerâmicas apresentam seus grãos aprisionados uns aos outros (“clamping”) de modo que ao sofrer uma transição de fase, cada grão é

tensionado pelos grãos adjacentes, de formas diferentes, dependendo de sua orientação e da orientação dos grãos em seu entorno (12). Desse modo, a energia elástica presente na fase ferroelétrica é muito maior do que em monocristais, o que ocasiona a formação de “twinnings”, como uma forma de aliviar a energia mecânica e manter a forma original do grão após a transição de fase.

Arlt e Sasko observaram por microscopia eletrônica de varredura a estrutura de domínios em cerâmicas tetragonais de BaTiO_3 atacadas quimicamente (13). A Figura 2-5 (a) apresenta as possíveis paredes de domínios de 90° e 180° . As paredes do tipo A e B são paredes de 90° que separam domínios do tipo c e domínios do tipo a (similar às encontradas em monocristais) e são as linhas mais finas das micrografias apresentadas na Figura 2-6 (a) e (b). Estas paredes penetram no grão, formando um ângulo de 45° com o plano perpendicular ao eixo cristalográfico c (eixo da polarização) de uma estrutura tetragonal. As linhas mais longas, que muitas vezes chegam a atravessar o grão, são chamadas paredes do tipo C. Estas separam faixas compostas por paredes do tipo A e B, e penetram no grão, paralelas ao eixo cristalográfico c.

Figura 2-5 – Paredes de domínios em cerâmicas de BaTiO_3 : (a) tipos de paredes possíveis pela simetria e (b) possíveis junções das paredes.



Fonte: Arlt e Sasko (13).

Além dessas estruturas bem ordenadas, denominadas de lamelas e espinhas de peixe, podemos observar na Figura 2-6 (c), estruturas sem uma forma definida, que aparecem juntamente com as paredes de 90° . Essas estruturas são domínios ferroelétricos separados por paredes de 180° , os quais podem apresentar qualquer forma (Figura 2-5 (a)). Essa é a explicação pela qual também, as paredes tipo C, não necessitam ser linhas estritamente retas, já que como ilustra a Figura 2-5 (b), estas são formadas tanto por paredes de 90° como por paredes de 180° .

Figura 2-6 – (a) e (b) grãos exibindo estruturas de domínios de lamelas e espinhas de peixe formadas por paredes domínios de 90° , (c) “marcas d’água” formadas por paredes de domínio de 180° sobrepostas com paredes de 90° .



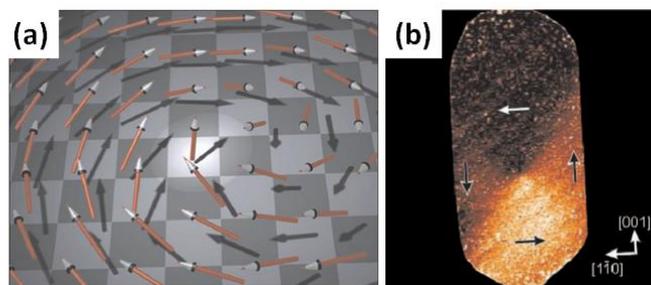
Fonte: Arlt e Sasko (13).

2.2.4 Estruturas de domínios ferroelétrico exóticas: quadrantes, flux-closure e vortex.

Estruturas de domínios de “flux-closure” e estados de vortex são estruturas bem estabelecidas em materiais ferromagnéticos, nas quais os domínios magnéticos se

organizam em um circuito fechado, de modo a neutralizar todos os pólos magnéticos. Em alguns materiais com dimensões reduzidas, os spins tendem a se alinhar no plano, e podem mudar gradualmente a sua direção, aparecendo em uma configuração de rotação contínua (vortex) (Figura 2-7 (a)) (14, 15) ou de rotação dada em passos (“flux closure”) (Figura 2-7(b)), dependendo da anisotropia magnética do material (16). No centro dos vortex, a magnetização muda a sua orientação para uma direção fora do plano (Figura 2-7 (a)), e esta peculiaridade é considerada com um elemento chave para novos tipos de memórias.

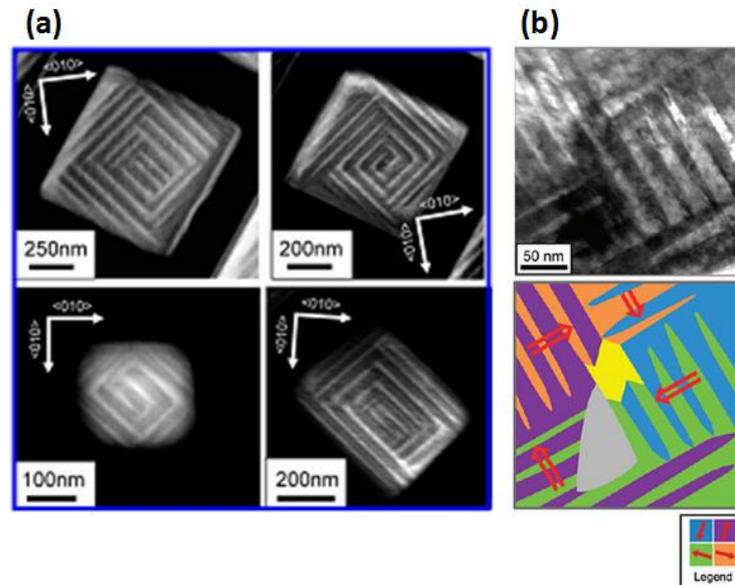
Figura 2-7 – Estados de (a) vortex e (b) “flux closure” em materiais ferromagnéticos.



Fonte: Wachowiak et al. (14, 15)

A busca por estruturas similares em ferroelétricos iniciou-se apenas na última década após alguns trabalhos de simulação por primeiros princípios (17, 18) apontarem para a existência dessas estruturas de domínios em nanoestruturas ferroelétricas. A primeira evidência experimental de um vortex ferroelétrico foi proposta por Gruverman et. al. (19), a partir de observações da polarização vertical em um capacitor ferroelétrico feitas por microscopia de piezoresposta (PFM) estroboscópica em função do tempo, que sugerem a formação de um vortex de polarização transiente, durante o chaveamento. Schilling et. al. em uma série de trabalhos utilizando feixe de íons focalizados (FIB), produziu diversos tipos de nanoestruturas ferroelétricas a partir de monocristais de BaTiO₃ (20-22). Eles puderam observar por microscopia eletrônica de transmissão em nanodots de várias formas e tamanhos (20) a formação de uma estrutura de quadrantes compostas por domínios de 90° (Figura 2-8 (a)). Embora a possibilidade da formação de uma estrutura de domínios flux-closure seja considerada, eles entendem como mais provável duas hipóteses: 1. As estruturas de quadrantes se formam com o aparecimento de pacotes de domínios de 90° a partir das laterais, que nucleiam para o centro da estrutura e 2. Os domínios de 90° surgem para minimizar o strain gerado quando o material é resfriado abaixo de T_c e simultaneamente, se arranjam em quadrantes para minimizar a energia eletrostática devido às cargas superficiais.

Figura 2-8 – (a) Estrutura de quadrantes observadas por Schiling et. al. em nanodots de BaTiO₃. (b) Estrutura de flux-closure observada por McGilly e Gregg em nanodots de PZT.

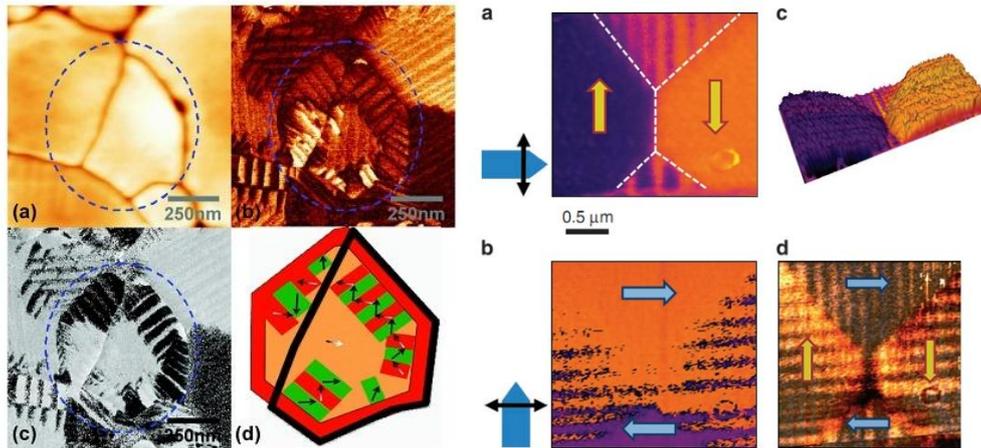


Fonte: adaptada de Schilling et al. (20) e McGilly e Gregg (23)

Alguns trabalhos tentaram resolver a polarização de estruturas similares às obtidas por Schiling et. al, a fim de comprovar o aparecimento de uma estrutura do tipo flux-closure. Considerando um conceito de polarização resultante em um super-domínio formado por um agrupamento de domínios de 90° (24), McGilly e Gregg (23) verificaram, utilizando imagens de microscopia de transmissão, o aparecimento de uma estrutura de quadrantes com flux-closure em nanodots de PZT (Figura 2-8 (b)). Com a mesma consideração de super-domínio, estruturas de flux closure foram observadas em filmes finos de PZT por Ivry et. al. (25), e em lamelas de escala micrométrica de BaTiO₃ por McQuaid et. al. (26) (Figura 2-9). Os resultados de ambos os trabalhos, obtidos por microscopia de piezoresposta, demonstram de certa forma que o aparecimento dessas estruturas não se limita as dimensões reduzidas de nanoestruturas como proposto nos modelos teóricos. De fato, no trabalho de McQuaid et. al. essas estruturas chegam a dimensões de alguns micrometros, porém, é importante ressaltar que estas são resultado de um processo de relaxamento após a aplicação e retirada de campo elétrico, e não surgem naturalmente no resfriamento após T_c. Por fim, Balke et. al. (27), desenvolveram um método de controle do chaveamento de domínios ferroelásticos utilizando a ponteira do PFM. Com esse procedimento, eles puderam controlar a formação de paredes de domínios em filmes epitaxiais de BiFeO₃ e assim produzir artificialmente estruturas de flux-closure na componente da polarização no

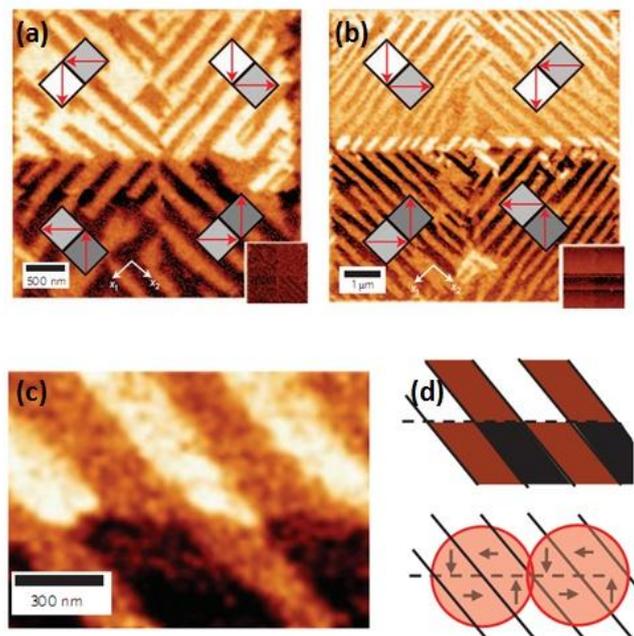
plano (Figura 2-10). Este resultado, como será apresentado na próxima seção, trás interessantes implicações para o desenvolvimento de um novo conceito de dispositivos eletrônicos.

Figura 2-9 – À esquerda, estrutura de flux-closure observada em filmes finos de PZT: (a) topografia, (b) amplitude, (c) fase e (d) esquema demonstrando a polarização. À direita, estrutura de flux-closure observada em mono cristais de BT (a) e (b) duas componentes ortogonais medidas por PFM Lateral, (c) imagem 3D da figura (a), (d) sobreposição das imagens laterais.



Fonte: Adaptado de Ivry et al. (25) e McQuaid et al. (26).

Figura 2-10 - Formação da estrutura de flux-closure em filmes finos epitaxiais de BiFeO₃: (a) e (b) diferentes padrões de domínios criados utilizando a ponta de PFM, (c) estrutura de flux-closure formada na direção no plano e (d) esquema da polarização da imagem (c) (27).



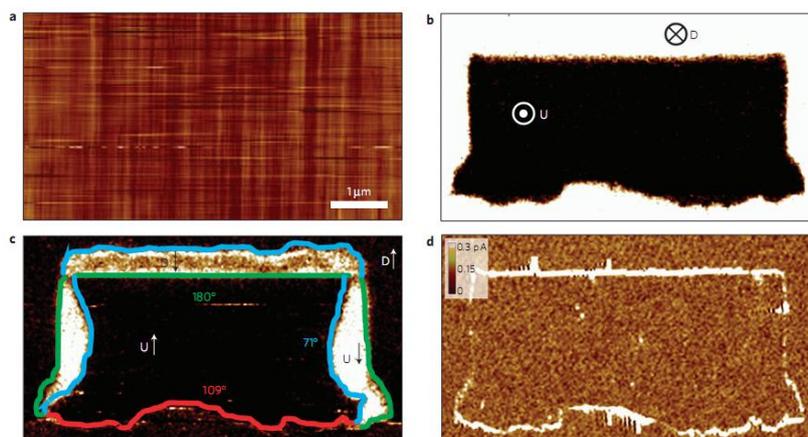
Fonte: Balke et al. (27).

2.2.5 Condutividade em paredes de domínios

Em 2009, Seidel et al. observaram em filmes epitaxiais de BiFeO_3 resistivos, que algumas paredes de domínio ferroelétrico (109° e 180°), conduzem corrente enquanto outras não (71°) (Figura 2-11) (4). Este resultado foi atribuído principalmente a uma pequena variação da componente normal da polarização existentes apenas nas paredes de domínio de 109° e 180° , que daria origem a um degrau no potencial eletrostático na parede, e que por sua vez geraria um acúmulo de portadores de cargas nessa região, aumentando assim a condutividade (4, 28). O aparecimento da componente normal à parede seria devido a uma rotação da polarização, fato intrigante para uma parede de domínio de 180° na qual se esperaria a redução da amplitude, passando por um zero de polarização e um aumento no sentido inverso (29). Outra hipótese apontada é a de que mudanças estruturais nas paredes de domínios poderiam dar origem a uma redução do band-gap, o que facilitaria a passagem dos elétrons da banda de valência para a de condução.

Recentemente, alguns resultados, como a observação de condutividade em paredes de domínio de 71° em filmes finos de BiFeO_3 (30) e em paredes de 180° em filmes finos tetragonais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ (31) indicam que a origem da condutividade pode ser bem mais geral do que as hipóteses até então levantadas, ou ainda, serem devidas a um conjunto de fenômenos, cuja atuação difere para cada material, sendo alguns deles mais atuantes em uns materiais do que em outros.

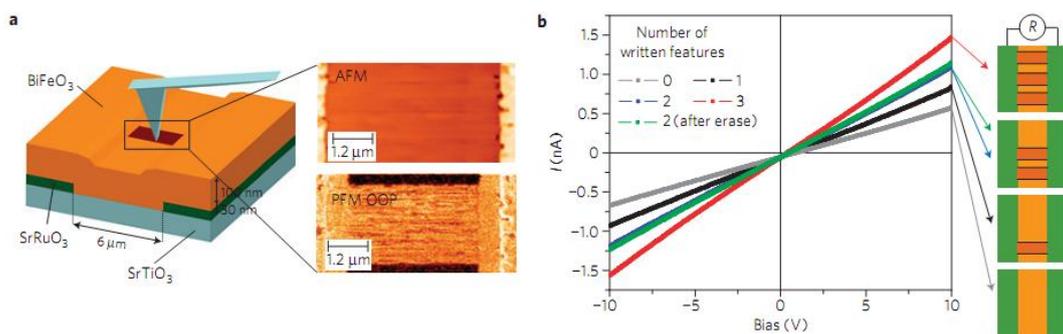
Figura 2-11 - Observação de condutividade elétrica em paredes de domínio de filmes de BiFeO_3 : (a) topografia, (b) PFM vertical, (c) PFM horizontal com esquema mostrando as paredes de domínios e (d) C-AFM mostrando condutividade nas paredes de 109° e 180° e ausência em paredes de 71° e no domínio



Fonte: Seidel et al. (4)

Não obstante as lacunas existentes na explicação desse fenômeno, algumas propostas para a utilização dessa propriedade em dispositivos já existem. Seidel et al. em seu estudo com o BiFeO_3 (4), demonstrou um dispositivo no qual utilizando uma ponta de PFM, é possível criar paredes de domínios de 109° as quais aumentam a corrente no plano que passa por entre dois eletrodos de SrRuO_3 submetidos a uma diferença de potencial (Figura 2-12). Um aspecto importantíssimo desse dispositivo, é que ao se criar três paredes de domínio, e subsequentemente aniquilar uma, obtém-se o mesmo comportamento de que se tivesse simplesmente criado duas paredes de domínios, ou seja, o comportamento do dispositivo é reproduzível. Outra maneira de se utilizar essa propriedade seria escrever domínios fixos em uma pista móvel que corresse por entre os eletrodos (32). Além disso, a utilização de paredes de domínios de 180° de perovskitas tetragonais como o PZT (31) tornaria ainda mais versátil o dispositivo, dado uma maior facilidade de se criar tais paredes por PFM, e as dimensões reduzidas (da ordem de poucos nanômetros) dos domínios obtidos por litografia ferroelétrica (33, 34). A possibilidade de aumentar a condutividade com a introdução de vacâncias de oxigênio (35) e pela criação de defeitos unidimensionais como estados de vortex e flux-closure (36), trazem grandes expectativas para a utilização dessa recente propriedade na criação de novos dispositivos.

Figura 2-12 – Dispositivo proposto por Seidel et. al. (a) Esquema do dispositivo na qual uma ponta de PFM gera paredes de domínio em um filme ferroelétrico. (b) Comportamento da corrente entre dois eletrodos no plano, quando submetidos a uma diferença de potencial em função do número de paredes de domínio escritas.

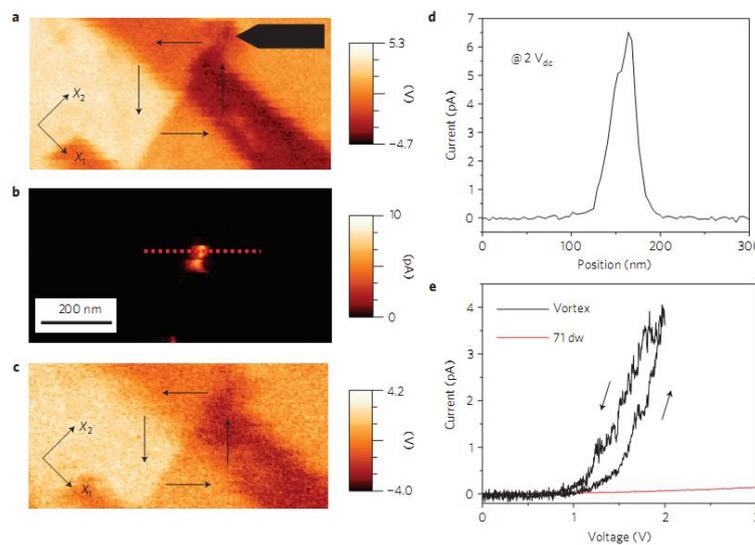


Fonte: Seidel et al. (4).

A importância de se ter o controle das estruturas de domínios, como apresentado na seção anterior, é reafirmada por Balke em um trabalho no qual uma junção de quatro paredes de domínio de 71° em um filme epitaxial de BiFeO_3 , formando uma estrutura de flux-closure, apresentou uma condutividade muito maior do que as dos domínios e

do que as próprias paredes de domínios (Figura 2-13) (36). Desse modo, unindo os conceitos de condutividade em paredes de domínio e estados de vortex e flux-closure, é possível produzir nanofios em um material, utilizando o próprio material. Este resultado reafirma como o controle das estruturas de domínios (domain engineering) que já há algum tempo havia sido mostrado como importante, adquire mais importância ainda no contexto da criação de estruturas como vórtices e flux-closure, que podem ser utilizadas com um novo conceito de memórias ferroelétricas e outros dispositivos em tecnologia.

Figura 2-13 – Condutividade em Vortex: (a) PFM no plano, (b) c-AFM, (c) PFM no plano após medida de c-AFM, (d) perfil da linha tracejada em (b) e (e) medida de I-V com o tip sobre o centro do vortex e sobre uma parede de domínios.



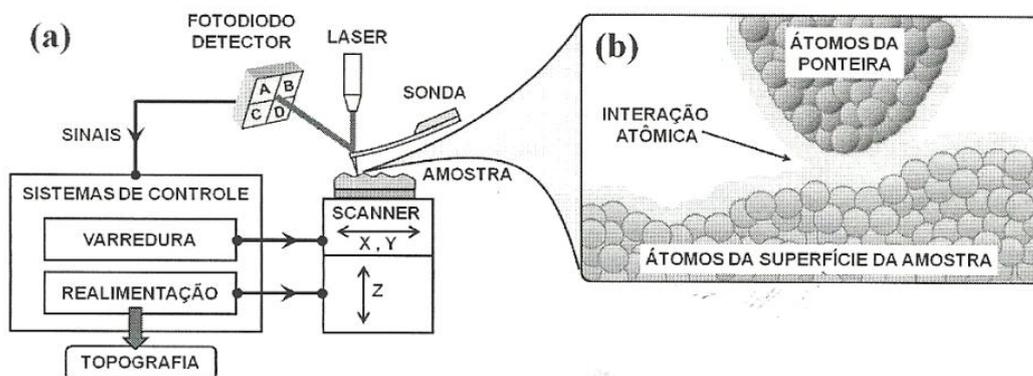
Fonte: Balke et al. (36)

2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês Atomic Force Microscopy) é uma técnica que consiste em varrer uma amostra utilizando uma sonda mecânica, monitorando as forças de interações atômicas entre os átomos da extremidade da ponta da sonda e os átomos da superfície do material a ser analisado. A AFM, assim como todas as outras microscopias desenvolvidas a partir dela possui o princípio de funcionamento ilustrado na Figura 2-14. Um Scanner piezelétrico movimenta a amostra nas direções X e Y, enquanto uma sonda (constituída por uma ponta (tip) fixada na extremidade de uma microhaste flexível (microhaste) presa em um suporte) varre a superfície da amostra. Um feixe de laser é posicionado sobre a microhaste (cuja superfície é espelhada) e refletido em um fotodetector de quatro setores que capta o

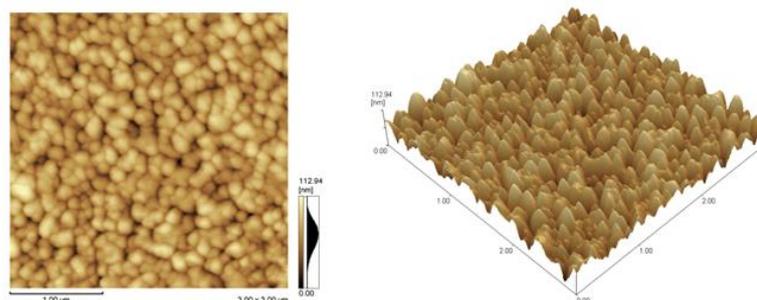
sinal e monitora a interação ponteira-superfície, tanto de deflexão (vertical) como de torção (horizontal). Esse mesmo sinal captado pelo fotodetector é enviado para um sistema de realimentação que reposiciona o Scanner na direção do eixo Z de modo a manter uma força constante na ponteira. Um software transforma o sinal obtido em um mapa topográfico (Figura 2-15), atribuindo uma escala de cor em relação à altura da amostra (claro, para regiões mais altas, e escuro, para regiões mais baixas).

Figura 2-14 - Esquema do funcionamento do AFM : (a) disposição dos elementos do AFM, (b) ilustração da interação atômica entre a ponteira e a superfície.



Fonte: Bastos (5).

Figura 2-15 - Imagens de topografia obtidas por AFM.



Fonte: elaborada pelo autor.

O AFM é operado principalmente em dois modos: contato e não contato. No modo contato a varredura é feita mantendo contato físico com a amostra. Neste modo, a microhaste sofre uma pequena deflexão, causada por uma força repulsiva e a profundidade da imagem é construída pelo deslocamento do scanner na direção Z, mantendo a força constante, ou pela variação do sinal no fotodetector, mantendo a altura

constante. No modo não contato a microhaste opera com uma vibração mecânica com frequência próxima de sua ressonância, a uma distância na qual a força é atrativa e de baixa intensidade. A construção da imagem é dada pela manutenção da média quadrática da amplitude de oscilação da microhaste pelo sistema de realimentação.

Uma das grandes vantagens associadas ao uso do AFM é a obtenção de imagens topográficas com resolução nanométrica, sem a necessidade de preparação das amostras, e sem a necessidade da utilização de ambientes controlados, o que o torna uma técnica de microscopia muito versátil e eficaz. Muitas modificações no aparelho e na forma de medir surgiram a partir do AFM, visando suprir as várias demandas, como medidas de dureza e viscosidade, medidas magnéticas e elétricas, entre outras.

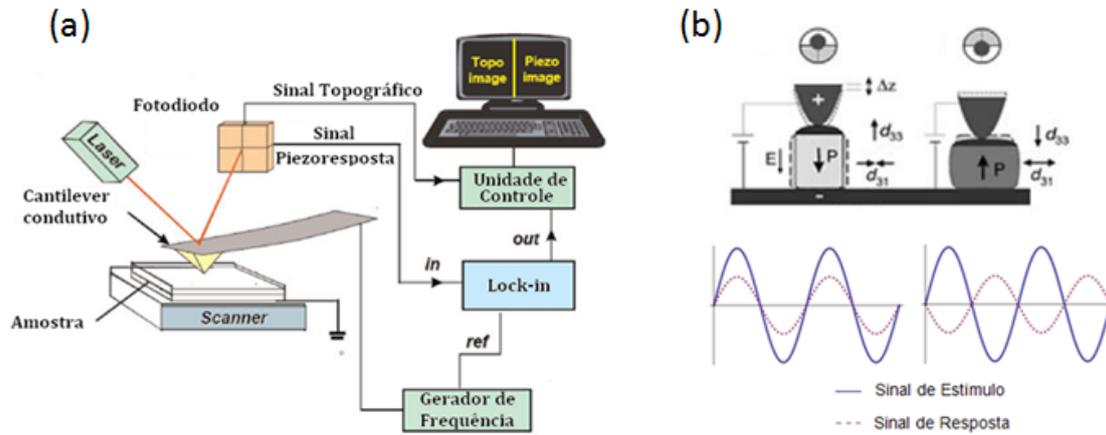
2.4 Microscopia de força de piezoresposta (PFM)

2.4.1 Funcionamento da PFM

Na microscopia de piezoresposta, a ponteira trabalha no modo contato, com o sistema de realimentação mantendo a força entre a microhaste e a amostra constante. Durante a varredura, uma diferença de potencial A.C. $V = V_0 \cos(\omega t)$ é aplicada entre um eletrodo inferior, depositado na amostra, e a própria ponteira. Se a amostra estudada for ferroelétrica (e, portanto, piezoeétrica), essa diferença de potencial gera uma vibração na amostra que, por sua vez, é transmitida para a microhaste e detectada pelo fotodetector. Duas respostas podem ser captadas pelo microscópio: uma vertical, em geral dada pelas deformações da amostra na direção fora do plano e uma lateral, em geral dada pelas deformações no plano. O sinal gerado pelo fotodetector é enviado para um Lock-in que compara a amplitude e a fase do sinal de piezoresposta em relação ao sinal de estímulo (Figura 2-16 (a)). Regiões com diferentes polarizações dão origem a diferentes fases (Figura 2-16 (b)). Um software cria um mapa de cores, a partir do sinal do Lock-in, no qual essas regiões com diferentes polarizações contrastam. Simultaneamente à imagem de PFM, uma imagem da topografia por AFM é obtida, desse modo, conhecendo as características piezoeétricas do material a ser estudado.

Vale a pena ressaltar que as medidas de PFM no plano, são realizadas de maneira diferente das medidas de força lateral do AFM. Enquanto nas medidas de força lateral, a microhaste necessita movimentar-se lateralmente, no caso das medidas de PFM no plano, são as deformações na amostra, geradas pelo efeito piezoeétrico, que torcem a microhaste e dão uma resposta lateral no fotodetector.

Figura 2-16 - Efeito da aplicação de uma voltagem A.C. em PFM sobre grãos com diferentes polarizações.



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

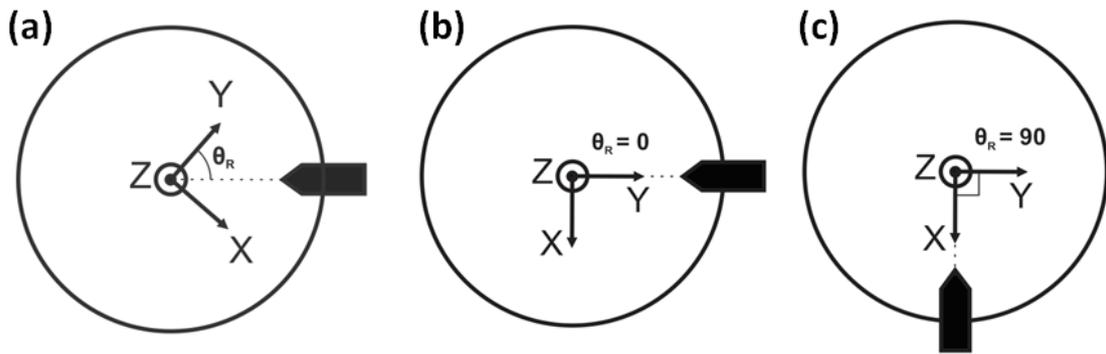
2.4.2 Visualização da polarização e estruturas de domínios

Considerando um sistema de referência laboratorial, no qual o eixo Z é definido como o eixo perpendicular ao plano da amostra a ser analisada, e os eixos X e Y como duas direções perpendiculares entre si, localizadas no plano da superfície da amostra (Figura 2-17 (a)). Ao aplicar uma diferença de potencial entre um eletrodo na parte inferior da amostra e a ponteira, as deformações piezoelétricas do material interagem com a ponteira, gerando três tipos de deformação na microhaste. A primeira é a deflexão gerada por deformações na direção Z, a qual é captada como um sinal vertical no fotodetector (Figura 2-18 (a)). O segundo tipo é a torção gerada por deformações no plano, na direção perpendicular ao eixo longitudinal da microhaste, a qual é captada como um sinal lateral no fotodetector (Figura 2-18 (b)). O terceiro tipo de deformação ocorre também no plano, na direção paralela ao eixo longitudinal da microhaste (Figura 2-18 (c)). Esta deformação, chamada de “buckling”, encurva a microhaste, dando origem também a uma variação do sinal vertical do fotodetector.

Escolhendo a direção X como a direção perpendicular ao eixo longitudinal da microhaste e Y como a direção paralela ao eixo longitudinal da microhaste, ou seja, adotando $\theta_R = 0$ (Figura 2-17 (b)), nominamos a resposta vertical no fotodetector como PRZ_0 e a resposta lateral como PRX. Realizando uma rotação de 90° da amostra (equivalente a uma rotação de -90° do sistema), temos a resposta vertical obtida no

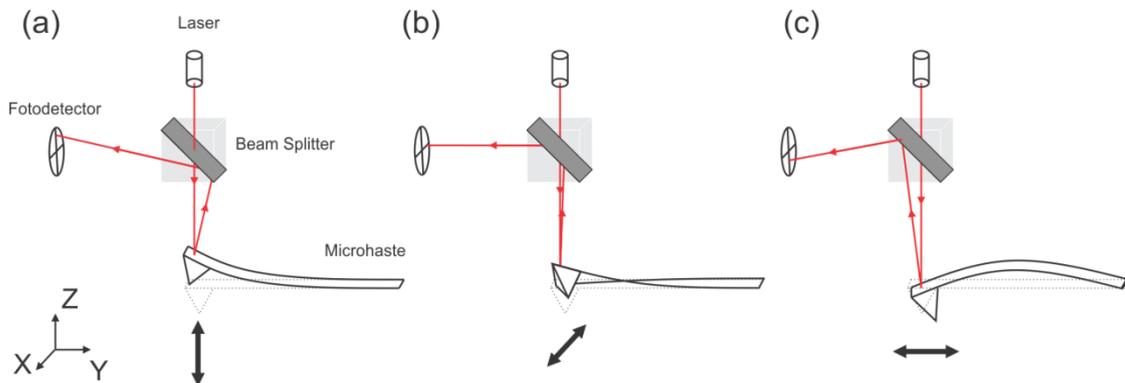
fotodetector como PRZ_{90} e a lateral obtida no fotodetector como PRY (Figura 2-17 (c)). Quando o efeito de buckling é pequeno comparado com a deflexão, podemos aproximar $PRZ_0 \approx PRZ_{90} \approx PRZ$. Assim, com as três componentes, é possível construir um mapa tridimensional da piezoresposta na amostra.

Figura 2-17 – Sistema de referência laboratorial.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 2-18 – Tipos de deformações geradas na microhaste: (a) deflexão, (b) torção e “buckling”. (a) e (c) dão origem a uma resposta vertical no fotodetector e (b) dá origem a uma resposta lateral no fotodetector



Fonte: elaborada pelo autor.

Em geral, a sensibilidade de deflexão e torção na microhaste é diferente, porém ambas as respostas podem ser consideradas, em uma primeira aproximação, lineares com a deformação da amostra. Desse modo, é possível calibrar a sensibilidade da microhaste e assim realizar medidas quantitativas da deformação gerada pelo campo elétrico.

Considerando um sistema tetragonal classe 4mm, as equações piezelétricas (ver Quadro 1) são dadas pelo seguinte sistema matricial:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix}$$

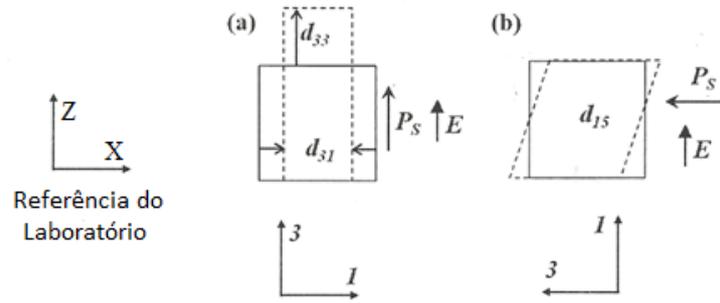
Para um sistema livre de tensão externa, temos:

$$S_1 = d_{31}E_3, S_2 = d_{31}E_3, S_3 = d_{33}E_3, S_4 = d_{15}E_2, S_5 = d_{15}E_1 \quad (1)$$

Considerando estas equações, podemos representar o efeito de um campo elétrico uniforme sobre um elemento piezelétrico conforme a Figura 2-19. Quando o campo é aplicado na direção da polarização (convencionada para o sistema tetragonal como direção 3, sendo as direções 1 e 2 perpendiculares à direção 3 e perpendiculares entre si), o elemento sofre uma deformação de tração (compressão) na direção 3, regida pelo coeficiente d_{33} , ao mesmo tempo que sofre uma deformação de compressão (tração) nas direções 1 e 2, regida pelo coeficiente d_{31} (Figura 2-19 (a)). Quando o campo é aplicado em uma direção perpendicular à polarização, o elemento sofre uma deformação de cisalhamento, regida pelo coeficiente d_{15} (Figura 2-19 (b)).

Nas medidas de PFM, é possível depositar um eletrodo superior sobre a amostra, e aplicar o potencial no eletrodo, ou utilizar a própria ponteira como eletrodo superior. No primeiro caso, o campo gerado é uniforme na direção Z. No segundo caso, embora o campo seja radial, suas componentes laterais geram deformações que se anulam, e efetivamente o campo pode ser considerado em Z também. Desse modo, nas medidas de PFM de um sistema tetragonal 4mm, quando a polarização estiver na direção Z do sistema de referência do laboratório, a piezoresposta será dada pelo coeficiente d_{33} e captada pela deflexão da microhaste. Quando a polarização estiver contida no plano XY, a deformação será dada pelo coeficiente d_{15} e captada pela torção na microhaste.

Figura 2-19 - Efeito de um campo elétrico uniforme sobre um elemento piezelétrico com simetria tetragonal 4mm (5).



Fonte: adaptado de Bastos (5).

Com um sistema devidamente calibrado é possível, portanto, a partir das medidas quantitativas de deformação local, obter o valor dos coeficientes piezoelétricos. Num caso ideal, as variações eletromecânicas regidas pelos coeficientes piezoelétricos podem ser associadas com a polarização local pela teoria de Devonshire:

$$d_{ij} = 2Q_{ijl}P_l \quad (2)$$

na qual Q_{ijl} são as componentes do tensor de eletrostrição. Estes coeficientes, porém, em geral não são facilmente determinados, o que torna inviável a medida quantitativa da polarização espontânea por PFM (39). Por outro lado, como exemplificado na Figura 2-19, a direção da polarização muitas vezes pode ser associada à resposta piezelétrica, de modo que, medindo as três componentes de piezoresposta, é possível construir o mapa de polarização local e resolver a estrutura de domínios. Mesmo num sistema não calibrado é possível, a partir de considerações de simetria (i.e., possíveis direções de polarização e, portanto, de paredes de domínios) obter informações qualitativas que levem a resolução da estrutura de domínios.

2.4.2.1 Critério para medidas em materiais policristalinos

No estudo de domínios ferroelétricos em materiais policristalinos, é necessário ter em conta que quando a aplicação do campo é numa direção aleatória em relação aos eixos cristalográficos da amostra, a resposta eletromecânica é dada por um somatório de várias contribuições dos coeficientes piezoelétricos.

Considerando θ , φ e ψ , os ângulos de Euler (Figura 2-20), temos as seguintes equações para um material tetragonal de simetria 4mm, nas quais d_{zz} , d_{yy} e d_{xx} são os

coeficientes piezoelétricos relativos, associados as direções do sistema de referência do laboratório Z, Y, X, respectivamente:

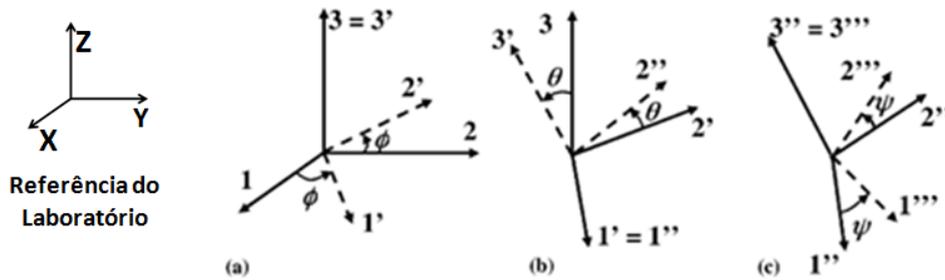
$$d_{zz} = (d_{15} + d_{31}) \sin^2 \theta \cos \theta + d_{33} \cos^3 \theta \quad (3)$$

$$d_{yy} = -(d_{31} - d_{33} + (d_{15} + d_{31} - d_{33}) \cos 2\theta) \cos \psi \sin \theta \quad (4)$$

$$d_{xx} = -(d_{31} - d_{33} + (d_{15} + d_{31} - d_{33}) \cos 2\theta) \sin \psi \sin \theta \quad (5)$$

Nestas equações, para um domínio orientado aleatoriamente, θ é o ângulo entre o eixo cristalográfico 3 e a direção Z do sistema referência do laboratório (Figura 2-20 (b)), e ψ o ângulo entre o eixo cristalográfico 1 (2), e o mesmo eixo cristalográfico direção 1 (2) quando rodado apenas por θ (Figura 2-20 (c)). É bom notar que para $\theta = 0$ (domínio c), recuperamos $d_{zz} = d_{33}$ e $d_{yy} = d_{xx} = 0$, e para $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$ (domínio a) obtemos $d_{yy} = \pm d_{15} \cos \varphi$ e $d_{xx} = \pm d_{15} \sin \varphi$, sendo φ o ângulo entre os eixo cristalográfico 1 (2) e a direção X (Y) do sistema de referência do laboratório (Figura 2-20 (a)).

Figura 2-20 – Ângulos de Euler.

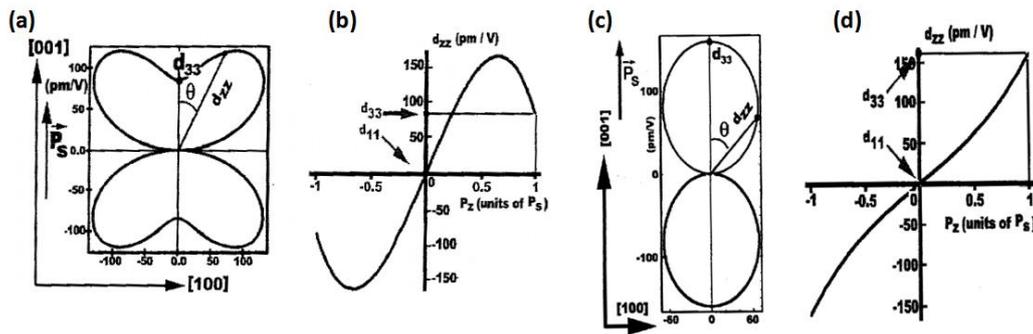


Fonte: adaptado de Kalinin et al. (39)

As equações (3-5) podem trazer implicações drásticas nas imagens obtidas por PFM e devem ser levadas em conta para uma análise criteriosa. Um exemplo é dado por Harnagea et al. (40). Considerando um monocristal de Titanato de Bário, cujos coeficientes piezoelétricos são $d_{33} = 85 \text{ pm/V}$, $d_{31} = -35 \text{ pm/V}$ e $d_{15} = 400 \text{ pm/V}$, foi simulado o comportamento do coeficiente relativo d_{zz} em função do ângulo θ (Figura 2-21 (a) e (b)). Nesta podemos observar que a direção de máxima resposta piezoelétrica vertical (d_{zz}) não se encontra na direção do eixo cristalográfico 3, mas sim, a um ângulo de aproximadamente 50° com o eixo. Isso implica que a máxima resposta vertical de PFM não corresponderia a um domínio c. Mais drástico ainda, é o resultado

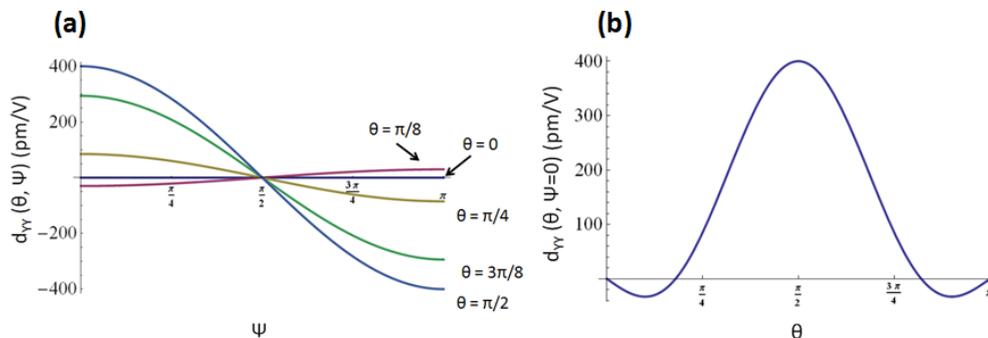
obtido para a piezoresposta no plano. Como podemos observar na Figura 2-22, diferentes valores de θ , podem resultar em valores do coeficiente d_{xx} (d_{yy}) positivos ou negativos, ou seja, fases diferentes do sinal obtido na piezoresposta, para a mesma direção da componente X (Y) da polarização.

Figura 2-21 – Dependência do coeficiente piezoelétrico relativo d_{zz} em função do ângulo entre a polarização e o ângulo de laboratório Z para: (a) e (b) monocristal de BaTiO₃ e (c) e (d) monocristal de Pb(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O₃.



Fonte: Harnagea et al. (40)

Figura 2-22 - Dependência do coeficiente piezoelétrico relativo $d_{yy(xx)}$ do monocristal de BaTiO₃ apresentado em Harnagea et al. em função de (a) o ângulo entre a polarização e o ângulo de laboratório Y(X) para alguns valores de θ e (b) em função do ângulo θ para $\psi = 0$.



Fonte: elaborada pelo autor utilizando dados obtidos em Harnagea et al. (40).

A partir das considerações apontadas acima, nota-se claramente que são necessárias condições bem específicas para realizar medidas quantitativas por PFM. De fato, para medir os coeficientes piezoelétricos de um cristal tetragonal com simetria 4mm, por exemplo, é necessário o conhecimento prévio da orientação cristalográfica da amostra. Em contrapartida, tendo em mão os coeficientes piezoelétricos, é possível aferir os ângulos θ , φ e ψ , e conseqüentemente, a orientação cristalográfica da amostra. Porém, mesmo quando ambas as informações são desconhecidas, mas a simetria

crystalina do material e, portanto, as possíveis direções da polarização dadas pelas restrições da simetria são conhecidas, é possível obter informações qualitativas da direção da polarização e resolver a estrutura de domínios de um material ferroelétrico policristalino. De fato, em grande parte dos materiais policristalinos ferroelétricos com simetria 4mm conhecidos, o valor do coeficiente relativo aumenta monotonicamente conforme a orientação cristalográfica do material se aproxima da orientação dos eixos do sistema de referência do laboratório (Figura 2-21 (c) e (d)). Assim, podemos considerar que $d_{zz}(\theta_2) > d_{zz}(\theta_1)$ para $\theta_2 < \theta_1$ e $d_{xx(yy)}(\psi_2) > d_{xx(yy)}(\psi_1)$ para $\psi_2 < \psi_1$, e, portanto, embora a direção do vetor polarização não possa ser determinada apenas pelas imagens de PFM, o sentido de cada componente do vetor polarização pode ser determinado. Mesmo no caso de um ferroelétrico como o Titanato de Bário apresentado acima, a componente Z da direção da polarização é a mesma direção da deformação gerada pelo d_{zz} , e a deformação de d_{xx} (d_{yy}) antiparalela a componente X (Y) da direção da polarização somente ocorre para baixos valores de θ , ou seja, para domínios cuja orientação se aproxima mais de um domínio fora do plano do que de um domínio no plano.

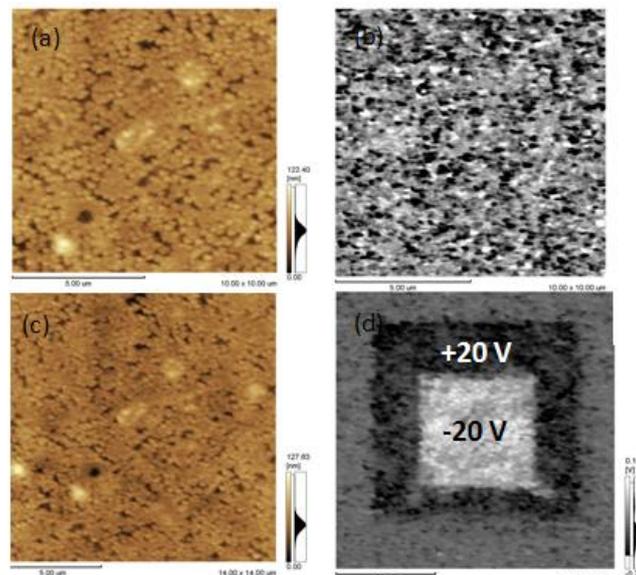
2.4.3 Chaveamento local de domínios ferroelétricos e piezohisterese local

Uma vantagem da microscopia de piezoresposta, tanto em questão acadêmica como para aplicação é a possibilidade de aplicar uma diferença de potencial D.C. local, entre a ponteira e o eletrodo inferior da amostra. Aplicando uma diferença de potencial que produza um campo elétrico superior ao campo coercitivo, é possível reorientar os domínios ferroelétricos (Figura 2-23 (d)). Aliado a precisão nanométrica de varredura (a técnica de PFM permite varrer regiões de até 1 nm) é possível chavear regiões com dimensão de poucos nanômetros (33, 41). Esse procedimento em PFM é conhecido como nanolitografia ferroelétrica.

A resposta piezoelétrica vertical é dada pelo coeficiente piezoelétrico d_{33} efetivo, que por sua vez é dependente da direção de polarização. Aplicando pulsos de voltagem D.C. e medindo a resposta piezoelétrica, é possível extrair uma curva de piezohisterese local (Figura 2-24). Este procedimento pode ser realizado de duas maneiras. A primeira, medindo a piezoresposta simultaneamente à aplicação da voltagem (Figura 2-25 (a)). Nesta o sinal obtido corresponde a uma condição de

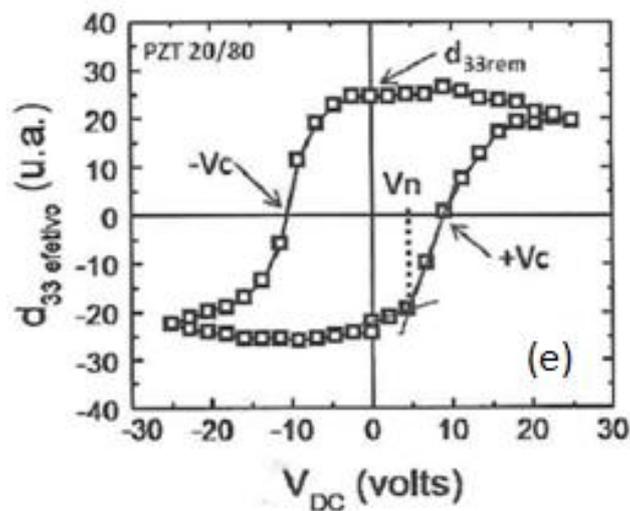
saturação da polarização para a voltagem aplicada. A segunda é dada aplicando pulsos de voltagem e medindo a piezoresposta com o potencial desligado (Figura 2-25 (b)). Nesta o sinal obtido corresponde a uma condição de polarização remanescente para a voltagem aplicada, por isso, muitas vezes o sinal de piezoresposta nesse caso é chamado de coeficiente d_{33} remanescente.

Figura 2-23 - Microscopia de Piezoresposta de um filme fino de PZT20/80: (a) AFM e (b) PFM como preparado, (c) AFM e (d) PFM após litografia ferroelétrica.



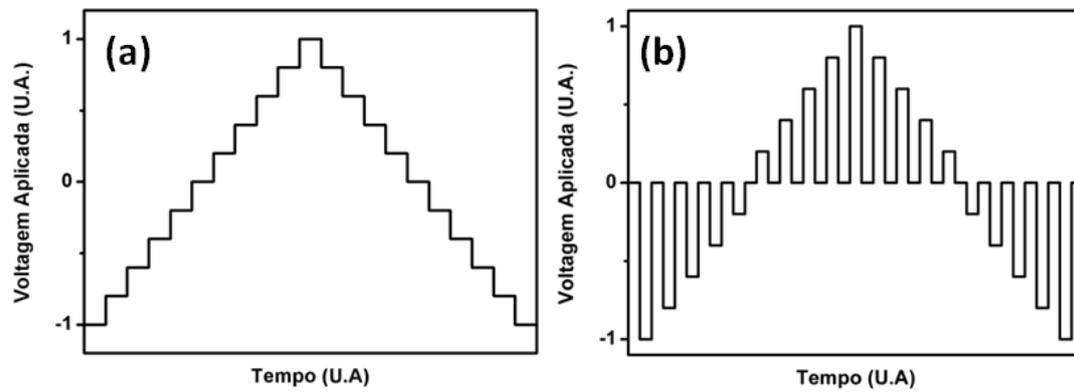
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 2-24 - Piezohisterese local de um filme de PZT20/80



Fonte: Bastos (5).

Figura 2-25 – Esquema de aplicação de voltagem nas medidas de piezohisterese: (a) medidas de coeficiente na saturação, nas quais a medida de piezoresposta é realizada simultaneamente a aplicação da voltagem e (b) medidas de coeficiente remanescente, nas quais as medidas são realizadas após a retirada da voltagem.



Fonte: elaborada pelo autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras

3.1.1 Cerâmica de Titanato de Chumbo dopado com Lantânio

A cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21) foi sintetizada previamente por Badillo et al. (42, 43), por reação de estado sólido. Seguindo a estequiometria $(\text{Pb}_{1-\frac{3}{2}x}\text{La}_x)\text{TiO}_2 + \frac{x}{2}\text{PbO}$, para compensar as perdas de óxido de chumbo. Precursores PbO , La_2O_3 e TiO_2 de pureza analítica, foram moídos por 3 h em água destilada, utilizando cilindros de zircônio em um vaso de polietileno e calcinados a 850 °C por 3 h em cadinho de alumina selado. Corpos cerâmicos foram prensados uniaxialmente (15 MPa) e isostaticamente (90 MPa), e levados ao forno por 10 h a 1220 °C em atmosfera de O_2 . As cerâmicas obtidas foram por fim, polidas com pasta de diamante de 3 μm , e atacadas termicamente em atmosfera livre a 1100 °C por 1 min em um cadinho de alumina selado.

3.1.2 Filme fino de Titanato de Chumbo

O filme fino de PbTiO_3 (PT) foi preparado pelo grupo parceiro do *Centro de Investigación en Materiales Avanzados – CIMAV*, do México. O filme foi depositado por deposição química a vapor assistida por aerosol (“aerosol assisted chemical vapor deposition” – AA-CVD) em substratos de $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, utilizando uma solução de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2 \text{TiO}]$ em metanol (99,9 %) e cristalizados por 12 h a 550 °C, em um forno convencional com atmosfera rica em chumbo.

3.1.3 Filmes finos de Niobato de Ferro e Chumbo

3.1.3.1 Preparação dos substratos

Substratos monocristalinos de Si (100) e Si (111) foram utilizados neste trabalho. A limpeza dos substratos foi feita em solução de água deionizada e detergente, aquecida a aproximadamente 250 °C e realizando subsequentes enxágues com água deionizada e álcool isopropílico.

Eletrodos inferiores de Pt foram depositados sobre os substratos de Si por Sputtering D.C., por 10 min. Um tratamento térmico pós deposição foi realizado nos

substratos com Pt para evitar possíveis difusões da Pt no filme de PFN. As condições otimizadas foram de 500°C por 1 h.

3.1.3.2 Preparação dos filmes finos de PFN

Os filmes foram depositados por sputtering em radio frequência (R.F. Sputtering), utilizando como alvo uma cerâmica de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, previamente sinterizado no grupo. O modelo do sputtering utilizado é Hummer XII registrado pela Anatech Ltd., com frequência de 13,56 MHz. Os filmes foram depositados sobre substratos de Si (100) e Si (111), com e sem eletrodos inferiores de Pt, por tempos de deposição variando entre 10 min e 90 min. Em todas as deposições a atmosfera utilizada foi de argônio puro e a potência 80 W.

Após a deposição, os filmes foram cristalizados em forno convencional à temperatura de 500 °C por 5 h em atmosfera livre. Essas condições foram as melhores encontradas em um estudo prévio não apresentado neste trabalho.

Por fim, para a caracterização ferroelétrica, eletrodos de Pt foram depositados na amostra por D.C. sputtering, utilizando uma máscara com furos de diâmetro aproximado de 0.8 mm.

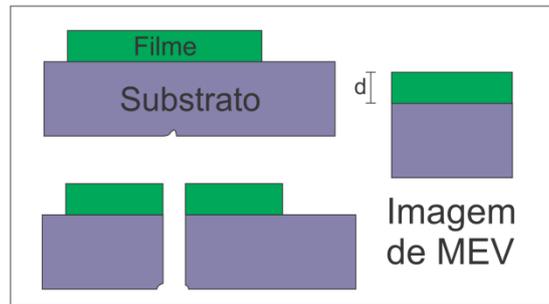
3.2 Caracterização estrutural, microestrutural e determinação de espessura

As amostras de PFN foram submetidas à análise estrutural por difratometria de raios-X no Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (USP - São Carlos). O difratômetro utilizado foi uma unidade de Raios-X da marca Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, câmara Multipurpose, no sistema filmes finos. Os parâmetros utilizados foram varredura de 20° a 80° com passo de 0,02° e ângulo de incidência de 2°. O modo de medida foi step scan com tempo de aquisição de 5 segundos por ponto. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800 LV e por microscopia de força atômica (AFM) utilizando um microscópio de força atômica da Shimadzu, modelo SPM 9600.

A espessura dos filmes foi determinada diretamente, quebrando os filmes ao meio e visualizando sua seção transversal por MEV conforme esquematizado na Figura 3-1.

Figura 3-1 – Esquema de medidas de espessura em filmes finos: (esquerda) medidas de seção transversal por MEM e (direita) medidas de degrau por AFM.

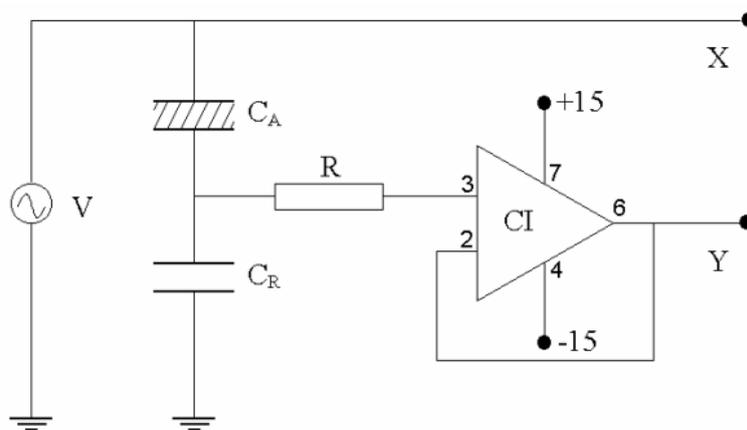


Fonte: elaborada pelo autor.

3.3 Caracterização ferroelétrica

As medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas utilizando um circuito Sawyer-Tower como esquematizado na Figura 3-2. Neste, C_A representa a amostra, C_r é um capacitor de referência, R uma resistência e CI um circuito integrado LF356. Uma ponte LRC Agilent 4284A foi utilizada como gerador de ondas senoidais. O capacitor C_r é escolhido de modo que praticamente toda a tensão de entrada seja aplicada na amostra, de modo que o campo elétrico aplicado seja a própria tensão de entrada dividida pela espessura da amostra. As saídas X e Y são conectadas aos terminais de um osciloscópio digital Agilent 54622A. Um computador captura os sinais do osciloscópio e fornece os gráficos de polarização em função do campo elétrico aplicado.

Figura 3-2 - Circuito Sawyer-Tower utilizado na caracterização ferroelétrica de filmes finos.



Fonte: Mendes (44)

3.4 Microscopia de varredura por sonda: força atômica, condutividade e piezoresposta

As medidas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia de piezoresposta (PFM) e microscopia de corrente elétrica c-AFM, foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica da Shimadzu, modelo SPM 9600 com gerador de sinal e lock-in internos, câmara ambiental com sistema de vácuo e atmosfera de gases e um módulo de temperatura com aquecimento até 300 °C e resfriamento até -80 °C. As pontas de prova utilizadas para as medidas de PFM e c-AFM foram respectivamente a EFM e a Cont-Pt da NANOWORLD, cujas características são apresentadas na Tabela 4. As medidas de topografia foram obtidas simultaneamente com as medidas PFM e c-AFM.

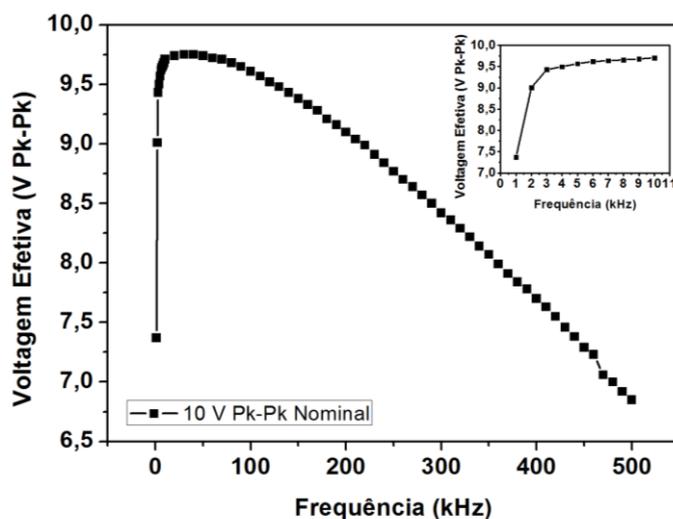
As frequências de medida foram determinadas empiricamente a partir da melhor resolução obtida nas imagens, i.e., da maior resposta do sinal de PFM, e estão apresentadas no apêndice 1. As voltagens A.C. de prova (também apresentadas no apêndice 1) aplicadas foram escolhidas levando em consideração a espessura das amostras, de forma a manter a voltagem sempre abaixo da voltagem coercitiva. Essa análise de certa forma é apenas qualitativa, devido à inomogeneidade do campo elétrico gerado no tip. O critério final, portanto foi o de utilizar sempre a menor voltagem que proporcionasse uma resposta discernível. Outro aspecto a se levar em conta, como apresentado na Figura 3-3, é a intensidade da voltagem efetiva em função da frequência.

Tabela 4 – Parâmetros das pontas utilizadas.

Ponta	Constante de mola (N/m)	Frequência de Ressonância (kHz)
EFM	1,8 - 3,2	69 - 83
Cont-Pt	0,13 - 0,22	13 – 15

Fonte: elaborada pelo autor com especificações fornecidas nos produtos.

Figura 3-3 – Voltagem efetiva em função da frequência para a aplicação de uma voltagem nominal de 10 V_{pp}.



Fonte: elaborada pelo autor.

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

As medidas de piezohisterese local foram realizadas em uma região de varredura de 1 nm da amostra medindo o coeficiente d_{33} efetivo remanescente, ou seja, aplicando pulsos de voltagem, retirando a tensão elétrica e medindo a piezoresposta entre os pulsos (Figura 2-25 (b)). A largura dos pulsos foi de aproximadamente 1 s e os intervalos entre os pulsos não foram controlados, mas foram da ordem de poucos segundos também.

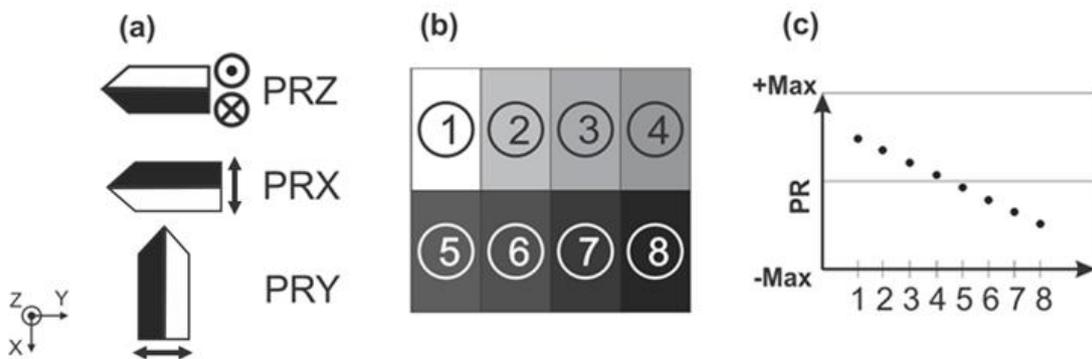
As medidas de c-AFM foram obtidas, aplicando-se uma diferença de potencial entre o porta amostra e o tip, através do sistema do próprio AFM e medindo os valores de corrente das regiões varridas pelo tip.

3.4.1 Análise das Imagens de Piezoresposta

Em todas as imagens de microscopia de piezoresposta foi adotada a convenção representada na Figura 3-4: um dos três indicadores (Figura 3-4 (a)) estará sobre a imagem de PFM indicando a direção de varredura e a componente de piezoresposta

captada pelo fotodetector, exceto quando em uma figura, a única componente de piezoresposta for PRZ, nesse caso omitiu-se o indicador. As duas cores na microhaste indicam os máximos positivo e negativo do sinal medido, o qual é indicado geometricamente pelas flechas atrás da microhaste. Por exemplo, em uma imagem de PRZ, a cor branca indicará um máximo de piezoresposta no sentido positivo do eixo Z do sistema de referência, e a cor preta um máximo de piezoresposta no sentido negativo do eixo Z. Numa imagem de PFM, cores entre o branco e o preto, indicam valores de piezoresposta entre o máximo positivo e o máximo negativo, conforme esquematizado nas imagens (b) e (c).

Figura 3-4 – Convenção utilizada na análise das imagens de piezoresposta: (a) Mapa de cores observado em uma medida de PFM dividido em oito regiões. (b) Posições das microhastes, indicando direção de varredura e sinal de piezoresposta resultante. (c) Valores de piezoresposta que seriam obtidos para as regiões em (a).



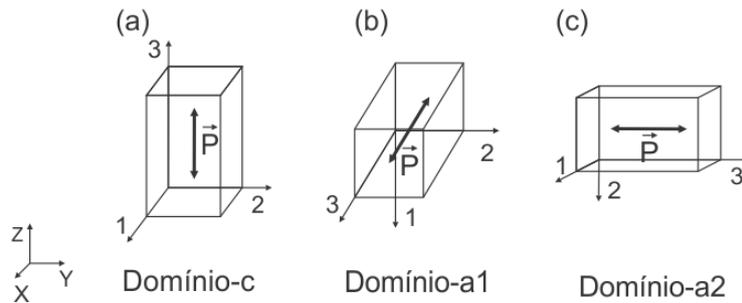
Fonte: elaborada pelo autor.

3.4.2 Resolução da estrutura de domínios ferroelétricos

Um material tetragonal com simetria 4mm pode apresentar 2 direções de polarização, ambas no eixo cristalográfico 3 (eixo c) e antiparalelas, de tal modo que apenas paredes ferroelétricas de 180° podem existir nessa simetria. É comum denominar os domínios que tenham a direção de polarização paralela ao eixo Z do sistema de referência do laboratório de *domínios-c* (Figura 3-5 (a)). Como uma forma de reduzir a energia mecânica do sistema, um cristal pode sofrer uma mudança cristalográfica (twinning) na qual as células unitárias se orientam 90° em relação às células unitárias de um domínio-c. Tais domínios recebem o nome de *domínios-a*. Nesta seção, denominamos por *domínios-a1*, os domínios com a direção de polarização paralela ao

eixo X do sistema de referência do laboratório (Figura 3-5 (b)) e por *domínios-a2*, os domínios com a direção de polarização paralela ao eixo Y do sistema de referência do laboratório (Figura 3-5 (c)).

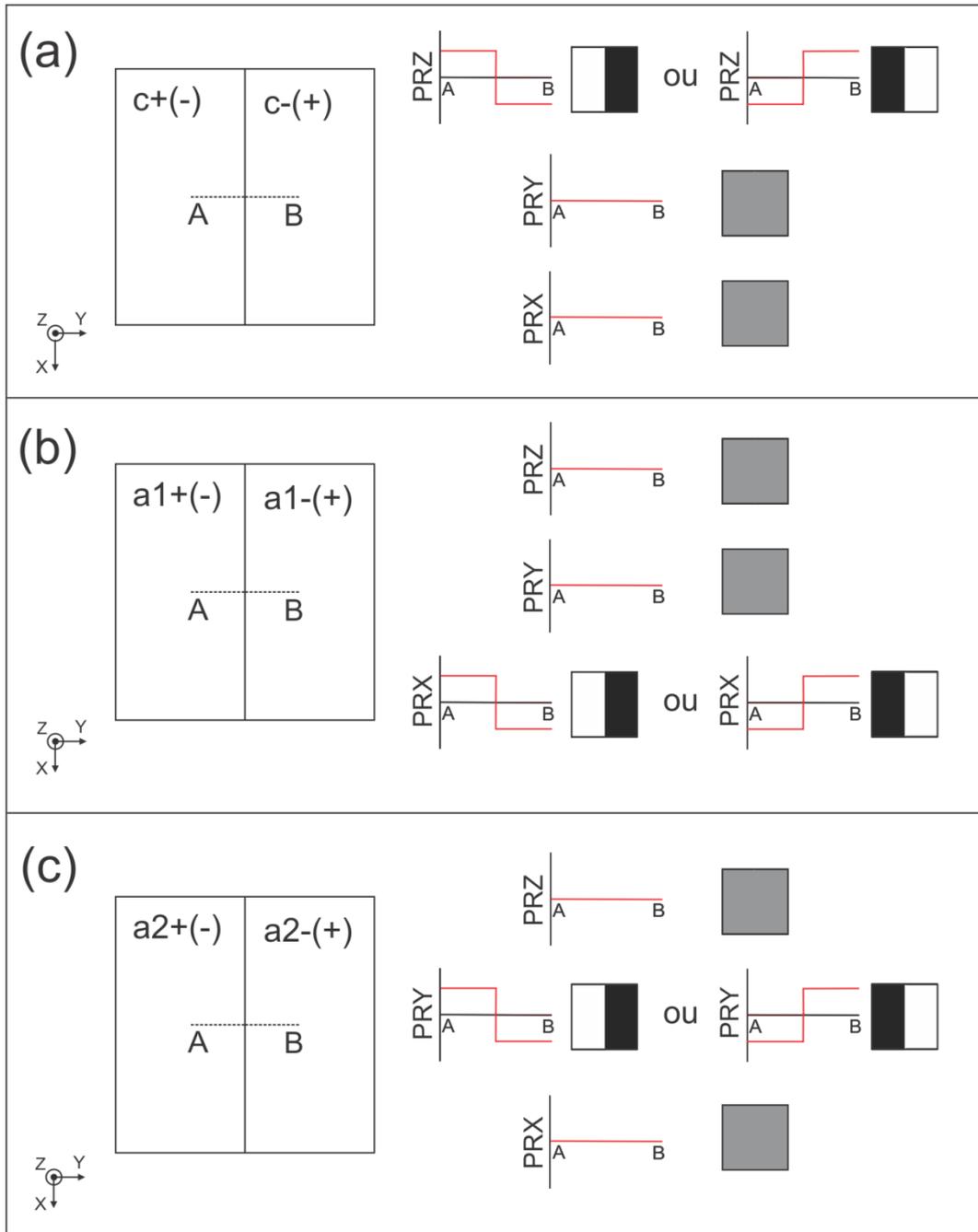
Figura 3-5 – Tipos de domínios em uma estrutura tetragonal.



Fonte: elaborada pelo autor.

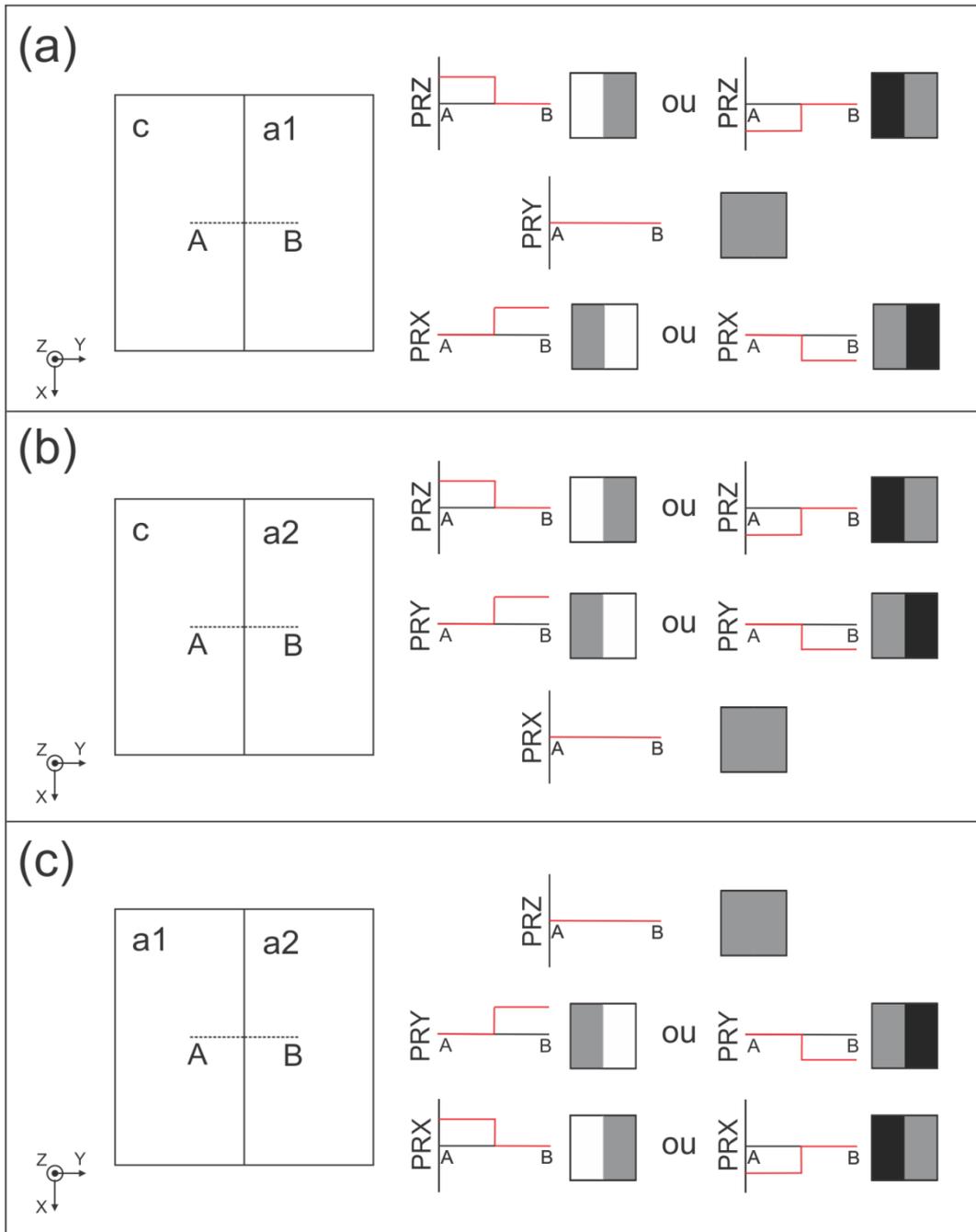
As paredes separando domínios com diferentes polarizações podem ser visualizadas por PFM. A Figura 3-6 apresenta uma representação esquemática do perfil de piezoresposta (coluna central) e das possíveis imagens que podem ser obtidas por PFM fora do plano (PRZ) e por PFM no plano (PRX e PRY) (coluna da direita) para as paredes de 180° , formadas por domínios c, a1 e a2, orientadas segundo a Figura 3-5. O sufixo + (-) indica o sentido da polarização em relação à direção laboratorial (“+” no sentido positivo do eixo e “-” no sentido negativo). Ao atravessar uma parede separando domínios-c, obtemos uma inversão da resposta PRZ, enquanto PRX e PRY não apresentam nenhuma resposta (Figura 3-6 (a)). Da mesma forma, paredes formadas por domínios a1+ (a2+) e a1- (a2-) apresentam uma inversão da resposta PRX (PRY), enquanto as respostas PRZ e PRY (PRX) são nulas (Figura 3-6 (b) e (c)). O perfil de piezoresposta e as possíveis imagens obtidas por PFM para o caso de paredes de 90° formadas pelos mesmos domínios são apresentados na Figura 3-7. Nesse caso, ao invés de uma inversão completa da piezoresposta de uma direção, observa-se que a piezoresposta em uma das direções passa de um valor máximo para um zero, uma segunda passa de um zero para um valor máximo, enquanto a terceira é sempre nula.

Figura 3-6 – Esquema de visualização de paredes de 180°.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 3-7 - Esquema de visualização de paredes de 90°.

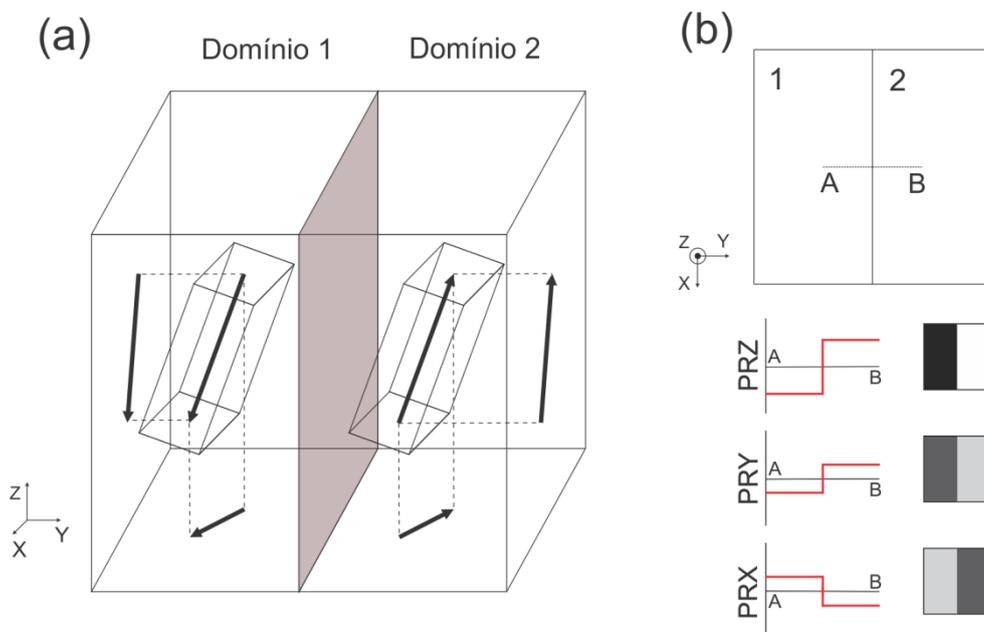


Fonte: elaborada pelo autor.

No caso de uma medida em uma superfície com domínios não orientados com o sistema de referência, ou seja, domínios que não sejam do tipo c, a1 ou a2 como os apresentados na Figura 3-5, as imagens e o perfil de PFM serão visualizados como uma composição do sinal de piezoresposta nas três direções. Por exemplo, suponha uma parede de 180° como a apresentada na Figura 3-8 (a). Neste caso, as imagens e o perfil de PFM observados ao passar do domínio 1 para o domínio 2 mostram a inversão da

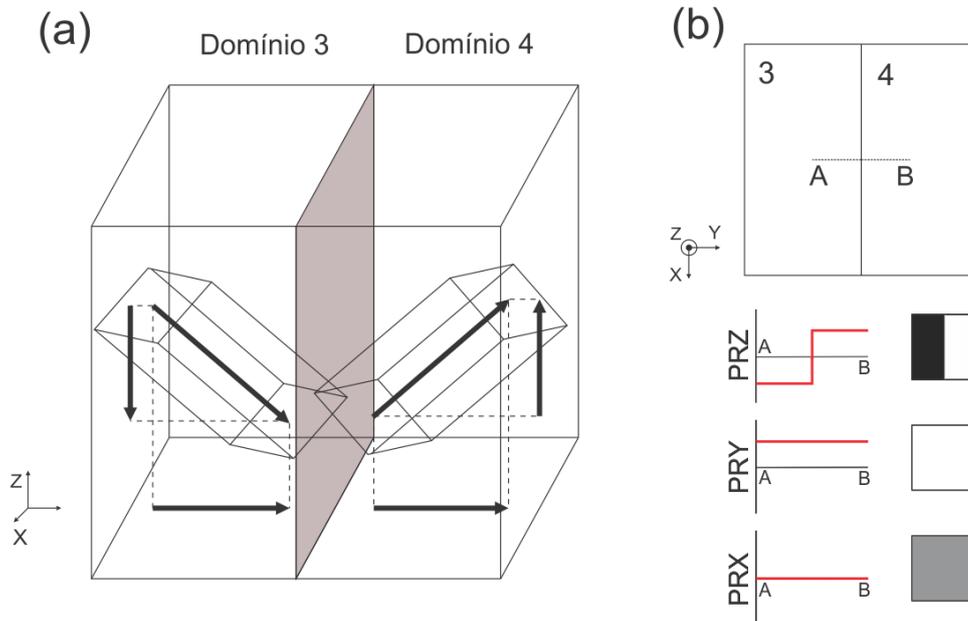
piezoresposta nas três direções (Figura 3-8 (b)) Esse é um aspecto experimental importante: nas paredes de 180°, independente da orientação, a relação $PR(A) = -PR(B)$ é sempre obrigatória para a piezoresposta nas três direções. Para o caso de uma parede de domínios em que a relação $PR(A) = -PR(B)$ não seja válida, argumentos de simetria já poderiam ser suficientes para concluir que a parede visualizada (em um material tetragonal 4mm) é de 90° (paredes de 180° e 90° são as únicas existentes em ferroelétricos tetragonais). É possível, porém, observar elementos nas imagens e no perfil de PFM que também indiquem que a parede observada é de 90°. Suponha dois domínios separados por uma parede de 90°, dos quais, o primeiro encontra-se com uma rotação de -45° em torno do eixo 1 (paralelo a direção X do sistema de referência do laboratório) e o segundo com uma rotação de 45° em torno do eixo 1 (Figura 3-9 (a)). O perfil de piezoresposta que observaríamos nesse caso consistiria em uma inversão da resposta em PRZ, enquanto o sinal de PRY se manteria constante. Outro exemplo, em que é possível identificar uma parede de 90° é o de um domínio com uma alta resposta PRZ, e nenhuma (ou quase nenhuma) resposta no plano (PRX, PRY), adjacente a um domínio com alta resposta no plano e nenhuma (ou quase nenhuma) resposta vertical.

Figura 3-8 - Esquema de visualização de paredes de 180° orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de referência do laboratório.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 3-9 - Esquema de visualização de paredes de 90° orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de referência do laboratório.



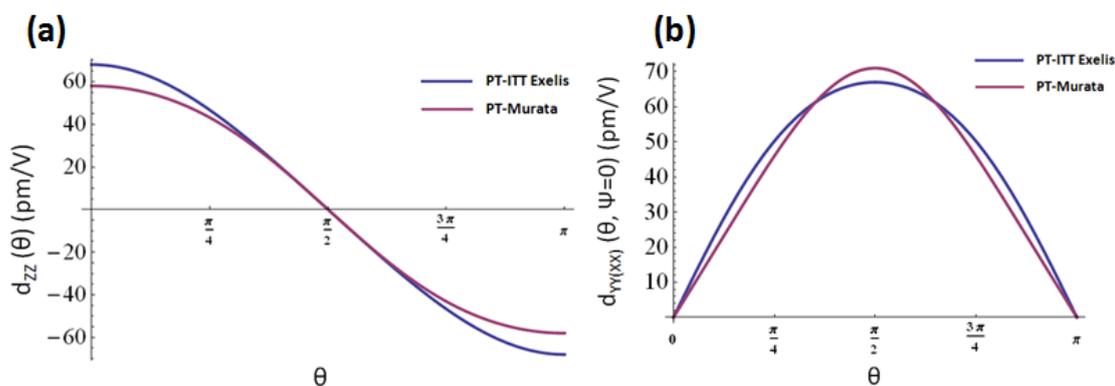
Fonte: elaborada pelo autor.

Como apontado na seção 2.4.2, a microhaste não tem a mesma sensibilidade para medidas fora do plano e no plano, ou seja, a menos que uma calibração prévia seja realizada, as intensidades de piezoresposta vertical e horizontal não podem ser comparadas quantitativamente, é possível, porém, comparar as duas respostas no plano, uma vez que ambas são feitas nas mesmas condições da microhaste. Uma aproximação que pode ser feita e que pode ajudar na interpretação dos resultados, é a normalização da intensidade de piezoresposta em cada imagem, pelo maior e menor sinal apresentados. Esta aproximação considera que os máximos valores de piezoresposta de uma imagem, tanto positivos como negativos, correspondem aos domínios com a maior componente da polarização na direção de medida, por exemplo, o máximo valor de piezoresposta fora do plano, correspondente ao domínio mais próximo de um domínio-c. A validade dessa aproximação passa pelas condições apresentadas na seção 2.4.2.1 e das equações (3)-(5), que descrevem o comportamento dos coeficientes piezoelétricos efetivos (e , portanto, da piezoresposta) em função dos coeficientes piezoelétricos d_{33} , d_{31} e d_{15} da amostra e dos ângulos entre os eixos cristalográficos e o sistema de referência de medida.

3.4.3 Critério utilizado nas medidas de PFM

Neste trabalho, a estrutura de domínios ferroelétricos de uma cerâmica de $\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21}\text{TiO}_3$ (PLT 21) (simetria 4mm) e de filmes finos de PbTiO_3 foi resolvida. Tickoo et al. (45) mediram os coeficientes piezoelétricos para uma cerâmica com uma composição próxima ao a utilizada neste trabalho ($\text{Pb}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_3$), sendo os valores obtidos foram $d_{33} = 75 \text{ pC/N}$, $d_{31} = -10 \text{ pC/N}$. O coeficiente d_{15} , no máximo de nossas buscas não foi encontrado na literatura, de modo que não foi possível realizar uma análise das equações (3)-(5) para o PLT 21, porém, supondo um valor de $d_{15} = 150 \text{ pC/N}$, ou seja, o dobro de d_{33} , obteríamos a medida correta dos coeficientes $d_{yy(xx)}$ e teríamos um erro de apenas 5,7% na medida do coeficiente d_{zz} máximo. Uma análise para outras cerâmicas de PbTiO_3 foi realizada. A Figura 3-10 (a) mostra os valores do coeficiente d_{zz} destas cerâmicas em função do ângulo θ , ângulo entre o eixo cristalográfico c (eixo da polarização) e o eixo Z do sistema de referência (conferir Figura 2-20). Nesta, podemos observar que o valor de d_{zz} aumenta, conforme o eixo de polarização se aproxima do eixo Z do sistema de referência do laboratório ($\theta = 0$ e $\theta = \pi$), e é zero para o eixo da polarização perpendicular ao eixo Z do sistema de referência do laboratório ($\theta = \frac{\pi}{2}$ e $\theta = \frac{3\pi}{2}$). Este resultado corresponde a uma máxima piezoresposta vertical (PRZ) para domínios com a direção de polarização paralela a Z (domínios c) e piezoresposta nula para domínios com a direção de polarização perpendicular a Z (domínios a). A análise da curva tridimensional d_{xx} (d_{yy}) em função dos ângulos θ e ψ , sendo ψ o ângulo entre o eixo cristalográfico 1 (2) e o eixo X (Y) do sistema de referência do laboratório, (curva não mostrada no trabalho) resultou apenas em valores positivos para $0 < \theta < \pi$ e $-\frac{\pi}{2} < \psi < \frac{\pi}{2}$, ou seja, o sinal do coeficiente d_{xx} (d_{yy}), e, portanto, a fase do sinal de piezoresposta PRX (PRY) é sempre positiva no intervalo em que a componente X (Y) do vetor polarização é positiva e sempre negativa no intervalo em que a componente X (Y) do vetor polarização é negativo. O corte $\psi = 0$ (que corresponde à componente planar da polarização orientada na direção X (Y) do sistema de referência laboratorial) para as várias cerâmicas é apresentado na Figura 3-10 (b).

Figura 3-10 - Valores de d_{zz} e $d_{yy(xx)}$ em função do ângulo entre o eixo da polarização e o eixo Z do sistema de referência do laboratório para (a) e (b) cerâmicas de PbTiO_3 .



Fonte: elaborada pelo autor utilizando dados obtidos em Murata (46) e ITT-Exelis (47)

3.4.4 PFM ressonante

Uma das dificuldades encontradas na microscopia de piezoresposta é que em materiais com coeficientes piezelétricos baixos, é necessária a aplicação de voltagens elevadas para se obter uma resposta suficientemente discernível. Muitas vezes, essas voltagens geram campos elétricos superiores ao campo coercitivo do material, impossibilitando a visualização da estrutura de domínios.

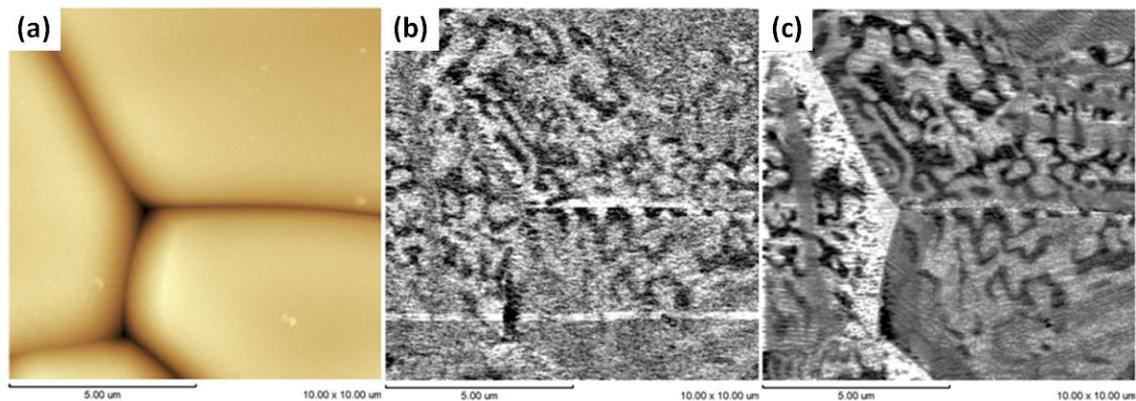
A utilização de frequências próximas à ressonância mecânica do conjunto microhaste-ponteira-amostra tem sido uma alternativa para essas medidas (48), uma vez que podem aumentar significativamente a sensibilidade do PFM, aumentando o sinal de piezoresposta e diminuindo o ruído. A Figura 3-11 (a) apresenta a imagem de topografia de uma cerâmica de PLT 21, na qual imagens de piezoresposta vertical (PRZ) nas frequências 35 kHz (bem abaixo da ressonância) e 366 kHz (próximo da ressonância do conjunto) são apresentadas (Figura 3-11 (b) e (c) respectivamente). A melhora da imagem na medida feita próxima da frequência de ressonância é evidente.

Um dos problemas encontrados na utilização do PFM ressonante, é que a frequência de ressonância do conjunto é altamente dependente da rugosidade e da topografia da amostra. Variações da frequência de ressonância podem resultar em uma influência (“crosstalk”) da topografia no sinal de piezoresposta, o que pode levar a uma interpretação incorreta das imagens de PFM. Pode-se observar esse efeito como uma mancha branca próxima ao contorno do grão mais à esquerda na Figura 3-11 (c). Esse problema pode ser contornado, utilizando um sistema de excitação em duas frequências,

que monitora variações da frequência de ressonância e corrige a frequência de excitação em cada ponto, minimizando as variações de sinal de piezoresposta devido às variações da topografia (49).

Em nossos resultados, as medidas de piezoresposta ressonante foram feitas utilizando o sistema convencional com excitação simples. O excelente polimento ótico realizado nas cerâmicas suprimiu quase que totalmente o efeito da topografia na piezoresposta no centro dos grãos, e mesmo nos contornos de grãos em algumas medidas foi possível extrair resultados confiáveis.

Figura 3-11 – (a) Topografia e (b) Medidas de PFM vertical (b) fora da ressonância e (c) na ressonância de uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$.



Fonte: elaborada pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

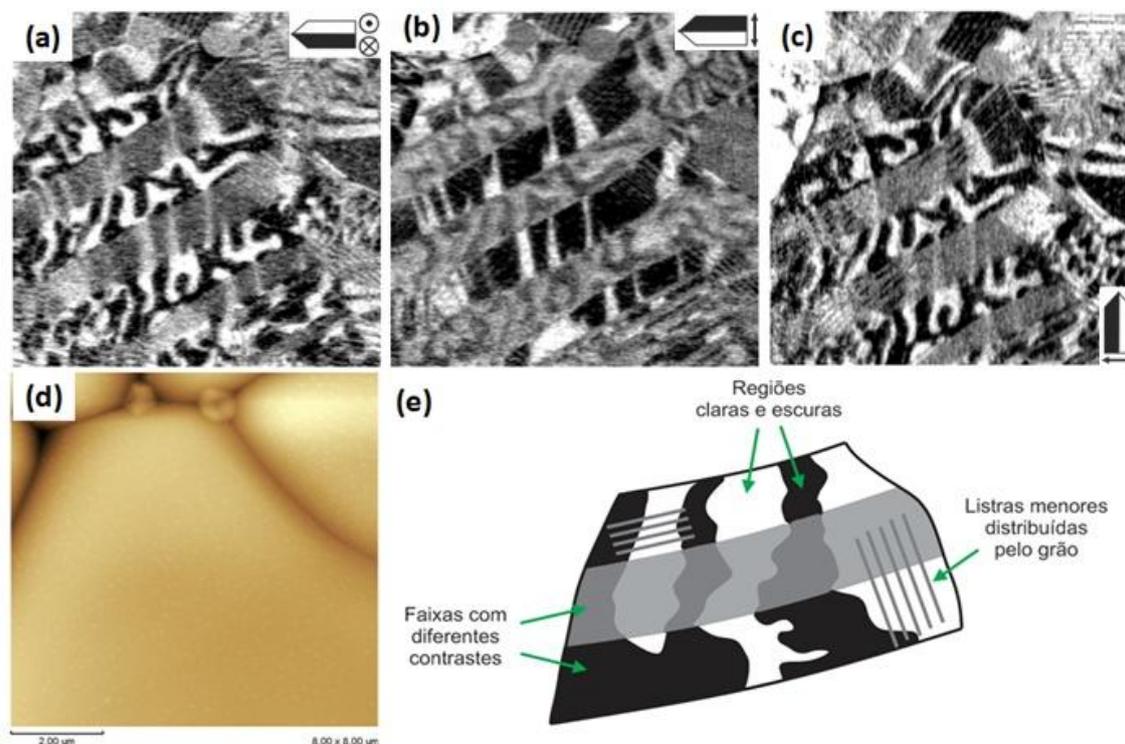
4.1 Resultados obtidos em cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ por microscopia de piezoresposta

A microscopia de piezoresposta (PFM) é hoje uma ferramenta indispensável no estudo de domínios e paredes de domínios ferroelétricos. Embora o número de trabalhos em domínios ferroelétricos envolvendo essa técnica tenha crescido exponencialmente nos últimos anos, a maioria dos estudos é referente a monocristais e filmes finos epitaxiais, sendo escassa a literatura em cerâmicas e filmes finos policristalinos, principalmente de trabalhos com o foco na resolução da estrutura de domínios ferroelétricos. Essa escassez provavelmente se dá pelas dificuldades existentes na interpretação das imagens de piezoresposta (ver seções 2.4.2.1 e 3.4.2). Visando suprir algumas lacunas existentes na literatura, apresentamos nesta seção um detalhado estudo por PFM, realizado em uma cerâmica ferroelétrica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21), no qual a estrutura de domínios pode ser resolvida, e a partir dela algumas propriedades dos domínios puderam ser analisadas. Como poderá ser observado nas próximas seções, o PLT 21 contém todos os elementos de um típico tetragonal, e seus resultados podem ser utilizados como protótipo para outras amostras.

4.1.1 Visualização de domínios ferroelétricos

A Figura 4-1 apresenta os resultados obtidos por microscopia de piezoresposta em uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21). Nas Figura 4-1 (a) e (b) são apresentadas respectivamente as imagens obtidas por PFM fora do plano (PRZ) e no plano (PRX) da região apresentada na imagem topográfica (Figura 4-1 (d)). A Figura 4-1 (c) é a imagem obtida por PFM no plano, após rotacionar a amostra por 90 graus (PRY), conforme o procedimento apresentado na seção 2.4.2. (a imagem também foi rotacionada de 270 graus, para coincidir a orientação das três imagens).

Figura 4-1 – Imagens de piezoresposta (a) PRZ, (b) PRX e (c) PRY do grão apresentado na imagem de topografia em (d) obtidas em uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79}, \text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21). (e) Destaque de alguns elementos visualizados nas imagens de piezoresposta.



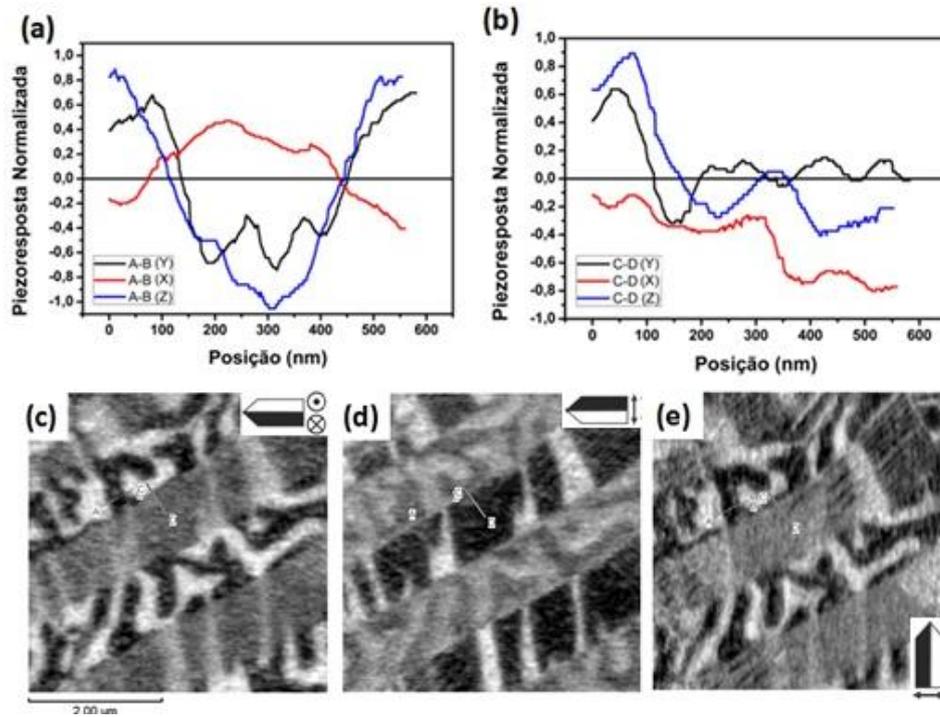
Fonte: elaborada pelo autor.

Nas três imagens (Figura 4-1 (a) – (c)) podemos observar o aparecimento de regiões claras e escuras adjacentes, as quais indicam diferentes orientações de domínios. É possível observar também, largas faixas (aproximadamente $1 \mu\text{m}$) com diferentes contrastes (note que as faixas com maior contraste em (a) e (c) são diferentes das que apresentam maior contraste em (b)). Por fim, podemos observar também o aparecimento de listras menores com diferentes orientações e em várias regiões do grão. Todas essas características estão esquematizadas na Figura 4-1 (e) e são representativas para a amostra toda.

Um estudo do perfil tridimensional da piezoresposta (PFM Vetorial), passando através de algumas regiões características, foi realizado para melhor compreensão da estrutura de domínios observada na cerâmica. Embora para a realização da microscopia de piezoresposta vetorial seja necessário levar em conta alguns requisitos, como os apresentados na seção 2.4.2, é possível obter algumas conclusões, levando em conta as restrições de direção de polarização (e conseqüentemente, a orientação de paredes de domínios) relacionadas com a simetria do material.

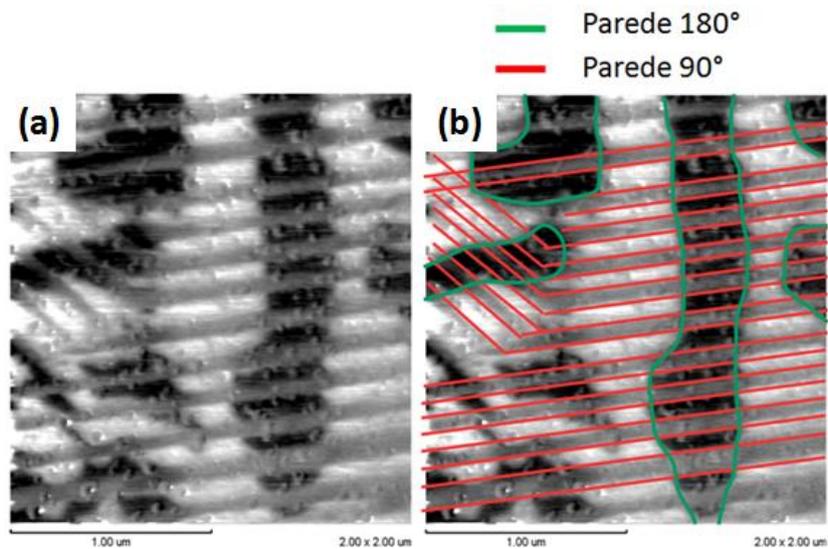
As Figuras 4-2 (a) e (b) apresentam o perfil das três direções de piezoresposta das regiões A-B e C-D tracejadas em (c)-(e). Pela figura (a) podemos observar uma inversão do sinal de piezoresposta nas três direções (PRZ, PRX e PRY) e consequentemente da polarização ao se passar de uma região clara para uma escura (e vice versa). Desse modo, com base no protocolo estabelecido na seção 3.4.2, e na Figura 3-8, podemos entender que as paredes de domínios separando regiões claras e escuras adjacentes são paredes de 180° . Além disso, dentro dos limites da técnica, é possível observar de forma qualitativa, uma diminuição da amplitude da polarização nas paredes de domínios. Pela Figura 4-2 (b) podemos observar que ao atravessar de uma faixa de maior contraste para uma faixa de menor contraste, os sinais de piezoresposta PRX e PRZ passam de um máximo positivo para um valor próximo de zero, enquanto PRY passa de um valor próximo de zero para um máximo negativo. Desse modo, podemos também inferir, de forma qualitativa, que as polarizações nessas faixas adjacentes são ortogonais, o que caracteriza a formação de uma parede de domínio de 90° . Por fim, as listras menores, que aparecem em várias regiões do grão nas imagens apresentadas na Figura 4-1, apresentam o mesmo comportamento das faixas maiores e, portanto são também domínios separados por paredes de 90° . A Figura 4-3 (a) apresenta uma imagem de PRZ, na qual é possível observar com detalhes a estrutura de domínios formada pelas listras menores. Um aspecto interessante destacado na Figura 4-3 (b) é que as paredes de domínios de 90° e de 180° se superpõem. Esse aspecto que pode ser notado também na Figura 4-1, foi observado em todas as regiões investigadas.

Figura 4-2 – (a) e (b) perfil de piezoresposta tridimensional normalizada das regiões A-B e C-D apresentadas nas imagens de piezoresposta (c) PRZ, (d) PRX e (e) PRY, obtidas em uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4-3 – (a) Imagem de piezoresposta vertical (PRZ) obtida em uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ e (b) a mesma imagem sobreposta com traços demarcando domínios de 90° em nanoescala.



Fonte: elaborada pelo autor.

A largura dos domínios, considerada como a menor dimensão de um domínio, foi calculada a partir do perfil das imagens de piezoresposta vertical (PRZ) obtidas em várias regiões do PLT 21. Alguns valores característicos são apresentados na Tabela 5. A Figura 4-4 apresenta o perfil da imagem de PRZ utilizado para o cálculo da largura de um domínio.

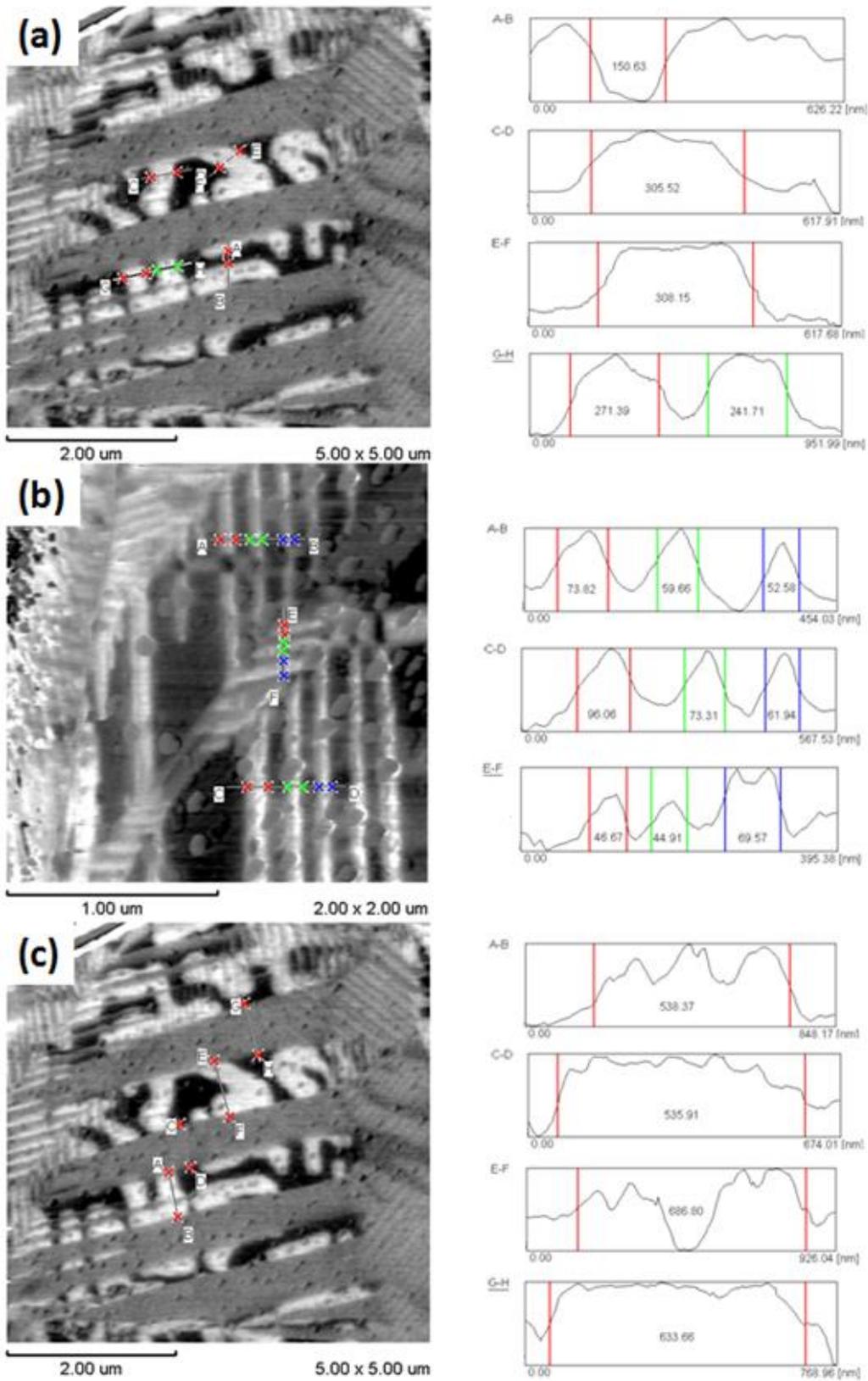
A largura efetiva das paredes de domínios de 180° também foi analisada por PFM. A largura média obtida para as paredes foi em torno de 15,5 nm (Tabela 5). Como podemos observar a largura da parede obtida pelo perfil das imagens de PFM é muito maior do que a largura real de uma parede. Isso se dá por causa da dimensão finita da ponteira (em torno de 25 nm), de modo que ao varrer a parede, a deformação nos domínios contribui para o sinal de piezoresposta. As análises das paredes foram realizadas ajustando o perfil das imagens de PRZ pela equação $Y(x) = A \tanh \frac{(x-x_0)}{w} + B \arctan \frac{(x-x_0)}{w}$ proposta por Jungk et al, na qual x_0 é um deslocamento do centro da parede e w é a largura da parede (50). Seu modelo prevê quantitativamente a largura aparente da parede de domínio em função do raio da ponteira e da espessura da amostra, para uma parede de domínio atômicamente fina. Os resultados obtidos em nosso trabalho se encontram essencialmente dentro dos valores esperados para uma parede de 180°. Os desvios nas medidas podem novamente estar relacionados com a orientação relativa dos domínios em relação ao eixo Z do sistema de referência do laboratório.

Tabela 5 – Largura de domínios e paredes de domínios.

Domínio	Largura Média (nm)	Desvio Padrão
180°	246	80
90° menores	75	17
90° maiores	826	208
180° (Parede)	15,5	10

Fonte: elaborada pelo autor

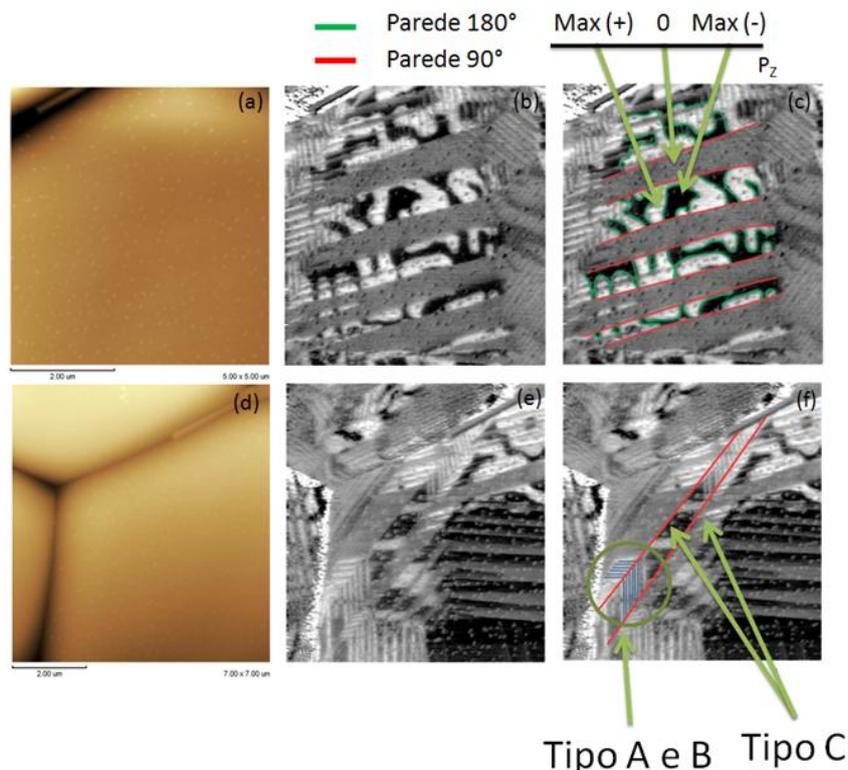
Figura 4-4 – À esquerda, imagem de piezoresposta fora do plano (PRZ) e à direita, perfil das linhas tracejadas obtidas em uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ para: (a) domínios de 180° , (b) domínios de 90° menores e (c) domínios de 90° maiores.



Fonte: elaborada pelo autor.

As Figuras 4-5 (a) e (b) apresentam as imagens de topografia e PFM vertical (PRZ) de outra região do PLT 21 cuja estrutura de domínios apresentada é similar à observada na Figura 4-1. As paredes de domínios de 180° e de 90° estão esquematizadas na Figura 4-5 (c). Um aspecto relevante observado é que esse grão apresenta regiões em que não há nenhuma resposta de PRZ (Figura 4-5 (c)), ou seja, a componente da polarização na direção paralela ao eixo Z do sistema de referência é nula (ou muito próxima de zero) e conseqüentemente está toda contida no plano XY. Como as faixas adjacentes, são separadas por paredes de 90°, podemos inferir que a polarização nessas regiões está contida na direção Z. As Figuras 4-5 (e) e (f), que apresentam as imagens de PFM para uma região diferente do mesmo grão, mostram as clássicas paredes de domínios de 90° do tipo A, B e C, descritas por Arlt (13). Os ângulos de aproximadamente 90° e 45° formados pelas junções de paredes de 90° (figura (f)) também são indicações da orientação da do eixo cristalográfico c (eixo da polarização) dessas regiões do grão em Z, como descrito na seção 2.2.3..

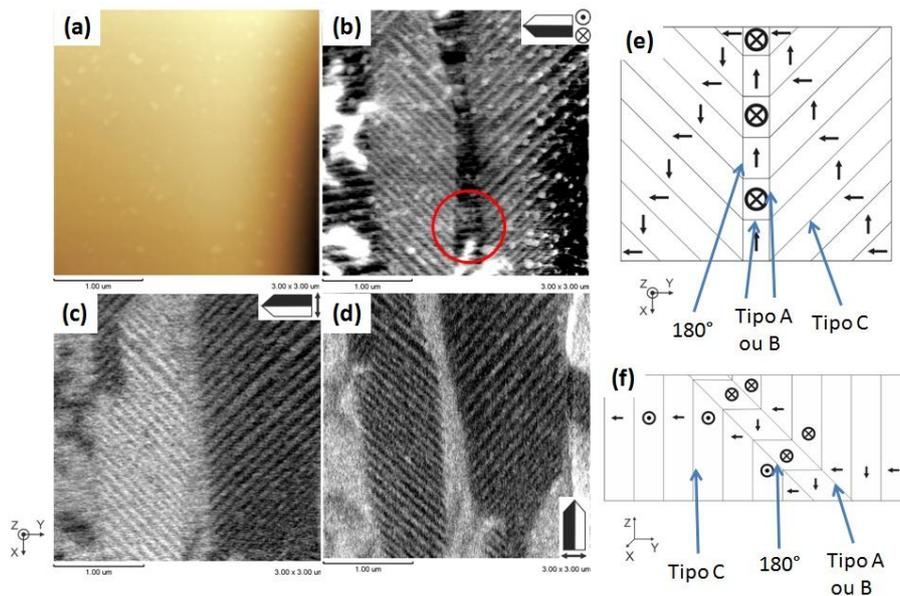
Figura 4-5 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta vertical (PRZ) obtidas em uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$. (c) A mesma imagem em (b) sobreposta com traços demarcando paredes de domínios de 180° e 90°. (d) Topografia de outra região do mesmo grão apresentando na imagem de (e) PRZ, paredes do tipo A, B e C descritas por Arlt e Sasko (13), esquematizadas em (f).



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 4-6 mostra as imagens de piezoresposta nas três direções, de uma região bem orientada com a superfície da amostra, apresentando uma típica estrutura de espinha de peixe formada por paredes A, B e C. As faixas claras e escuras na imagem de PRX (Figura 4-6 (c)) indicam domínios orientados em X e em direções antiparalelas. As faixas que apresentam cor cinza em PRX, significando polarização nula na direção X, são justamente as faixas que apresentam cor preta na imagem de PRY (Figura 4-6 (d)) e que tem sua polarização na direção Y. Desse modo, a parede que separa cada uma dessas faixas é uma parede do tipo C, que desce perpendicular a superfície da amostra (ver seções 2.2.2 e 2.2.3). Embora não haja restrições de simetria para que os dois lados da espinha, pudessem ser separados apenas por uma parede de domínio, podemos notar que existe uma região central, com polarização na direção fora do plano (Figura 4-6 (b)). Na verdade, essa faixa central, como destacado no círculo em (b), é formada por faixas de domínios com a polarização contida fora do plano e no plano e que, portanto, são separadas por uma parede A ou B, que desce formando um ângulo de 45° com a superfície da amostra. Embora as imagens de piezoresposta não nos deem a direção dessas faixas contidas no plano, para que a configuração fique sem cargas nas paredes, ela deve se encontrar na direção X. Com essas análises é possível resolver a polarização nesta estrutura de domínios, conforme esquematizado nas Figura 4-6 (e) e (f).

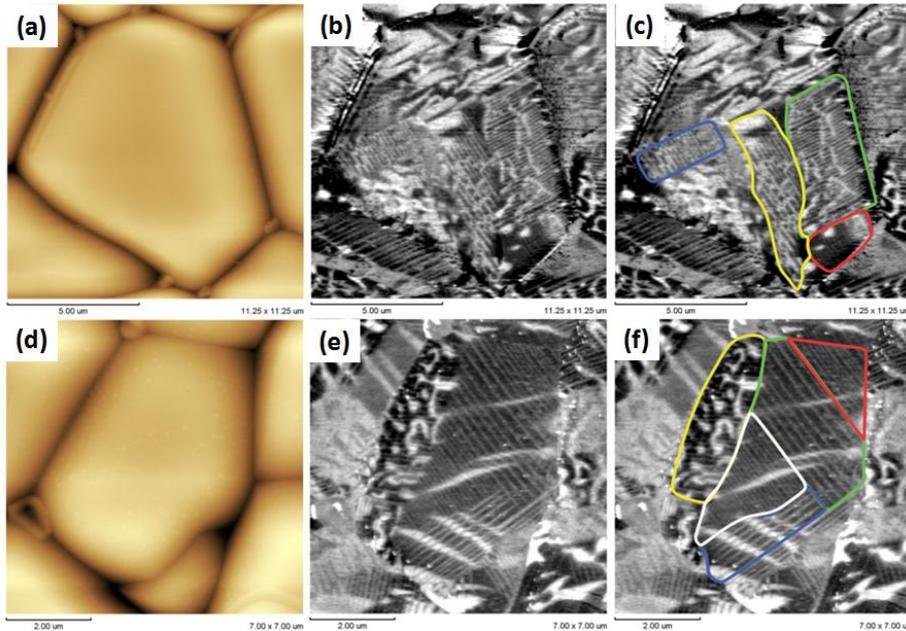
Figura 4-6 – Imagens de (a) topografia e piezoresposta (b) (PRZ), (c) (PRX) e (d) (PRY) de uma região exibindo uma estrutura de domínios de espinha de peixe. (e) Esquema da polarização na superfície perpendicular a direção Z e (f) esquema da polarização em um corte perpendicular a direção X.



Fonte: elaborada pelo autor.

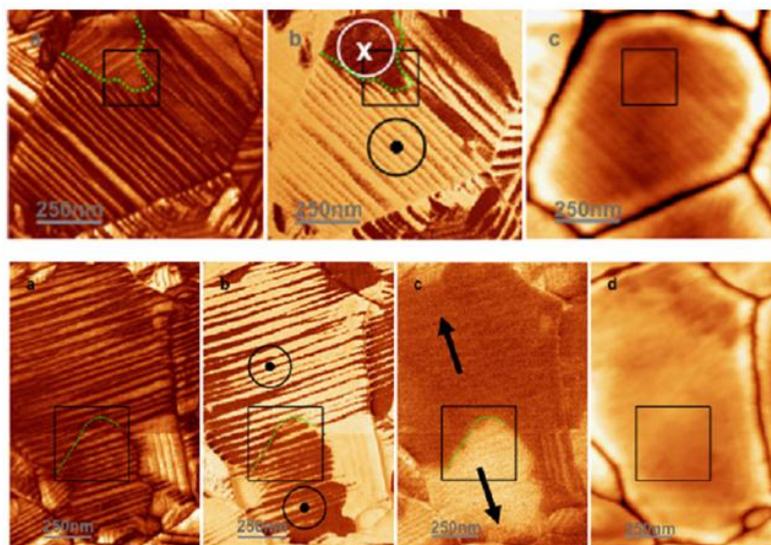
Outras estruturas de paredes de 90° diferentes das clássicas estruturas de espinhas de peixes e lamelas descritas por Arlt (seção 2.2.3) foram encontradas em vários grãos, como apresentadas na Figura 4-7. Estas estruturas de pacotes ou feixes de paredes de 90° foram observadas também em filmes finos policristalinos de PZT por Ivry et al. (51). Nesse trabalho, Ivry propôs o surgimento destas estruturas como um mecanismo mais efetivo de redução de tensão mecânica do que o twinning simples. Além disso, seus resultados apontam para um forte acoplamento eletromecânico, sendo a origem de alguma dessas estruturas de domínios elásticos, dada também, pela minimização da energia eletrostática. De fato, um aspecto interessante de seus resultados, é que cada pacote de domínios pode ser considerado com um domínio com uma única polarização macroscópica (Figura 4-8). McGilly et al. (24) fizeram observações semelhantes em dots de BaTiO_3 monocristalino e introduziram um conceito de “superdomínios”, ou seja, uma região composta por vários domínios de 90° , mas que de forma macroscópica teriam sua polarização como se fossem um único domínio. Nossas observações mostram, porém, que não são todos os feixes de domínios de 90° que se comportam exatamente como um superdomínio. Como podemos observar nas Figura 4-7 (e) e (f), domínios ferroelétricos com polarização antiparalela coexistem com os feixes de domínios de 90° . Esse resultado, porém, não descarta a possibilidade da formação das estruturas de feixes de domínios como uma forma de minimizar também a energia eletrostática, possivelmente, a coexistência de domínios de 180° e 90° se dá justamente como uma forma mais eficaz ainda de minimizar a contribuição elétrica e mecânica da energia do sistema. Como veremos mais a frente, o acoplamento eletromecânico é verificado em medidas de chaveamento local, uma vez que a aplicação de campo elétrico no material modifica drasticamente a estrutura de domínios de 90° .

Figura 4-7 – Estruturas de domínios apresentando feixes de paredes de 90° em uma cerâmica transparente ($\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21}\text{TiO}_3$): (a) e (d) topografia de dois grãos distintos, (b) e (e) respectivas imagens de piezoresposta PRZ e (c) e (f), mesmas imagens em (b) e (e), com destaque dos feixes.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4-8 – Feixes de domínios de 90° observados por Ivry et al., em filmes finos de PZT, exibindo uma polarização macroscópica em cada feixe. Acima: (a) Imagem de amplitude e (b) fase de PFM vertical do grão apresentado na (c) imagem de topografia. Abaixo: (a) imagem de amplitude e (b) fase de PFM vertical e (c) imagem de fase de PFM lateral do grão apresentado na (d) imagem de topografia. As imagens (acima (b)) e (abaixo (c)) indicam como os feixes de domínios de 90° podem ser considerados como um único domínio.



Fonte: Ivry et al. (51)

4.1.1.1 Determinação da orientação da polarização por análise de paredes de domínios de 180°

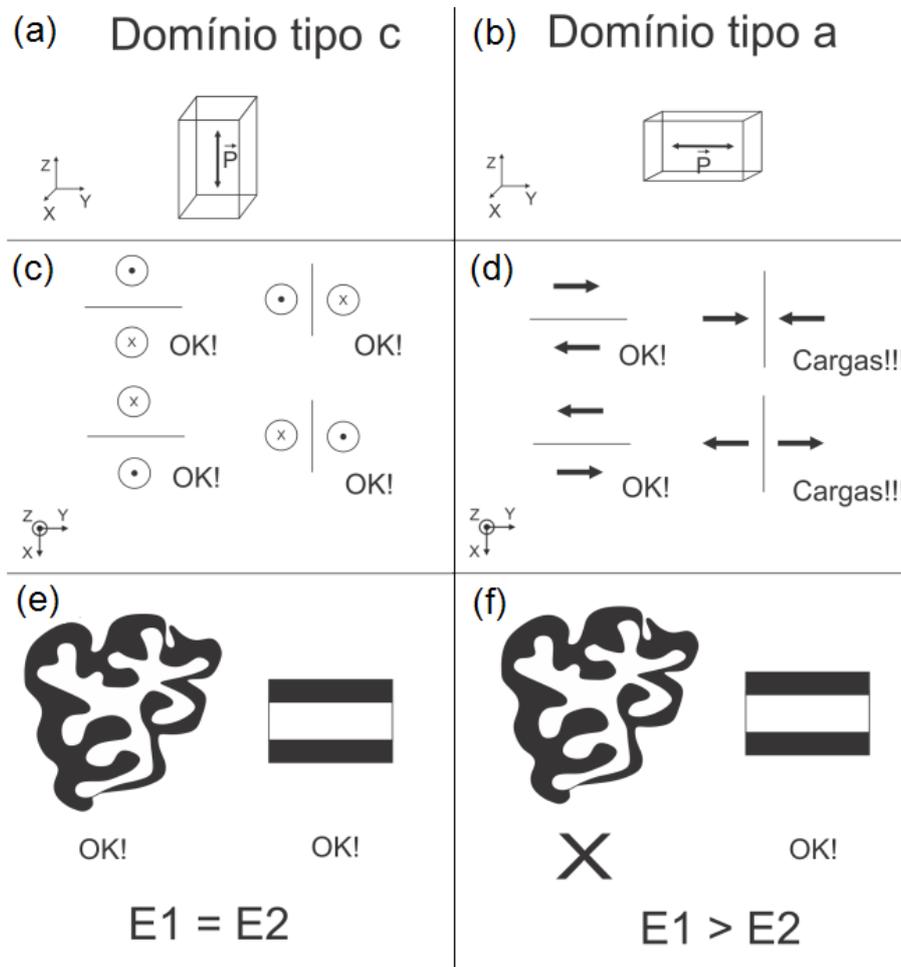
Comparando a Figura 4-1 (a) e (b), podemos observar uma diferença entre as paredes de 180° (paredes que separam regiões claras de escuras) de domínios com a maior componente da polarização orientado em Z (faixas com maior contraste em (a)) e as paredes de 180° de domínios com a maior componente da polarização orientada no plano XY (faixas com maior contraste em (b)). Enquanto nos domínios mais orientados em Z, as paredes não parecem apresentar uma forma ordenada, em domínios mais orientados no plano, as paredes parecem mais com linhas retas, todas orientadas em uma mesma direção. Esta observação de fato pode ser explicada da seguinte forma:

Supondo um domínio do tipo c com orientação da polarização paralela ao eixo Z de referência do laboratório, e um domínio tipo a com orientação da polarização paralela ao eixo Y, conforme esquematizado na Figura 4-9 (a) e (b). Quando as paredes de domínios são observadas na superfície perpendicular ao eixo Z, notamos que para domínios c (Figura 4-9 (c)), tanto paredes paralelas ao eixo Y como paralelas ao eixo X (e as intermediárias) são configurações que mantêm eletricamente neutra a parede de domínios ($\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$) e, portanto são igualmente energéticas do ponto de vista eletrostático. Deste modo, uma configuração de domínios ordenada ou desordenada (Figura 4-9 (e)) são igualmente prováveis de serem visualizadas. Por outro lado para os domínios tipo a (Figura 4-9 (d)), paredes paralelas ao eixo X e, portanto, perpendiculares à direção de polarização apresentam cargas ($\nabla \cdot \mathbf{P} \neq 0$). Na verdade, qualquer direção de polarização com uma componente perpendicular à parede de domínio gera cargas elétricas na parede de domínio. Deste modo a configuração favorável (a única eletricamente neutra) é a de paredes retas e paralelas à direção de polarização (Figura 4-9 (f)).

A prova experimental dessa hipótese é apresentada na Figura 4-10. Investigando o grão apresentado na Figura 4-10 (a), podemos observar pela imagem de PRZ (Figura 4-10 (b)) faixas de domínios com a polarização mais orientados em Z (maior contraste) e faixas de domínios com a polarização mais orientada no plano XY (menor contraste). Da mesma forma que na Figura 4-1, podemos notar que as paredes de 180° em domínios mais orientados em Z aparecem de forma aleatória. A imagem de PRY (Figura 4-10 (c)) apresenta as regiões com maior contraste, exatamente as que apresentam menor contraste em PRZ, como esperado. Observa-se nessa imagem, que as

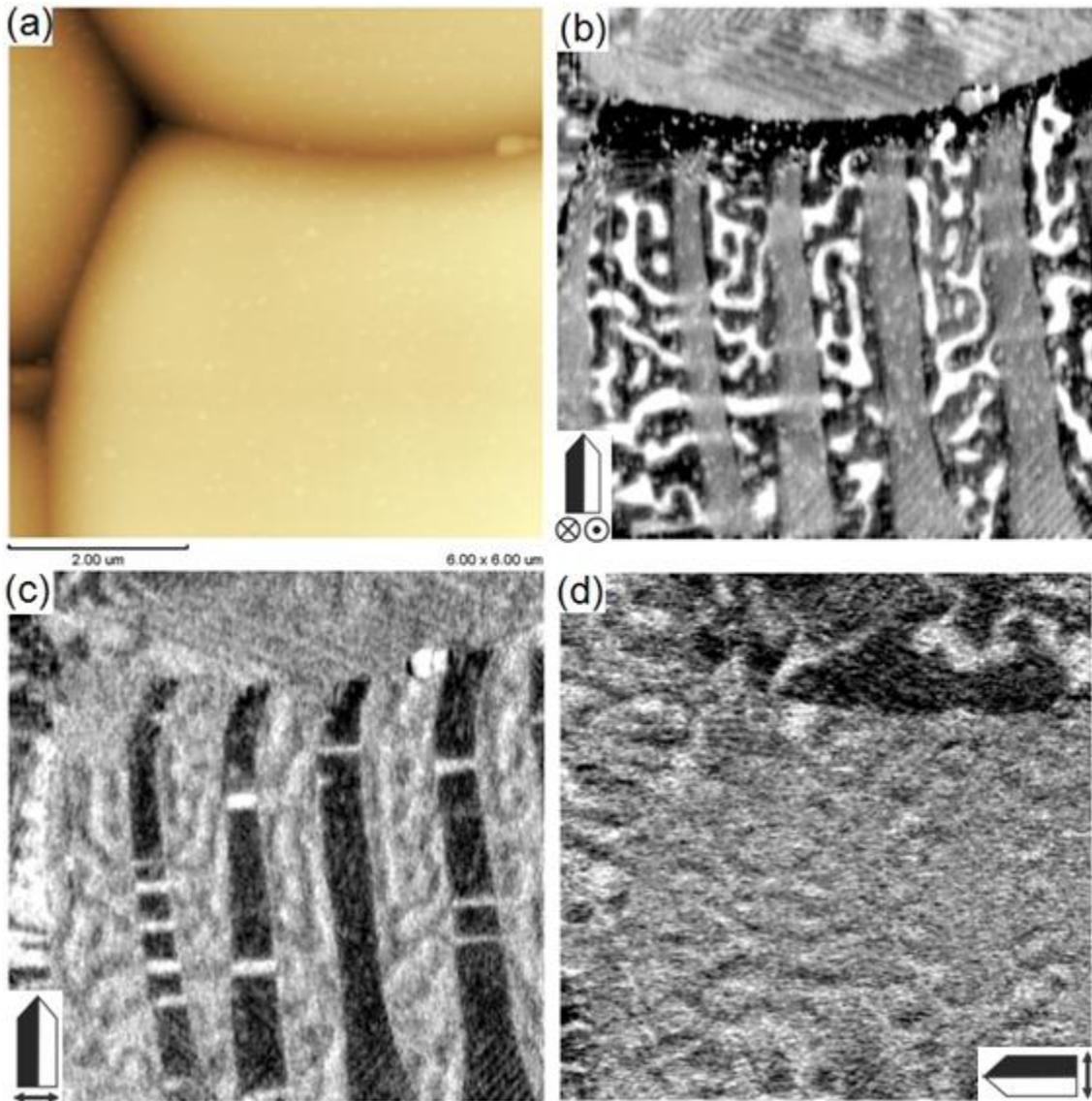
paredes de domínios de 180° são todas retas e ordenadas, conforme nossa previsão. Além disso, uma vez que as paredes se encontram paralelas à direção Y, o sinal PRX, perpendicular às paredes de domínios, deveria ser nulo, uma vez que a polarização se encontra paralela às paredes, o que é exatamente o que observamos na Figura 4-10 (d).

Figura 4-9 - (a) Domínio tipo c, (b) domínio tipo a, (c) e (d) as respectivas configuração de cargas em paredes paralelas e perpendiculares a direção de polarização e (e) e (f) as respectivas configurações de domínios energeticamente desfavoráveis.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4-10 – (a) Topografia e imagens de piezoresposta (b) PRZ, (c) PRY e (d) PRX, para uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$, exibindo paredes de domínios de 180° em domínios mais orientados em Z e domínios mais orientados no plano XY.



Fonte: elaborada pelo autor.

Um aspecto muito notável é que com essa análise, quando existem, na região visualizada, domínios com polarização orientada no plano XY (ou próxima do plano), é possível com apenas uma imagem lateral, descobrir a orientação da componente planar da polarização. Na verdade, a orientação da componente planar de qualquer domínio pode ser obtida, rodando fisicamente a amostra, até obter uma resposta com polarização lateral nula, ou seja, uma medida de PFM lateral perpendicular à direção da polarização, o que pode ser uma tarefa exaustiva, uma vez que encontrar a mesma região após mudar a amostra de lugar não é tão simples. Neste caso, a análise das paredes de 180° se torna

um modo mais eficaz de resolver a direção planar da polarização. Além disso, no caso específico em que as imagens de PRZ apresentam domínios com nenhuma resposta piezoelétrica, também podemos concluir que estes se encontram com o eixo cristalográfico c (eixo da polarização) totalmente orientado no plano e, portanto, nestes casos, a direção da polarização em cerâmicas pode ser resolvida nas três dimensões.

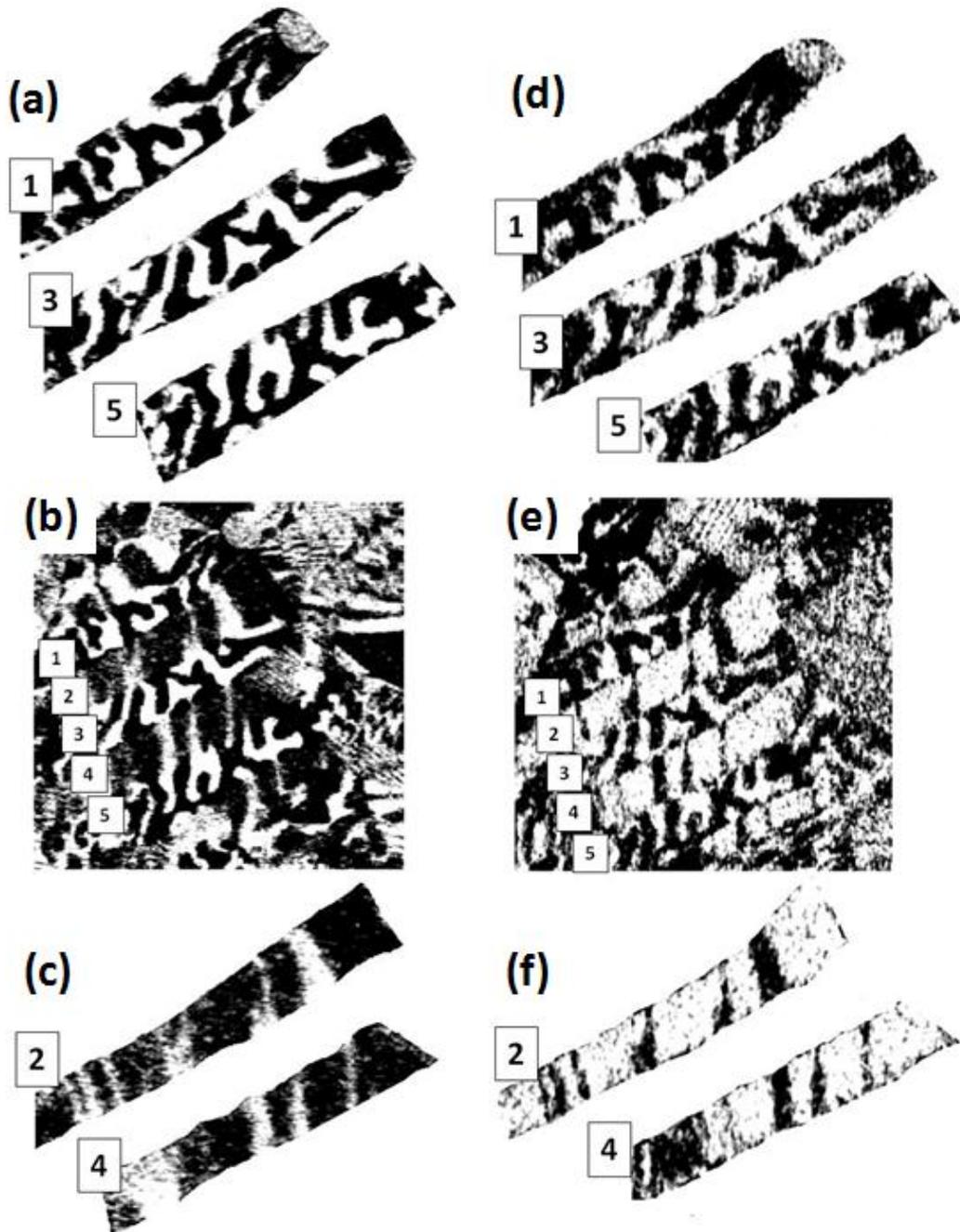
4.1.1.2 Efeito de buckling na componente vertical da piezoresposta.

As medidas de PFM vetorial realizadas na cerâmica de PLT 21 são qualitativas, uma vez que diversos critérios devem ser tomados para a determinação correta do vetor polarização (39, 40). Mesmo uma análise qualitativa da polarização, porém, levando em conta o conhecimento prévio das restrições impostas pela simetria do material, pode trazer conclusões intuitivas e, como apresentado na seção anterior, levar até a visualização das três dimensões da polarização e a resolução completa da estrutura de domínios.

Um dos artefatos que podem levar a uma interpretação equivocada da estrutura de domínios é o efeito de “buckling” na componente vertical da piezoresposta. O “buckling”, como descrito na seção 2.4.2, consiste em uma deformação na microhaste devido à deformação da amostra no plano, na direção paralela ao eixo longitudinal da microhaste. Essa deformação é detectada pelo fotodetector como um sinal vertical, e sobrepõe-se ao sinal vertical devido à deflexão.

A Figura 4-11 (b) e a Figura 4-11 (e) apresentam as medidas de PFM vertical da mesma região (com contraste exagerado para melhor visualização), sendo que em (e) a amostra foi girada de 90° (a imagem está girada de 270° para manter a mesma orientação de (b)). Nestas imagens, cinco faixas foram enumeradas para uma análise mais detalhada.

Figura 4-11 – Efeito de buckling: imagens de (b) piezoresposta vertical (PRZ_0) e (e) piezoresposta vertical após uma rotação de 90° na amostra (PRZ_{90}) obtidas em uma mesma região de uma cerâmica transparente de $(Pb_{0,79},La_{0,21})TiO_3$. A figura (e) foi rodada de 270° para coincidir com a orientação da figura (b). (a) e (d) são as respectivas ampliações das faixas 1, 3 e 5 e (c) e (f) as respectivas ampliações das faixas 2 e 4.

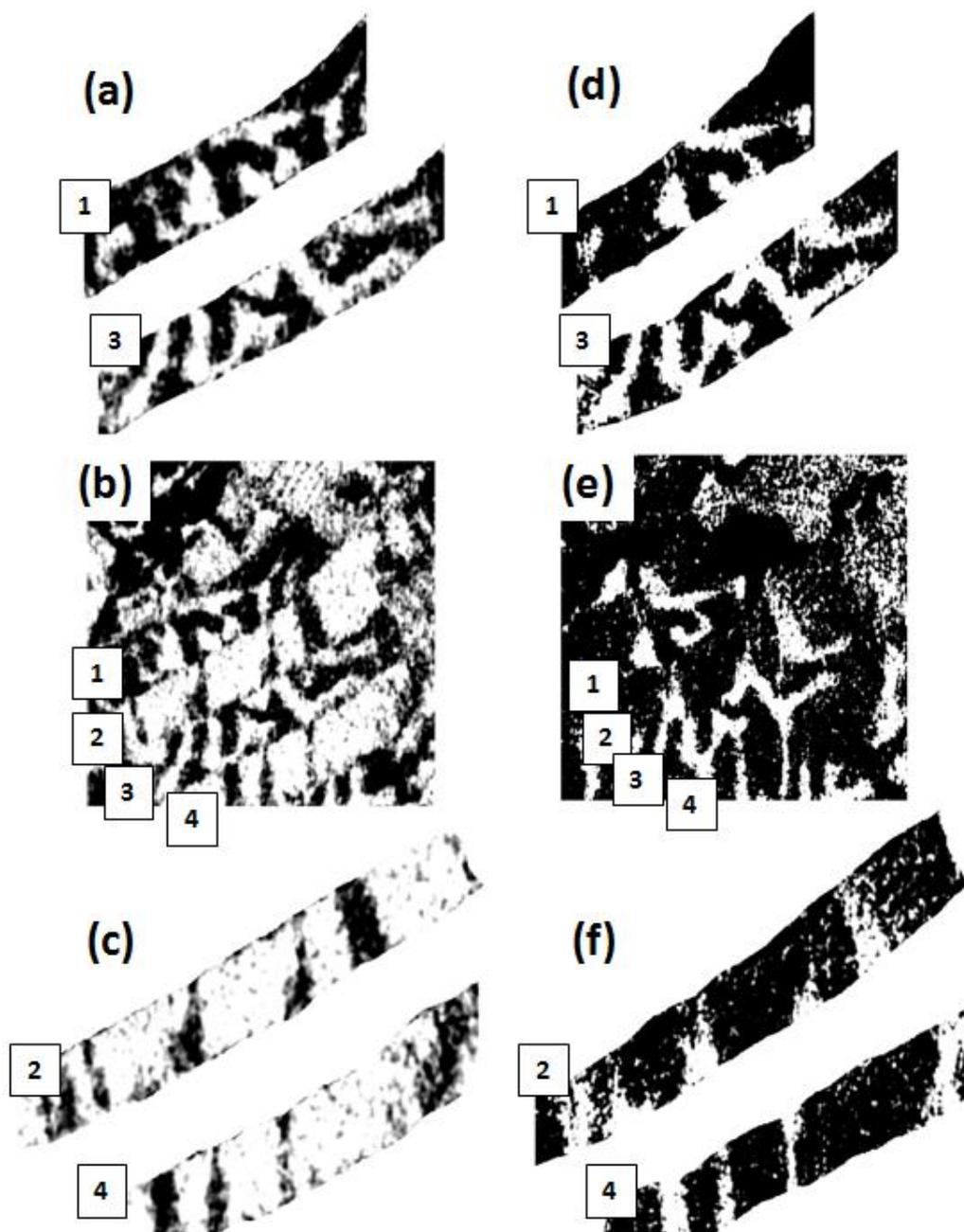


Fonte: elaborada pelo autor

Por serem medidas de PFM vertical, as imagens (b) e (e) deveriam ser idênticas, o que é observado, porém, é que enquanto as faixas 1, 3 e 5 (Figura 4-11 (a) e

(d)) apresentam a mesma resposta, as faixas 2 e 4 (Figura 4-11 (c) e (f)) apresentam a fase do sinal de PFM invertida. Esse resultado dá indícios de que há uma forte influência (“crosstalk”) da polarização no plano na componente vertical da PFM. Ramesh et al. (52) ao estudarem o acoplamento das componentes horizontal e vertical de PFM, verificaram que ao incidir o laser em diferentes posições da microhaste, a resposta devido à polarização na direção no plano, paralela ao eixo da microhaste era diferente (efeito de “buckling”), chegando até a inverter sua fase. Utilizando o mesmo procedimento, foi observado que as medidas com o laser na ponta da microhaste (Figura 4-12 (b)) e no meio da microhaste (Figura 4-12 (e)) não apresentam inversão de fase nas faixas 1 e 3 (Figura 4-12 (a) e (c)) mas apresentam inversão de fase nas faixas 2 e 4 (Figura 4-12 (c) e (f)). Ou seja, as faixas 1, 3 e 5, que apresentam maior intensidade nas medidas de PFM vertical (Figura 4-1 (b)), sofrem pouca influência relativa ao efeito de “buckling”, enquanto as faixas 2 e 4, que apresentam sinal próximo de zero na Figura 4-1 (b), são as que tem o sinal vertical dominado pelo acoplamento com a polarização no plano. Assim, sem perder o conceito físico, podemos estabelecer uma aproximação, considerando que as faixas 1, 3 e 5 (as que apresentam maior contraste na Figura 4-1 (b)) possuem apenas a componente vertical da polarização enquanto as faixas 2 e 4 (menor contraste) tem sua polarização toda no plano.

Figura 4-12 - Efeito de buckling: (b) e (e) imagens de PRZ₉₀ obtidas em uma mesma região de uma cerâmica transparente de (Pb_{0,79},La_{0,21})TiO₃, para as posições do laser no na ponta e no centro da microhaste respectivamente. (a) e (d) são as respectivas ampliações das faixas 1 e 3 e (c) e (f) as respectivas ampliações das faixas 2 e 4.



Fonte: elaborada pelo autor

Tendo em vista esses resultados, como perspectivas futuras, propomos desenvolver um método de calibração da posição do laser na microhaste. Utilizando um monocristal com polarização toda no plano, a posição do laser na microhaste escolhida,

seria aquela que trouxesse nenhuma ou o mínimo de piezoresposta vertical. Esse procedimento asseguraria medidas mais precisas de PFM vetorial.

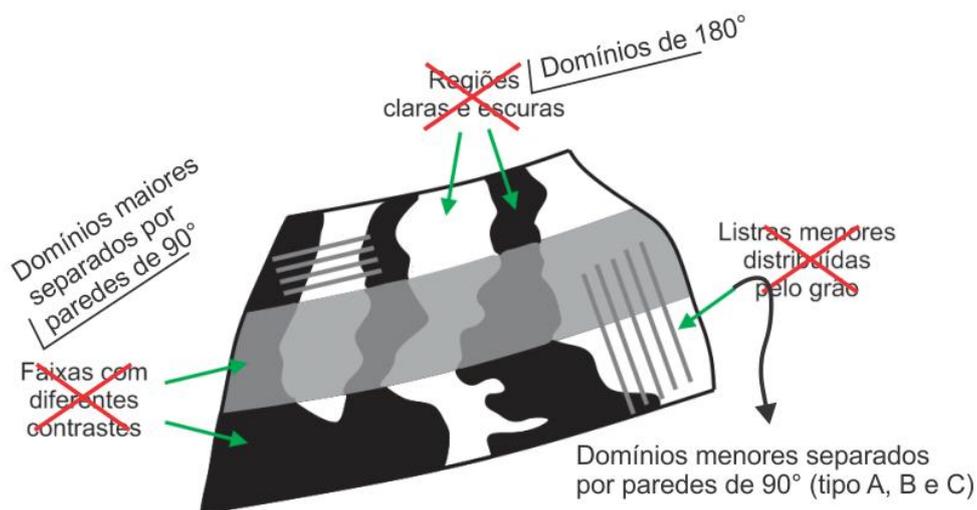
Em suma, um protocolo de análise tridimensional da polarização de domínios em ferroelétricos, incluindo materiais policristalinos pode ser estabelecido. A direção de cada componente do vetor polarização pode ser obtida diretamente analisando a fase do sinal de piezoresposta em cada direção (PRX, PRY e PRZ). Juntamente com as restrições de simetria (possíveis direções de polarização e de paredes de domínio) é possível verificar os tipos de paredes de domínios presente no material.

A direção correta da polarização no plano pode ser descoberta, rodando a amostra fisicamente, até que a piezoresposta no plano obtida seja nula, ou seja, quando a direção da medida no plano fica perpendicular à direção de polarização. Esta pode ser identificada diretamente, quando há a presença de paredes de 180° em domínios com polarização orientada no plano (ou próxima do plano). Neste caso, devido a argumentos de minimização da energia eletrostática, nota-se que a polarização deve ser paralela a essas paredes de domínios, ou seja, nesses casos, com apenas uma medida lateral é possível identificar a componente planar da direção da polarização. No caso de domínios em que ambas as imagens de piezoresposta no plano (PRX e PRY) sejam nulas, entende-se que a polarização se encontra totalmente fora do plano (direção Z). Da mesma forma, em domínios em que a imagem de PRZ seja nula, entende-se que a polarização encontra-se contida toda no plano. Deste modo, nessas condições específicas, é possível resolver todas as três direções da polarização. Neste último caso, no mínimo duas medidas verticais devem ser realizadas, por exemplo, PRZ_0 e PRZ_{90} , de modo a verificar a contribuição do efeito de “buckling” na piezoresposta vertical. Quando o “buckling” é desprezível, temos $PRZ_0 \approx PRZ_{90} \approx PRZ$.

Com este protocolo desenvolvido e os resultados apresentadas na seção 4.1.1, foi possível resolver a estrutura de domínios de uma cerâmica ferroelétrica de $(Pb_{0,79}La_{0,21})TiO_3$. A Figura 4-13 apresenta uma “releitura” da Figura 4-1 (e). As “regiões claras e escuras” são domínios separados por paredes de 180° . Devido às restrições impostas sobre a direção de polarização, para manter as paredes de domínio eletricamente neutras (conferir seção 4.1.1.1), estas paredes, quando observadas em regiões com a direção da polarização orientada mais paralela à direção Z do sistema de referência do laboratório, podem assumir uma forma aleatória. Por outro lado, quando observadas em regiões com a direção da polarização orientada mais paralela ao plano XY do sistema de referência do laboratório, devem aparecer como linhas mais retas.

As paredes de domínio de 90° observadas, separam domínios com dimensões em duas escalas, uma primeira micrométrica (“faixas com diferentes contrastes”), separando regiões de aproximadamente 1 µm de largura, e comprimento que pode chegar a atravessar todo o grão (alguns micrometros). A segunda separa regiões menores que 100 nm (“listras menores distribuídas pelo grão”). Estas paredes podem ser classificadas como paredes A, B ou C, dependendo da orientação da polarização do par de domínios que ela separa (conferir seção 2.2.3). Dependendo da maneira que se arranjam, podem dar origem a estruturas clássicas como as lamelas e espinhas de peixe (Figura 4-6) ou outros tipos de agrupamento (Figura 4-7).

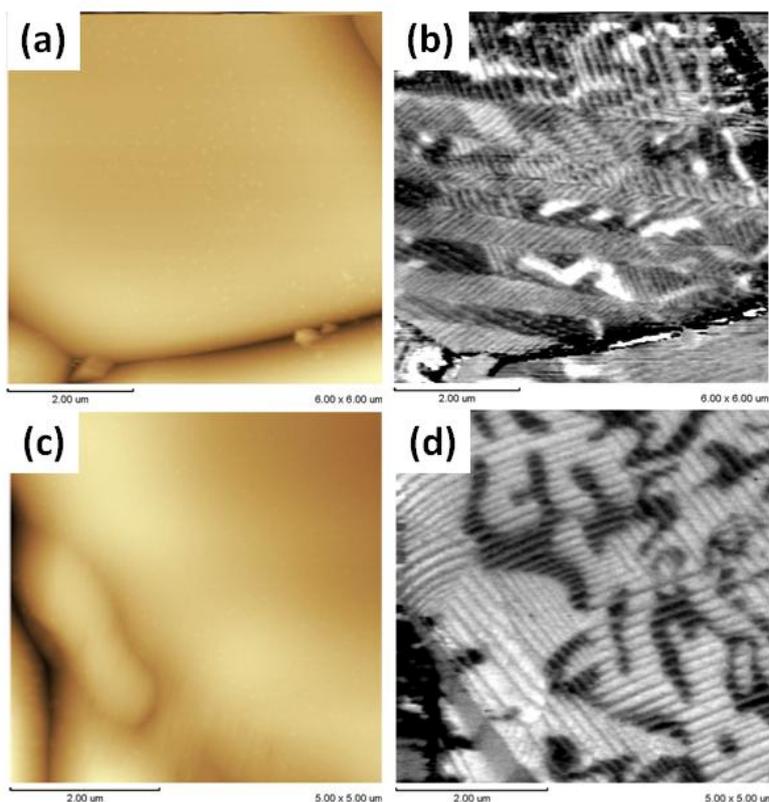
Figura 4-13 – “Releitura” da Figura 4-1 (e), descrevendo os elementos da estrutura de domínios de uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}, \text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$.



Fonte: elaborada pelo autor.

Domínios de 180° foram encontrados em praticamente todos os grãos, e nenhuma relação entre seu tamanho e forma, e o tamanho e forma dos grãos foi observada. Por outro lado, as paredes de domínios de 90°, parecem ter forte correlação com a microestrutura. Estruturas de domínios mais ordenadas, como as clássicas espinhas de peixe (Figura 4-14 (a) e (b)), até estruturas exóticas como quadrantes, que serão discutidas na seção 4.1.4 (Figura 4-14 (c) e (d)), foram observadas no PLT 21. A origem dessas estruturas, porém, não pode ser definida. O mais provável, é que além do tamanho e forma dos grãos, a condição de acoplamento entre grãos adjacentes exerça grande influência na morfologia dos domínios.

Figura 4-14 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta fora do plano (PRZ) para uma região da cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ exibindo estrutura de domínios de espinha de peixe. Imagem de (c) topografia e (d) piezoresposta para outra região da cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ com estrutura de domínios de quadrantes



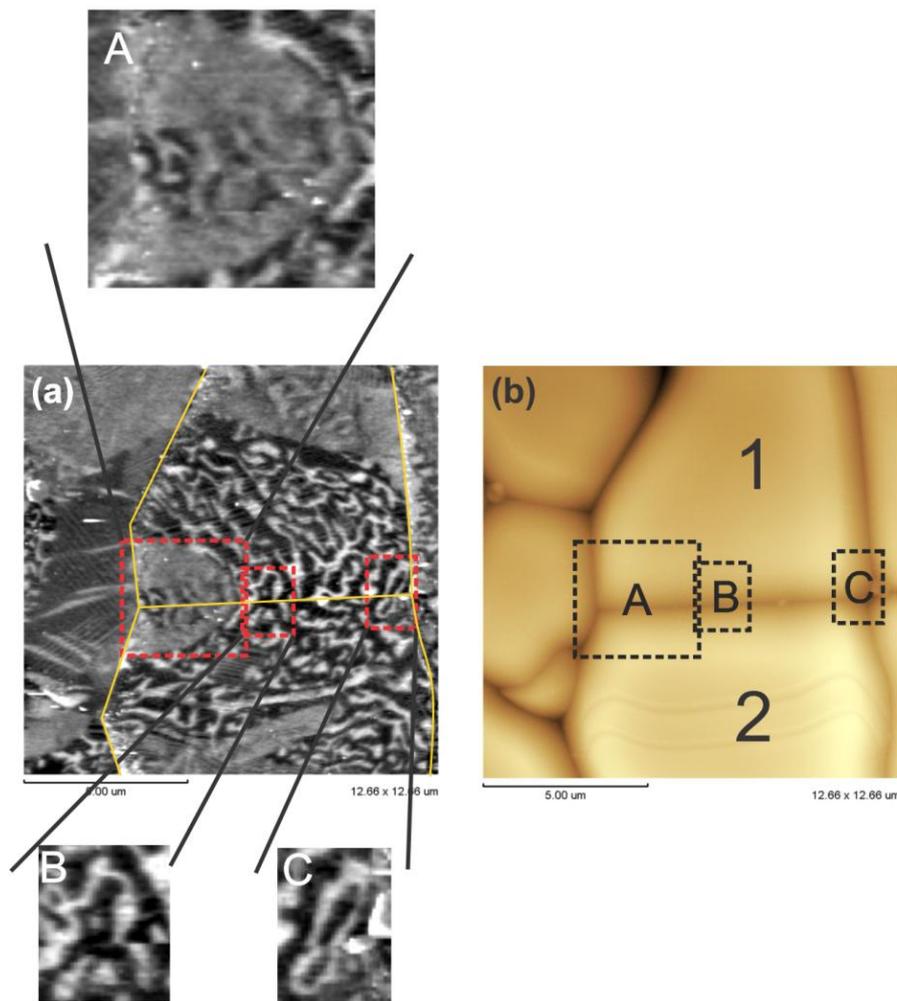
Fonte: elaborada pelo autor

4.1.2 Continuidade de domínios através de contornos de grãos

A Figura 4-15 (a) apresenta a imagem de PFM vertical (PRZ) obtidas em dois grãos adjacentes do PLT 21, denotados na imagem de topografia (Figura 4-15 (b)) como 1 e 2. Em (a) três regiões são destacadas, a região A apresenta uma região com menor intensidade de piezoresposta, nos dois grãos, que indicam a formação de uma parede de 90° , que se estende de um grão ao outro. As outras duas regiões destacadas, B e C, apresentam faixas brancas que também cruzam a parede do contorno de grão. O pequeno desvio lateral da estrutura em um grão para a estrutura do outro é entendida como uma questão da visualização da piezoresposta, uma vez que o domínio deve provavelmente seguir a topografia de seu grão e adentrar o vale formado entre os dois grãos.

Por muitos anos, acreditou-se que os domínios não pudessem transpor a barreira de um contorno de grão. Em 1996 os resultados de Gruverman et al. utilizando medidas de PFM vertical observaram regiões claras e escuras, que ultrapassavam o limite do contorno de grão em filmes policristalinos de PZT (54). Mais recentemente, Ivry et. al observaram também em filmes finos policristalinos de PZT, diversos padrões de paredes de 90° que se repetiam em grãos adjacentes, se organizando em uma estrutura comum. Eles propuseram que a maneira com que essas estruturas de domínios de grãos adjacentes interagem, pode ocorrer tanto devido a um acoplamento elástico como por um acoplamento elétrico. Nossos resultados demonstram claramente a continuidade dos domínios ferroelétricos através de contornos de grão em cerâmicas, sendo que atravessam os contornos, tanto paredes de 180° como de 90°.

Figura 4-15 – Imagem de (a) piezoresposta vertical e (b) topografia de uma região da cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ exibindo domínios que ultrapassam o contorno de grão.



Fonte: elaborada pelo autor

4.1.3 Reorientação de domínios ferroelétricos

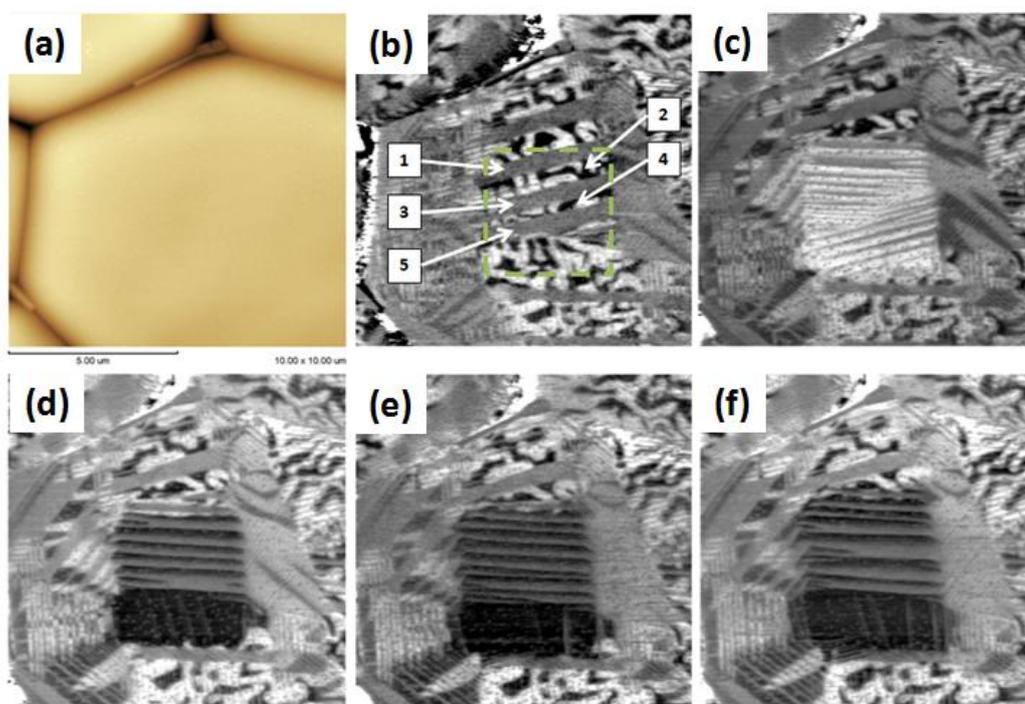
Um estudo de chaveamento dos domínios ferroelétricos foi realizado na cerâmica de PLT21. A Figura 4-16 (a) e (b) mostram respectivamente as imagens de topografia e PFM vertical (PRZ) da amostra como preparada. Uma região de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ (tracejada na Figura 4-16 (b)) foi selecionada, e diferentes voltagens foram aplicadas durante a varredura. Na Figura 4-16 (c) que apresenta a imagem de PFM após a aplicação de $+30\ \text{V}$, é possível observar uma mudança completa da estrutura de domínios, com o chaveamento tanto dos domínios com polarização mais orientada na direção fora do plano (2 e 4 na figura (b)), como dos domínios com polarização mais orientados na direção do plano (1, 3 e 5 na figura (b)). Nota-se também o aparecimento de uma estrutura de domínios de 90° completamente diferente da existente antes da aplicação do campo. O surgimento desta estrutura na região em que o campo foi aplicado acontece provavelmente como uma maneira de reduzir as deformações mecânicas geradas pela reorientação dos domínios ferroelétricos.

Após a aplicação de $-30\ \text{V}$ (Figura 4-16 (d)) observamos a inversão da polarização, com o aparecimento de uma estrutura de domínios de 90° , diferente das existentes anteriormente (Figura 4-16 (b) e (c)). Os domínios de 90° permanecem presentes mesmo com a aplicação de $-60\ \text{V}$ (Figura 4-16 (e) e (f)), embora para cada valor de campo a estrutura deles seja modificada.

A formação de domínios com polarização orientada no plano pode ser indesejável num processo de chaveamento, uma vez que diminui a polarização remanescente do material. Em uma estimativa simples, se considerarmos a região de cor branca da Figura 4-16 (c) como domínios orientados na direção fora do plano e as regiões de cor cinza como domínios orientados totalmente no plano, verificamos que menos de 65 % da região na qual foi aplicado campo permaneceu com a polarização fora do plano. Por outro lado, a presença de paredes de 90° móveis pode trazer significantes aumentos nas propriedades piezoelétricas, como já observado em cerâmicas (55), filmes espessos (56) e micro-ilhas de filmes finos (53). Em nossos resultados, praticamente em todos os grãos investigados foram encontradas regiões com paredes de 90° surgidas naturalmente, e sempre após um processo de chaveamento foi observada a formação de novos domínios de 90° , de modo que essa característica da estrutura de domínios do PLT 21 pode vir a ter um papel importante em suas propriedades eletromecânicas. Outro aspecto importante de ressaltar, é que as paredes

de domínios podem apresentar suas próprias propriedades, diferentes das propriedades dos domínios. Desse modo uma grande densidade de paredes de domínios no material, pode afetar a funcionalidade do mesmo. Um exemplo claro é a da descoberta da condutividade em paredes de domínios do BiFeO_3 , sendo que algumas delas conduzem e outras não. Desse modo, a abundância de um tipo ou de outro de parede pode mudar significativamente as propriedades elétricas do material (conferir seção 2.2.5).

Figura 4-16 – (a) Topografia e (b) imagem de piezoresposta vertical PRZ para uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$, como preparada, exibindo domínios de 180° e 90° . Imagem de piezoresposta vertical PRZ da mesma região após aplicação de (c) 30 V, (d) -30 V, (e) -45 V e (f) -60 V na região demarcada em (b).



Fonte: elaborada pelo autor.

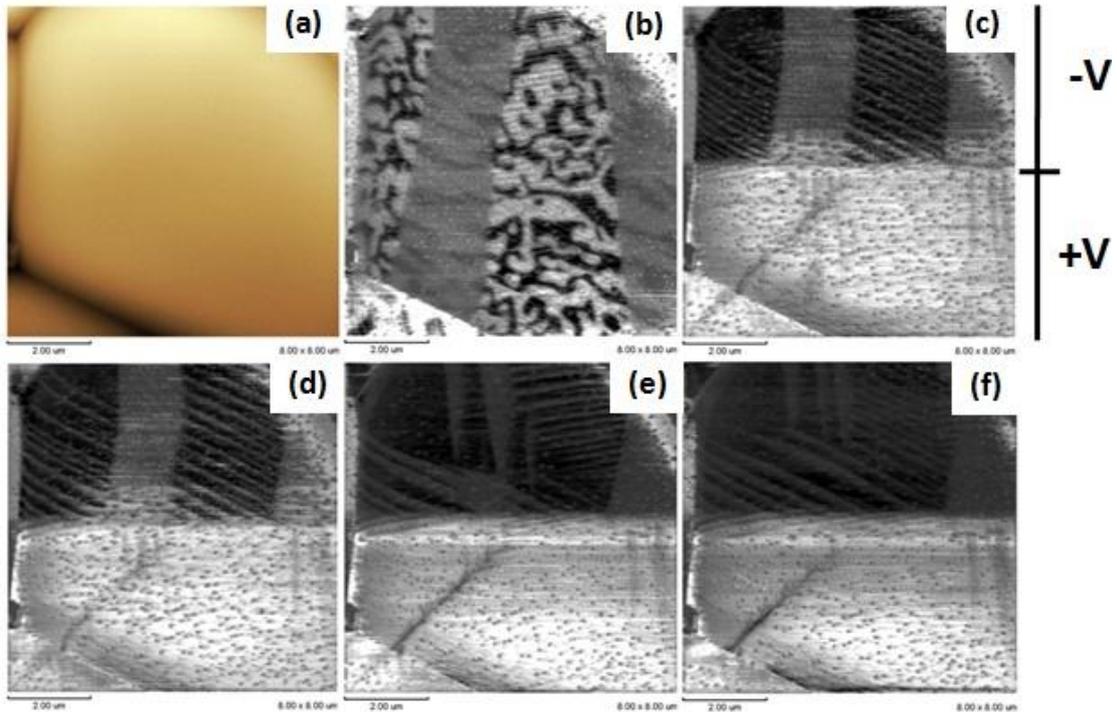
A Figura 4-17 (a) e (b) apresentam respectivamente as imagens de topografia e PFM vertical (PRZ) de uma região do PLT 21. É possível observar domínios ferroelétricos separados por paredes de 180° superpostos por domínios de 90° tanto em escala micrométrica (faixas largas) como em escala nanométrica (listras menores). As Figura 4-17 (c)-(f) apresentam as imagens de PFM vertical após a aplicação de ± 30 V, ± 40 V, ± 50 V e ± 60 V, respectivamente. Durante a varredura, partindo do topo da imagem, uma voltagem negativa foi aplicada, ao se chegar ao centro da varredura, a

voltagem foi invertida, e uma voltagem positiva foi aplicada até a parte inferior da amostra, conforme esquematizado na Figura 4-17 (c).

Diferente dos resultados apresentados na Figura 4-16, podemos observar na Figura 4-17 (c), que na região submetida à aplicação de voltagem de -30 V (superior), apenas as faixas com a polarização orientada mais próxima da direção Z (maior contraste) sofreram um completo chaveamento dos domínios ferroelétricos, enquanto as faixas com polarização orientada mais próxima da direção do plano (menor contraste) mantiveram sua orientação. Na Figura 4-17 (d), observa-se que após a aplicação de -40 V, ocorre um aumento lateral da região orientada na direção fora do plano. Após a aplicação de -50 V o que se observa é a nucleação de uma região central do domínio orientado no plano, reorientando-se na direção fora do plano. Por fim, após a aplicação de -60 V quase toda a região encontra-se chaveada. Este resultado observado encontra-se em total acordo com um modelo proposto por Ishibashi de reorientação da polarização de domínios de 90° (57). Neste modelo, materiais com alta anisotropia apresentam um campo coercitivo para domínios com polarização orientada no plano perpendicular a aplicação do campo elétrico (domínios tipo a), superior ao de domínios com polarização orientada paralela ao campo (domínios tipo c). Quando submetida a baixos campos, uma estrutura de domínios c/a/c, tem seus domínios c reorientados primeiro, com subsequente reorientação gradual dos domínios tipo a, a partir das paredes. Tal reorientação gradual é observada nas figuras (c) e (d). Quando submetida à aplicação de altos campos, a reorientação do domínio tipo a, e do tipo c podem ocorrer quase que simultaneamente, o que explica a nucleação de uma região central do domínio tipo a (Figura 4-17 (e)).

Contrastando com as regiões submetidas à aplicação de voltagem negativa, a Figura 4-17 (c) mostra que a partir de +30 V, toda a região sofreu um chaveamento completo dos domínios. Embora esse resultado não fosse esperado em nossas medidas, podemos supor que o mesmo pode estar relacionado com uma condição própria do grão, que facilita o chaveamento da polarização em uma direção em detrimento da outra. Este resultado não é observado, por exemplo, na Figura 4-16, na qual tanto uma direção de aplicação do campo como outra dão origem a estrutura de domínios com paredes de 90° .

Figura 4-17 – (a) Topografia e (b) imagem de piezoresposta vertical PRZ para uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$, como preparada. Imagem de piezoresposta vertical PRZ da mesma região após aplicação de (c) ± 30 V, (d) ± 40 V, (e) ± 50 V e (f) ± 60 V, conforme esquematizado na imagem (c).



Fonte: elaborada pelo autor.

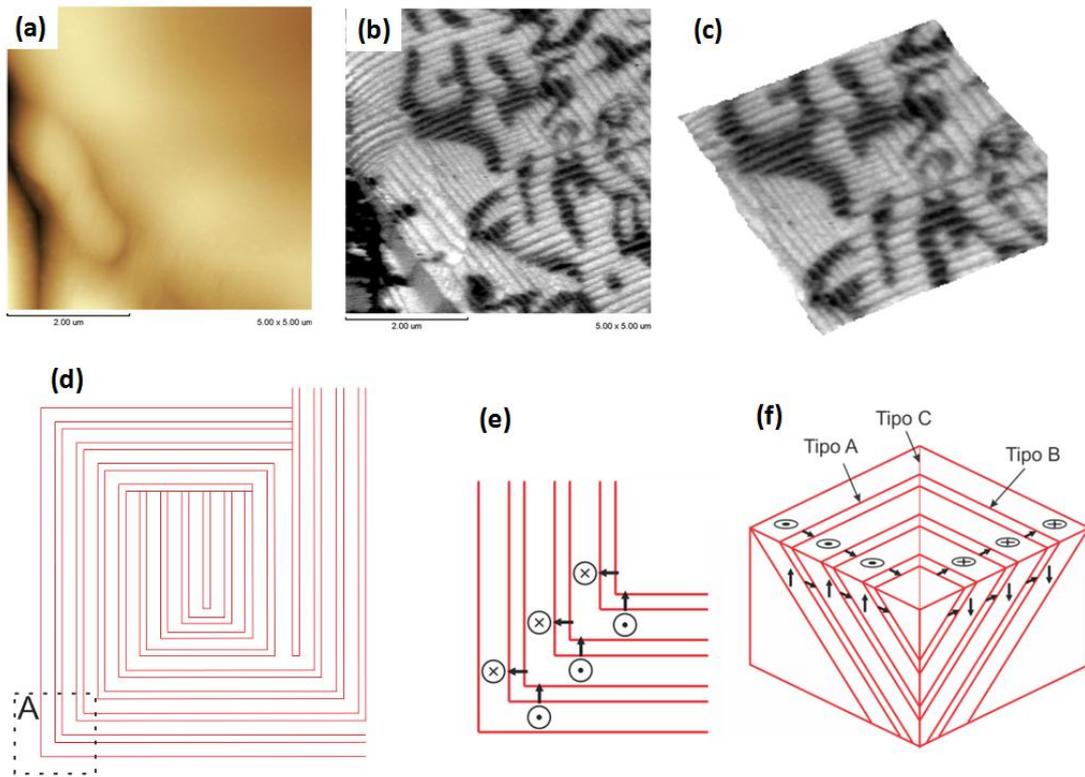
4.1.4 Observação de estrutura de quadrante em cerâmicas

As Figuras 4-18 (a) e (b) apresentam as imagens de topografia e de piezoresposta vertical (PRZ) de uma região do PLT 21 que indica a formação natural de uma complexa estrutura de domínios de 90° . A Figura 4-18 (c) destaca a região na qual uma análise das paredes de domínios foi realizada. Em (d), temos um esquema dessa região destacada, no qual as faixas mais largas são domínios com polarização fora do plano, as faixas mais finas são domínios com polarização no plano e as linhas vermelhas são as paredes de domínios. É possível observar pelas imagens (c) e (d), junções das paredes de domínios nos cantos da estrutura, como destacado na região tracejada em (d). Embora não tenha sido possível realizar as medidas de piezoresposta no plano PRX e PRY, a partir da análise das restrições das direções polarização nas proximidades das paredes de domínios, foi possível realizar a reconstrução da polarização e resolver a estrutura de domínios.

As Figuras 4-18 (e) e (f) esquematizam a provável estrutura de domínios da região A. Nesta, paredes de domínios de 90° separam regiões com polarização fora do

plano (direção Z do sistema de referência) e com polarização no plano XY. Estas são paredes do tipo A e B (conferir seção 2.2.3), que penetram no material formando um ângulo de 45° com a superfície. As paredes do tipo C podem separar tanto dois domínios com polarização contida no plano como dois domínios com polarização fora do plano. Em ambos os casos, este tipo de parede penetra na amostra formando um do material e de fato pôde ser observada em muitas outras regiões estudadas.

Figura 4-18 - Imagem de (a) topografia e (b) PFM fora do plano obtida em uma região da cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ na qual é observada uma estrutura de domínios de quadrante formadas por paredes de domínios de 90°. (d) esquema da organização das paredes de 90° e (e) e (f) mapa de polarização nos domínios da região A da imagem (d).



Fonte: elaborada pelo autor.

A configuração dada pelas junções dos domínios forma uma estrutura de quadrante. Estruturas similares foram observadas em nanodots de BaTiO_3 por Schiling et al. (20) (Figura 2-8 (a)). A hipótese do aparecimento de uma configuração de polarização de “flux-closure”, isto é, uma configuração em que cada vetor polarização se orienta com a cabeça na cauda do próximo formando um ciclo fechado, de modo a cancelar todas as cargas, foi levantada como uma das possíveis causas da formação da estrutura de quadrante. Embora considerada como pouco provável essa hipótese, algum

tempo depois estados de “flux-closure” foram observadas em nanodots de PZT por McGilly e Gregg (23). Em seu trabalho, considerando cada feixe de domínios de 90°, como um superdomínio com uma única polarização, dada pela soma vetorial da polarização de cada domínio, foi observado que a estrutura de quadrantes dava origem a um estado de “flux closure” (Figura 2-8 (b)).

Em nosso conhecimento, esta é a primeira vez que uma estrutura de quadrantes em cerâmicas ferroelétricas é reportada. As dimensões dessa estrutura são da ordem de alguns micrometros, e surgiram espontaneamente em um grão com aproximadamente 10 micrometros, ou seja, duas ordens de grandeza maior do que as nanoestruturas observadas por Schiling et al. e por McGilly e Gregg. Este resultado demonstra claramente que a dimensão reduzida não é o fator determinante na formação de estruturas de quadrante. Neste caso, a explicação mais provável é que as condições mecânicas exercidas pelos grãos adjacentes gerem uma condição cuja minimização da energia seja favorecida pela formação dessas estruturas. Embora em nosso resultado, a estrutura de domínios não apresente o fechamento da polarização característico de um estado de “flux closure”, o aparecimento de uma estrutura de quadrantes formada naturalmente pode ser um indício da possibilidade da existência natural desses estados de polarização também em cerâmicas.

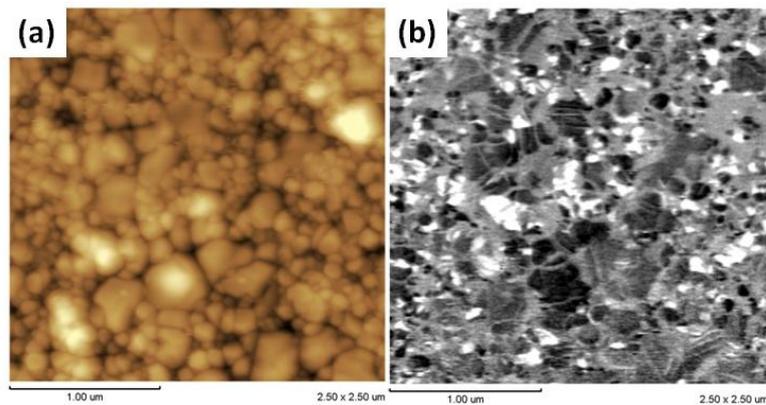
4.2 Resultados obtidos em filmes policristalinos de PbTiO_3 por microscopia de piezoresposta

4.2.1 Visualização de domínios ferroelétricos

A Figura 4-19 apresenta os resultados obtidos por PFM para um filme fino policristalino do PbTiO_3 . Pela topografia (Figura 4-19 (a)) verificamos uma distribuição de tamanho de grão heterogênea, com grãos entre 50 – 500 nm. Na imagem de piezoresposta vertical (Figura 4-19 (b)), foi possível inferir pelas diferentes piezorespostas de cada grão (vários tons entre branco e preto na imagem) que o filme não apresenta uma direção preferencial de polarização. Além disso, tanto grãos com uma única piezoresposta (única cor) em toda a sua extensão, indicando uma estrutura de monodomínio, bem como grãos contendo regiões com diferentes piezorespostas (diferentes cores), indicando uma estrutura de polidomínios puderam ser observados. A Figura 4-20 esquematiza alguns dos grãos com estruturas de monodomínio e polidomínios marcados nas imagens de topografia (Figura 4-20 (a) e (c)) com as letras

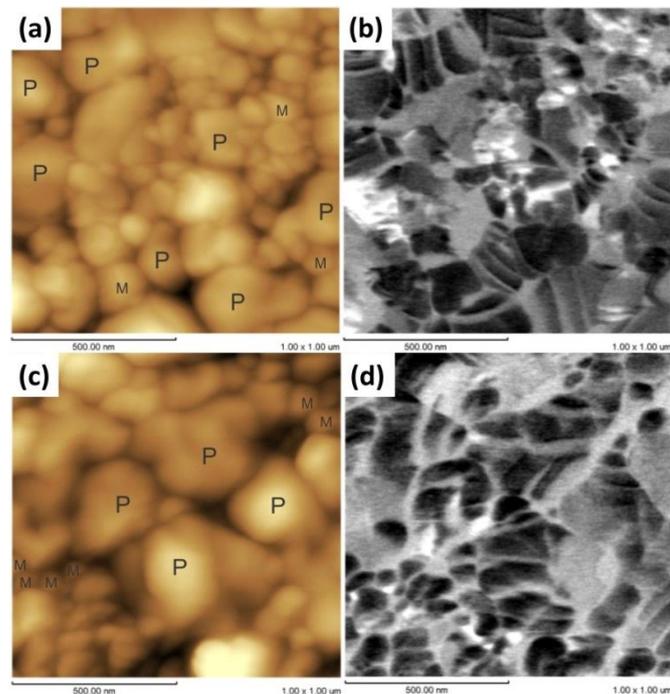
M e P respectivamente. Por essas imagens é possível perceber que os grãos que se encontram num estado de polidomínios, em geral são maiores do que os grãos em estado de monodomínio, isso se dá, porque com a redução do tamanho, a energia elástica contida no grão se torna menor do que a energia necessária para o estabelecimento de uma parede (12).

Figura 4-19 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta PRZ obtidas para um filme fino policristalino de PbTiO_3 .



Fonte: elaborada pelo autor.

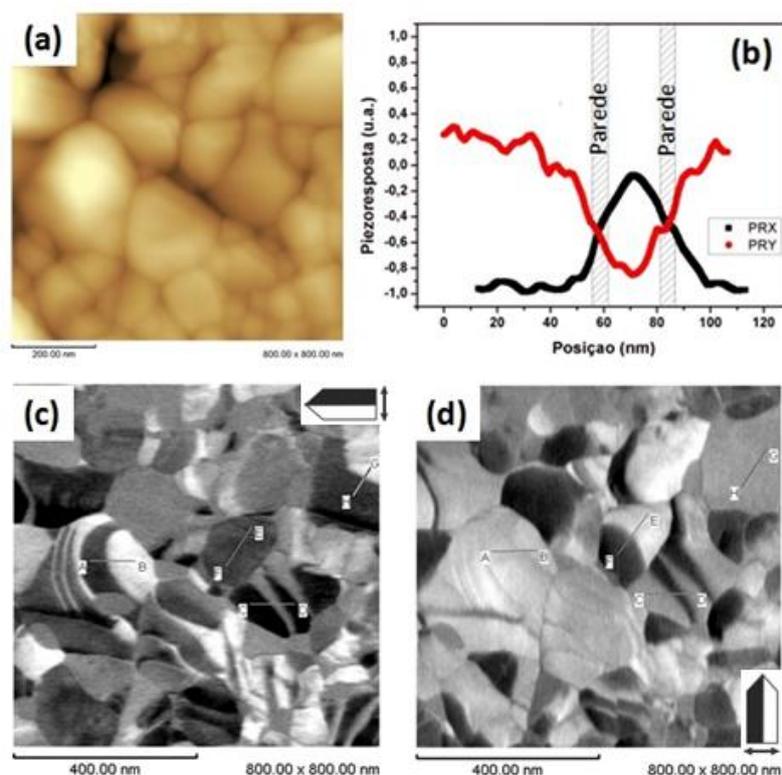
Figura 4-20 – Imagens de (a) e (c) topografia e (b) e (d) piezoresposta PRZ de duas regiões obtidas para um filme fino policristalino de PbTiO_3 .



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 4-21 apresenta um estudo do perfil de piezoresposta para o filme de PT. As duas imagens de piezoresposta fora do plano PRZ_0 e PRZ_{90} (não mostradas no trabalho) apresentaram-se distintas uma das outras, e reproduzindo as mesmas características das imagens de piezoresposta no plano, isto é, PRZ_0 reproduzindo a imagem de PRY e PRZ_{90} reproduzindo a imagem de PRX . Este comportamento indica que a resposta fora do plano foi dominada pelo efeito de “buckling”. Desse modo, a análise se limitou as direções de piezoresposta no plano XY . A Figura 4-21 (a), (c) e (d) apresentam respectivamente as imagens de topografia, e de piezoresposta PRX e PRY , sendo que nas duas imagens de em (c) e (d) algumas linhas estão tracejadas, nas quais um estudo do perfil de piezoresposta no plano foi realizado. Os resultados do perfil C-D são apresentados na Figura 4-21 (b). Os sinais de piezoresposta foram normalizados com relação aos máximos positivos e negativos obtidos em cada figura. Essa é uma aproximação comumente utilizada (39) em que pela grande quantidade de grãos presentes na imagem, espera-se que alguns deles estejam com a polarização orientada próxima dos eixos X e Y do sistema referencial do laboratório, os quais correspondem à maior piezoresposta. Podemos observar pelo perfil, que PRX passa de um máximo negativo, para um zero e por fim novamente para um máximo negativo, enquanto PRY passa de um zero, para um máximo negativo e novamente para um zero. Por essa configuração, mesmo sem a componente Z de piezoresposta, podemos verificar que o domínio central na linha C-D, está orientado 90° em relação aos domínios exteriores, ou seja, as duas paredes pela qual a linha C-D passa, são paredes de 90° . Da mesma forma, em todos os grãos em que as linhas foram tracejadas, estruturas de domínios de 90° foram observadas.

Figura 4-21 – Imagem de topografia obtida para um filme fino policristalino de PbTiO_3 . (b) Perfil de piezoresposta da linha C-D apresentadas nas imagens de (c) PRX e (d) PRY obtidas na região apresentada em (a).



Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.2 Reorientação de domínios e piezohisterese

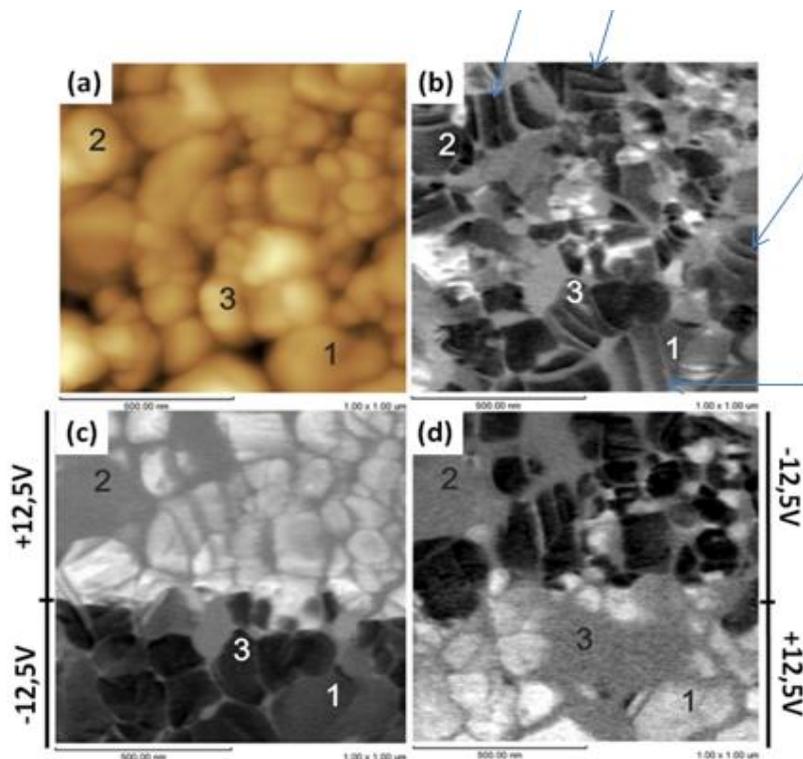
O estudo de chaveamento realizado nos filmes finos de PT é apresentado na Figura 4-22. Inicialmente as imagens de topografia (Figura 4-22 (a)) e piezoresposta vertical (PRZ) para a amostra como preparada foram obtidas (Figura 4-22 (b)). Em (b) setas indicam faixas com diferentes piezorespostas contidas em alguns grãos, indicando uma estrutura de polidomínios.

Após a obtenção da imagem de PRZ indicada em (b), uma diferença de potencial de $\pm 12,5$ V foi aplicada durante a varredura, conforme esquematizado na Figura 4-22 (c), a qual mostra a imagem de PRZ realizada imediatamente após a aplicação do campo. Da mesma forma, após a obtenção da imagem de PRZ indicada em (c), uma diferença de potencial de $\pm 12,5$ V foi aplicado durante uma nova varredura conforme esquematizado na Figura 4-22 (d), a qual mostra imagem de PRZ realizada logo em seguida à aplicação do campo.

Três grãos foram destacados nas imagens. Acompanhando a evolução do grão 1, podemos ver que as faixas que indicam uma estrutura de polidomínios (Figura 4-22

(b)) desaparecem com a aplicação de -12,5 V, dando lugar a uma única piezoresposta em todo o grão (Figura 4-22 (c)). Após a aplicação de +12,5 V, verificamos a inversão do sinal de piezoresposta (Figura 4-22 (d)), indicando o chaveamento do domínio contido neste grão. Da mesma forma que o grão 1, podemos observar que a maior parte dos grãos passou de uma estrutura de polidomínios para uma estrutura de monodomínios com a aplicação de campo. Este resultado contrasta com o comportamento apresentado na cerâmica de PLT, na qual após a aplicação de campo, as paredes de 90° permaneciam (Figura 4-17), ou até mesmo quando ocorria a reorientação da polarização, novas paredes de domínio de 90°, surgiam no material (Figura 4-16). Outro aspecto observado foi o desaparecimento da piezoresposta vertical em alguns grãos, após a aplicação da diferença de potencial, como por exemplo, observado nos grãos 2 e 3. Esse resultado pode estar relacionado a um forte acoplamento entre grãos adjacentes, de modo que um grão pode “enxergar” a polarização dos grãos vizinhos, e mudar sua configuração de domínios como forma de minimizar a energia eletromecânica do conjunto.

Figura 4-22 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta PRZ de um filme fino policristalino de PbTiO_3 . (c) e (d) Imagens de piezoresposta PRZ da mesma região, após aplicação de $\pm 12\text{V}$.

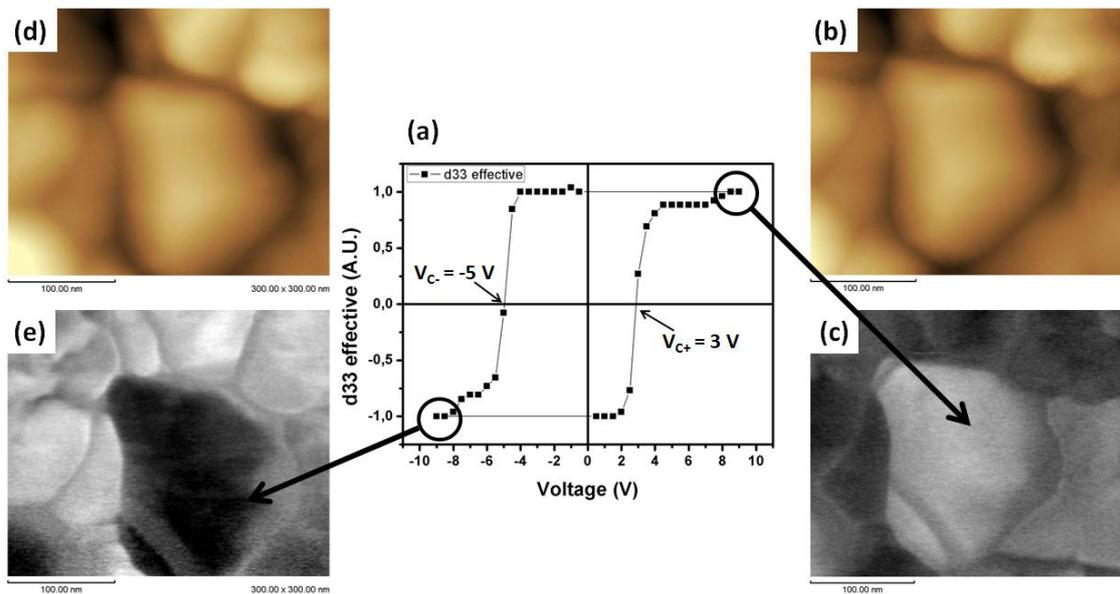


Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 4-23 (a) apresenta uma piezohisterese obtida no grão apresentado em (b) e (d) no filme de PT. A piezohisterese foi realizada, aplicando pulsos de voltagem D.C. de aproximadamente 4 s, e medindo a piezoresposta vertical, com a voltagem desligada. Os pulsos foram aplicados com o passo de 0,5 V e o tempo para a realização da medida não foi controlado, mas foi de poucos segundos. A obtenção dos coeficientes piezoelétricos absolutos exige um série de critérios (ver seção 2.4.2.1) e não pode ser realizada neste trabalho.

Um fato interessante, que pode ser observado pela piezohisterese, é a existência de uma assimetria dos campos coercitivos. Na figura a inversão da direção da polarização é dada em aproximadamente -5 V no ramo negativo e em aproximadamente +3 V no ramo positivo. Essas diferenças podem estar associadas a um campo interno de despolarização existente no material, independente da direção de polarização, que pode ser gerado pela ausência de um eletrodo superior (58), ou até mesmo pelas tensões mecânicas existentes no material (59, 60). Essa assimetria foi encontrada em piezohistereses realizadas em outros grãos.

Figura 4-23 – (a) Piezohisterese obtida em um grão de um filme fino policristalino de PbTiO_3 , mostrado nas imagens de topografia em (b) e (d). Imagens de piezoresposta PRZ do mesmo grão, após a aplicação do (c) máximo de voltagem positivo e (e) máximo de voltagem negativo.



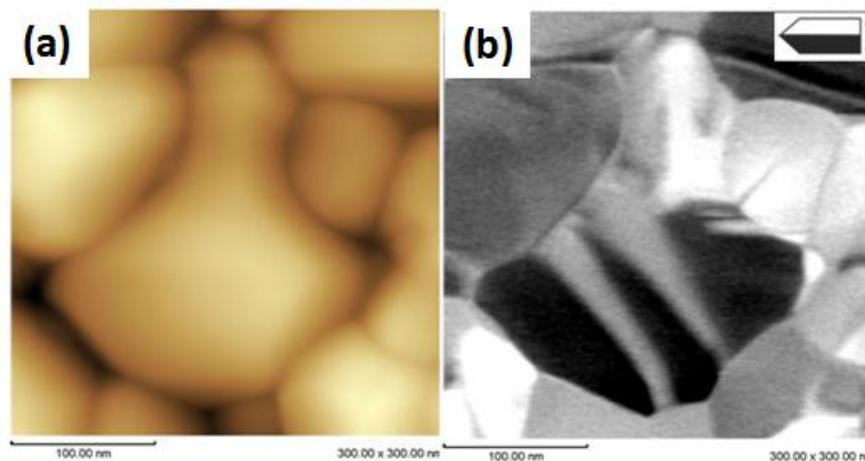
Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.3 Medidas de condutividade elétrica em paredes de domínio

Conforme discutido na seção 2.2.5, paredes de domínios podem apresentar propriedades diferentes das apresentadas pelos domínios. De acordo com os resultados de simulação por Meyer e Vanderbilt a mudança da polarização através de uma parede 90° no PbTiO_3 seria dada por uma rotação (29). A rotação da polarização através de paredes de domínios tem sido entendida como um dos possíveis mecanismos responsáveis pela condutividade em paredes de domínios ferroelétricos, uma vez que esta pode gerar uma descontinuidade na parede, que daria origem a cargas superficiais na parede. Até a presente data, porém, nenhuma medida foi realizada em filmes finos de PbTiO_3 que comprovassem esse fenômeno.

A Figura 4-24 (a) e (b) apresenta respectivamente a topografia e a imagem de piezoresposta PRX de um grão com paredes de domínios de 90° no qual foram realizadas medidas de c-AFM. Em nossas medidas, voltagens de 1,5 – 8 V foram aplicadas, porém, nenhum sinal discernível de corrente pode ser observado tanto nos domínios como nas paredes de domínios. Este resultado, porém, possivelmente está primeiramente relacionado ao fato do filme não ser monolítico, ou seja, existir entre a superfície do material e o substrato com eletrodo, mais de um grão. Desse modo, mesmo que a parede seja condutiva, o fato de ela não terminar no eletrodo inferior, e sim em outro grão, impede que haja um caminho livre para a passagem de corrente.

Figura 4-24 – Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta no plano PRX obtidas para um filme fino policristalino de PbTiO_3 , na região onde foi realizada a medida c-AFM.



Fonte: elaborada pelo autor.

4.3 Síntese e caracterização de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$

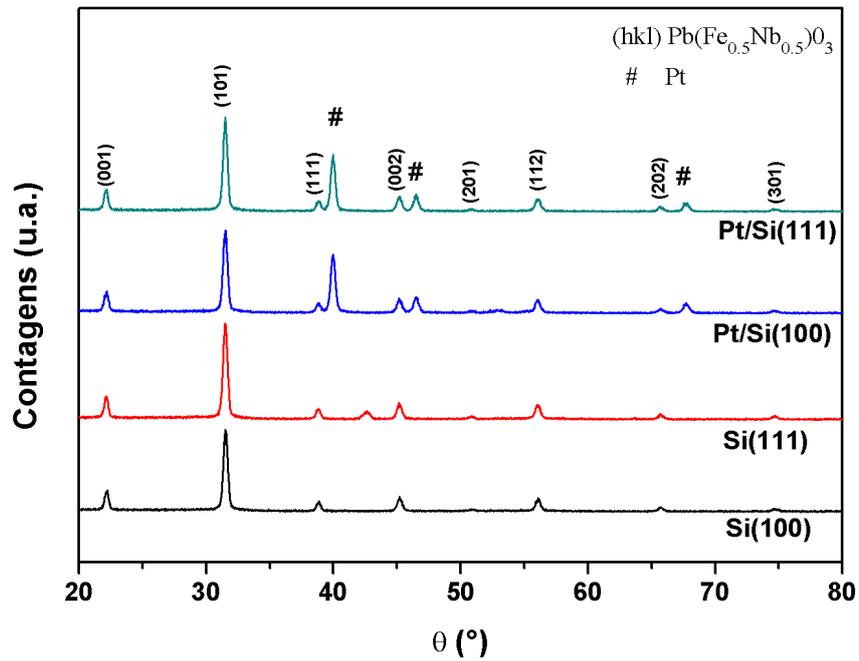
A necessidade de uma amostra monolítica (com apenas um grão na espessura) para a investigação de propriedades de paredes de domínio foi uma das motivações para a produção de filmes finos de PFN por Sputtering em rádio frequência (R.F. Sputtering). Como será exibida nesta seção, a técnica de R.F Sputtering permite a deposição de filmes de poucos nanômetros de espessura, até maiores de um micrometro, com excelente homogeneidade. Neste trabalho, o material escolhido foi o $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, um multiferróico, ferroelétrico a temperatura ambiente, que o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos (GCFerr - UFSCar) já conta com alguma experiência de síntese e propriedades em cerâmicas (61). Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos em filmes finos de niobato de ferro e chumbo, depositados por sputtering em radio frequência em substratos de Si (111), Si (100) com e sem eletrodos de Pt.

4.3.1 Caracterização estrutural

A Figura 4-25 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os filmes depositados por 30 minutos sobre substratos de Si (111) e Si (100), e sobre Pt/Si(100) e Pt/Si(111) cristalizados a 500 °C por 5 h em atmosfera ambiente. Podemos observar a formação da fase perovskita de PFN sem a formação de fases secundárias. Um único pico de fase espúria foi observado na amostra depositada em Si(111), a qual não pôde ser identificada. Pelos difratogramas, não foi possível distinguir a fase cristalográfica dos filmes obtidos.

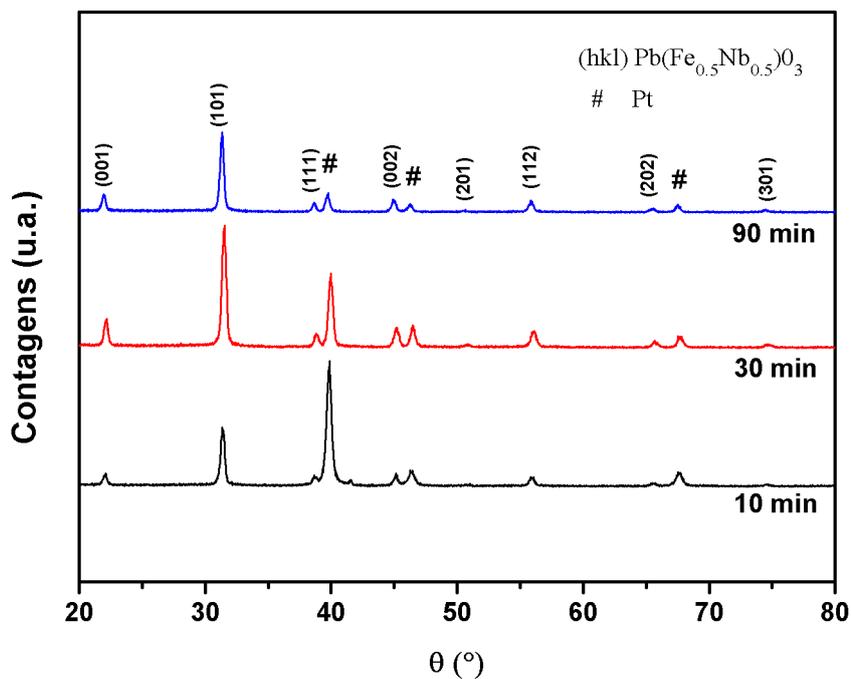
A Figura 4-26 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os diferentes tempos de deposição dos filmes finos depositados sobre substratos de Pt/Si e cristalizados todos nas mesmas condições (a 500 °C por 5 h em atmosfera ambiente). A fase perovskita de PFN também foi obtida para todos os tempos de deposição e nenhuma mudança estrutural pode ser observada em relação à espessura.

Figura 4-25 - Difratomogramas de raios-X obtidos para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados por 30 min sobre substratos de silício e cristalizados em atmosfera livre a 500°C por 300 min. De cima para baixo, filmes depositados em: Pt/Si(111), Pt/Si(100), Si(111) e Si(100)



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4-26 - Difratomogramas de raios-X obtidos para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados por sobre substratos de silício com eletrodo inferior de platina e cristalizados em atmosfera livre a 500°C por 300 min. De cima para baixo, filmes depositados por 90, 30 e 10 minutos.

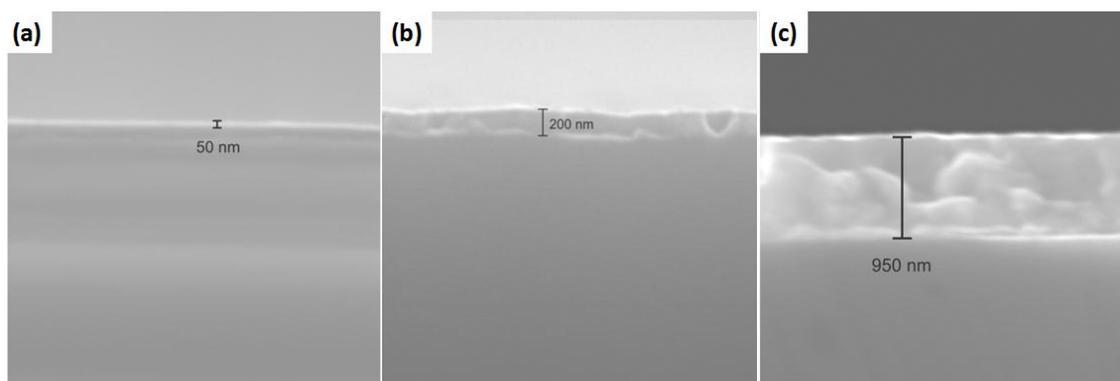


Fonte: elaborada pelo autor.

4.3.2 Determinação da espessura e caracterização microestrutural

As Figura 4-27 (a), (b) e (c) apresentam as imagens de seção transversal obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os filmes depositados por 10, 30 e 90 min respectivamente. Os substratos com os filmes depositados, após a cristalização, foram quebrados ao meio, e as imagens obtidas na seção transversal dos filmes. A espessura foi determinada diretamente a partir das imagens. Os valores medidos foram aproximadamente 50 nm para o filme depositado por 10 min, 200 nm para o filme depositado por 30 min e 950 nm para o filme depositado por 90 min. No filme mais espesso (Figura 4-28 (c)) é possível observar a existência de mais de um grão na espessura do filme.

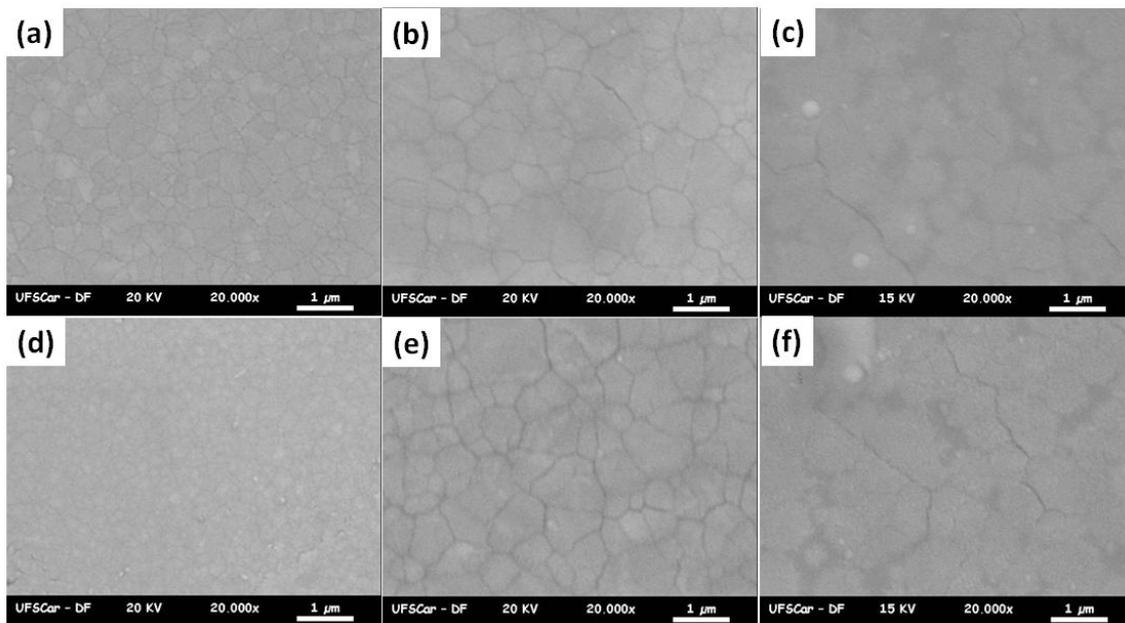
Figura 4-27 – Micrografia de seção transversal dos filmes de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados sobre substratos de silício por (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min e cristalizados em atmosfera livre a 500°C por 300 min.



Fonte: elaborada pelo autor.

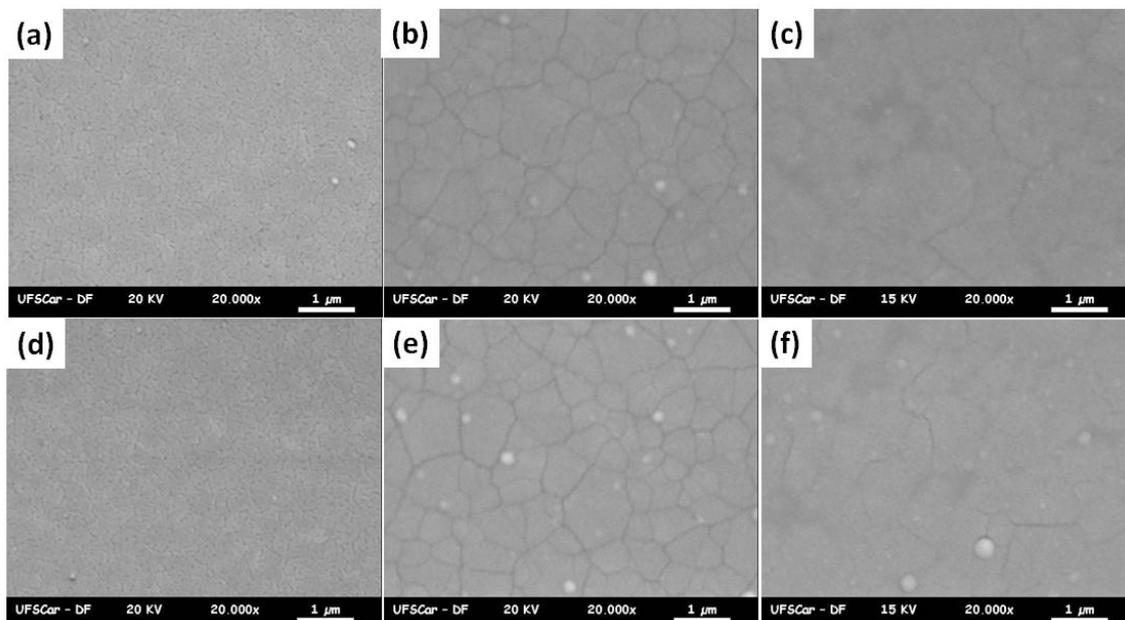
A Figura 4-28 apresenta as imagens de microestrutura para os filmes depositados por 10, 30 e 90 min sobre substrato de silício com orientação (100) e (111). Os filmes obtidos apresentaram uma excelente homogeneidade, com superfícies bem lisas e sem poros. Os filmes depositados sobre substratos de Si com eletrodo de Pt (Figura 4-29) apresentaram características morfológicas muito próximas das observadas nos filmes depositados em Si.

Figura 4-28- Micrografias obtidas para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados sobre substratos de Si (111) por (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min e substratos de Si (100) por (d) 10 min, (e) 30 min e (f) 90 min e cristalizados em 500°C por 300 min.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4-29 - Micrografias obtidas para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados sobre substratos de Pt/Si (111) por (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min e substratos de Pt/Si (100) por (d) 10 min, (e) 30 min e (f) 90 min e cristalizados em 500°C por 300 min.

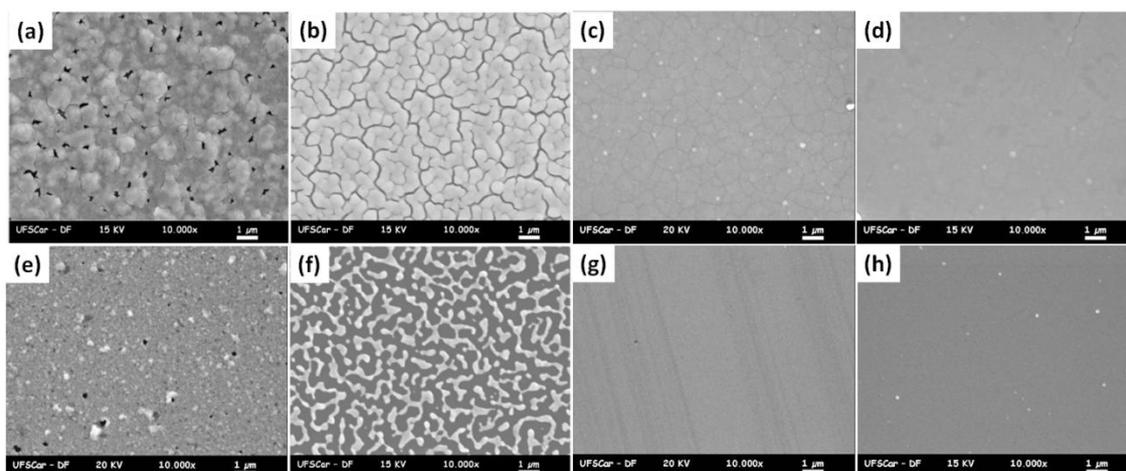


Fonte: elaborada pelo autor.

Um fator chave observado para as boas propriedades microestruturais dos filmes foi a qualidade da deposição do eletrodo inferior de Pt. A Figura 4-30 apresenta

as micrografias dos filmes de PFN depositados sobre Pt/Si em duas condições de preparação da platina. Podemos notar, como a microestrutura dos filmes é criticamente influenciada pela platina. Em (a) e (b) o PFN depositado sobre uma camada de Pt de baixa qualidade (Figura 4-30 (e) e (f)) apresentou contornos de grão acentuados, trincas e buracos. Já em (c) e (d), os filmes depositados sobre uma camada de Pt de alta qualidade (Figura 4-30 (g) e (h)), apresentaram uma rugosidade muito mais baixa, e sem poros. Embora as propriedades estruturais tenham se mantido as mesmas para filmes depositados em Pt com alta e baixa qualidade, as propriedades elétricas se mostraram completamente dependentes da qualidade da Pt. Os filmes com baixa qualidade na deposição apresentaram alta condutividade elétrica, e pouca, ou nenhuma piezoresposta. Já os filmes com boa qualidade apresentaram-se mais resistivos. Como veremos na seção 4.3.4, boas histereses puderam ser obtidas para esses filmes, bem como uma melhora na piezoresposta.

Figura 4-30 - Micrografias obtidas para os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositados sobre substratos de Pt/Si (100) por (a) 30 min e (b) 90 min em Pt com deposição de baixa qualidade e por (c) 30 min e (d) 90 min em Pt com deposição de alta qualidade. (e), (f), (g) e (h) correspondem as micrografias do próprio eletrodo de Pt sobre o qual foram depositados respectivamente os filmes exibidos em (a), (b), (c) e (d).

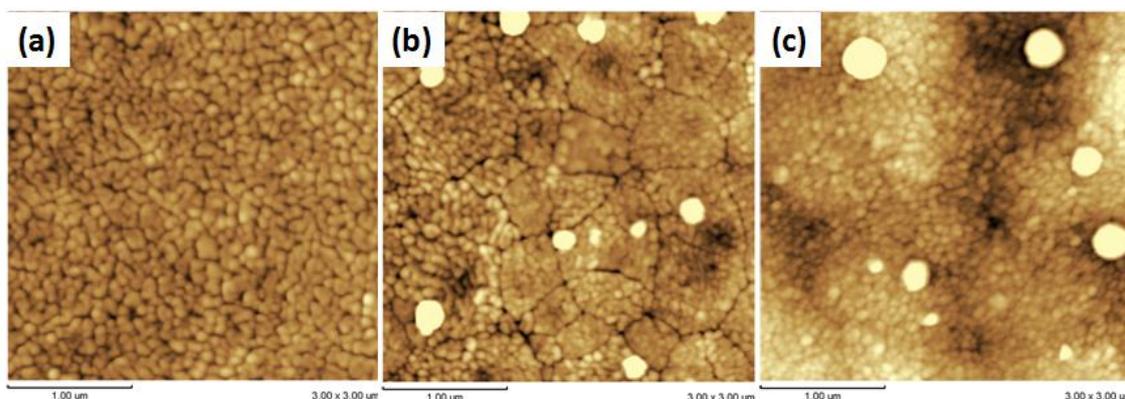


Fonte: elaborada pelo autor.

Comparando as imagens da superfície dos filmes (Figura 4-28 e Figura 4-29) com as imagens da espessura dos filmes (Figura 4-27), observa-se que os grãos aparentemente visualizados pelas micrografias de superfície apresentam um tamanho de muito maior do que a espessura. Na Figura 4-28 (b), por exemplo, alguns dos grãos observados apresentam tamanho maior que $1\ \mu\text{m}$, sendo que o filme tem uma espessura de apenas $200\ \text{nm}$. Medidas de microscopia de força atômica com uma resolução maior

do que as medidas de MEV foram realizadas nas superfícies dos filmes finos depositados nos vários tempos de deposição. As Figura 4-31 (a), (b) e (c) apresentam as imagens de topografia para os filmes depositados por 10, 30 e 90 min, respectivamente. É possível observar, com clareza que os grãos visualizados nas imagens de MEV são na verdade aglomerados de grãos com tamanho médio de 50 nm. Mesmo na amostra depositada por 90 min (0,95 μm de espessura) observa-se grãos com tamanho nanométricos.

Figura 4-31 - Imagens de topografia obtidas por microscopia de piezoresposta para os filmes de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ com tempo de deposição de: (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min sobre substrato de silício com eletrodo de Pt e cristalizados a 500°C por 5h.

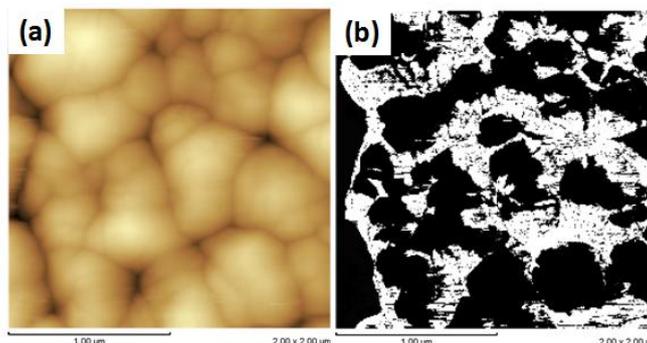


Fonte: elaborada pelo autor.

4.3.3 Caracterização elétrica local e caracterização ferroelétrica em filmes finos de PFN.

A Figura 4-32 mostra as imagens de topografia e c-AFM para um filme de PFN depositado sobre um eletrodo de Pt de baixa qualidade. Podemos observar que os grãos apresentam uma alta rugosidade, e que o contorno de grão é condutivo. Por outro lado, os filmes de PFN depositados sobre um eletrodo de Pt de melhor qualidade não apresentaram condutividade no contorno. Mesmo os filmes com 50 nm, no qual se esperaria uma facilidade maior da passagem de corrente, se mostraram localmente resistivos tanto no grão como no contorno.

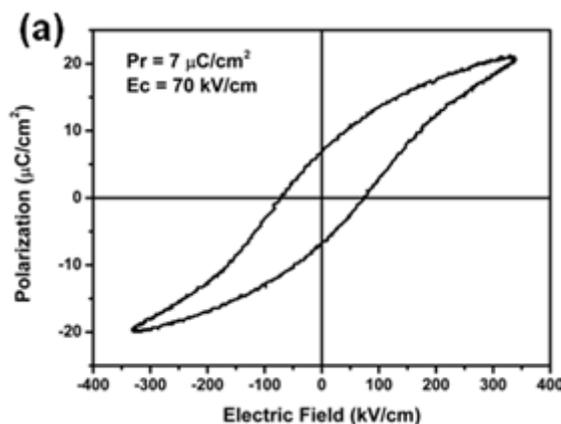
Figura 4-32 – Imagens de (a) topografia e (b) corrente elétrica em um filme fino de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositado sobre Pt de baixa qualidade. Em (b), branco significa um valor de corrente positivo passando entre a microhaste e o eletrodo e preto zero de corrente.



Fonte: elaborada pelo autor.

De fato, a dificuldade na produção de filmes de PFN com boas propriedades elétricas é muito reportada. Sedlar et al. obtiveram em filmes depositados por sol-gel, valores de constante dielétrica variando de 400 a 1200 dependendo da temperatura de cristalização (62). Yan et al. observaram em filmes sintetizados por deposição por laser pulsado, variações de até cinco ordens de grandeza nos valores de resistividade com diferença de temperatura de cristalização de apenas 20 K (63). Em nossos trabalho, filmes com boa qualidade elétrica puderam ser produzidos. A Figura 4-33 (a) apresenta uma histerese obtida para o filme de PFN depositado por 90 min. Os valores de polarização remanescente e campo coercitivo obtidos são $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $70 \text{ kV}/\text{cm}$ respectivamente. O valor de P_r obtido é essencialmente igual aos maiores valores apresentados na literatura (64). O campo coercitivo por sua vez, algumas vezes maior.

Figura 4-33 – Histerese ferroelétrica obtida em um filme fino de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ depositado sobre Pt/Si(111)

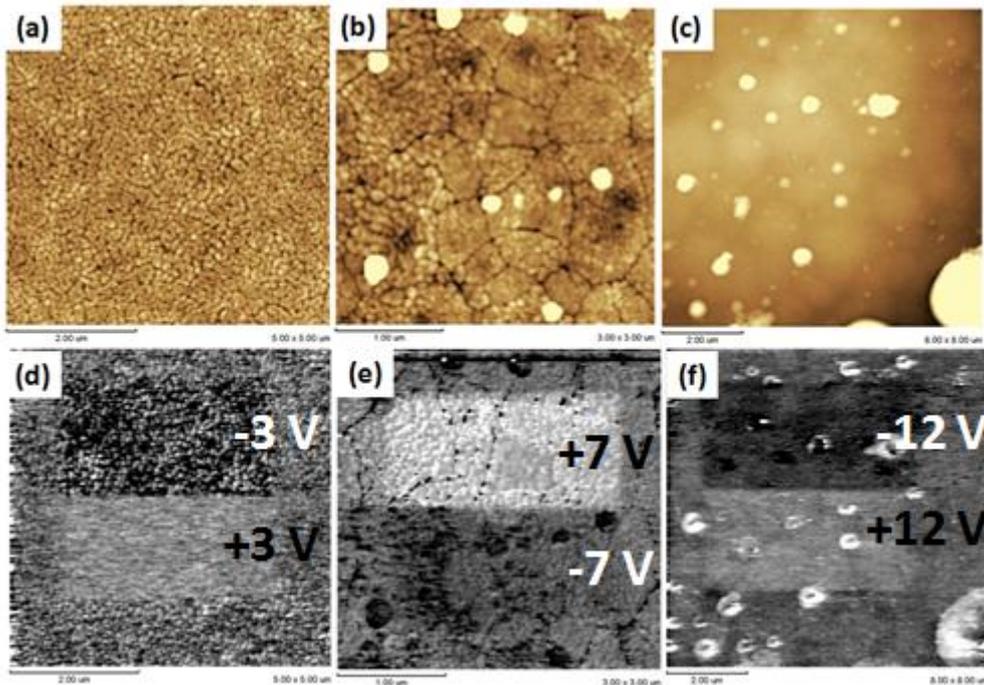


Fonte: elaborada pelo autor.

4.3.4 Reorientação de domínios ferroelétricos por microscopia de piezoresposta

Os filmes de PFN com diferentes espessuras foram submetidos a um teste de chaveamento local por PFM. Pela Figura 4-34 é possível verificar o chaveamento dos três filmes. Como podemos observar, porém, esse chaveamento não é completo. É possível, por exemplo, observar vários grãos brancos na região escura em que foram aplicados -3 V na Figura 4-34 (d). O filme com maior espessura aparentemente é o que apresenta melhor chaveamento (Figura 4-34 (f)), o que pode estar relacionado a uma maior quantidade de grãos na espessura. Uma vez que a medida e PFM é uma composição da piezoresposta de grãos em certa profundidade da amostra, mais grãos podem ter chaveado com a aplicação do campo. Além disso, devido à espessura desse filme foi possível aplicar uma voltagem maior, o que também induziria um chaveamento de mais grãos. Por outro lado, os grãos no filme mais fino podem sofrer ainda muita influência do substrato, de modo que alguns grãos tenham uma condição de aprisionamento da polarização.

Figura 4-34 – Acima, imagens de topografia e abaixo de piezoresposta fora do plano (PRZ), após aplicação de voltagem na amostra, conforme indicado nas imagens de PRZ, para filmes de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ com tempo de deposição de: (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 90 min sobre substrato de silício com eletrodo de Pt e cristalizados a 500°C por 5h.



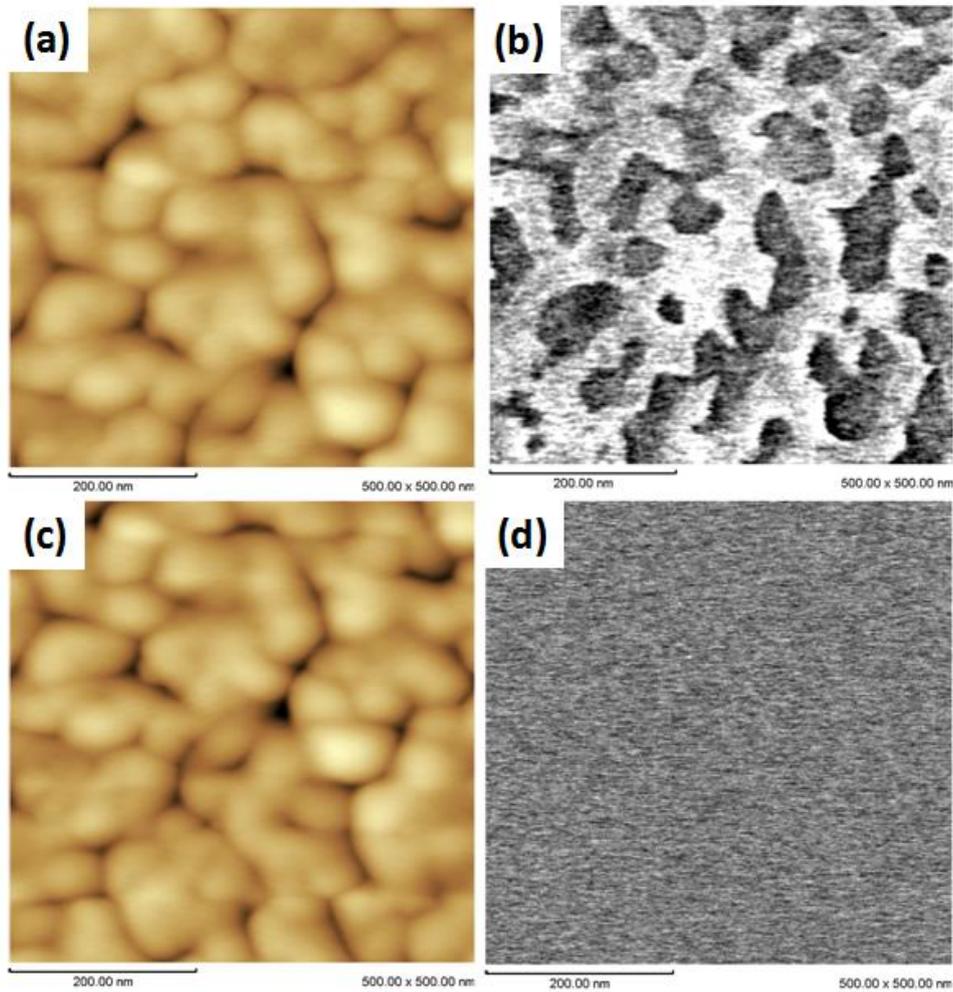
Fonte: elaborada pelo autor.

4.3.5 Visualização da estrutura de domínios ferroelétricos

Por fim, a estrutura de domínios do PFN foi investigada. Esse procedimento se deu por fazer imagens de piezoresposta fora do plano e no plano de regiões em que não se havia aplicado voltagem (regiões virgens). A Figura 4-35 apresenta as medidas de piezoresposta fora do plano (PRZ), do filme de 50 nm, feitas em frequência próxima da ressonância (Figura 4-35 (a) e (b)) e em frequência bem abaixo da ressonância (Figura 4-35 (c) e (d)) (conferir seção 3.4.4). Podemos observar nas medidas feitas na ressonância (a) e (b), regiões claras nos contornos de grão e regiões escuras no centro do grão. Essa imagem claramente apresenta uma influência muito grande da topografia. De fato, medindo o sinal de piezoresposta em função da frequência, é observada uma inversão de fase ao se passar pelo pico de ressonância (49). O efeito da topografia nessas imagens pode estar mudando a ressonância de contato ao se passar do centro do grão para o contorno, de modo no centro do grão a frequência de operação se encontra abaixo da ressonância, e no contorno do grão se encontra acima da ressonância. As medidas feitas bem abaixo da ressonância, não sofrem quase nenhuma influência da topografia. Porém, como podemos observar nas Figura 4-35 (c) e (d), a resposta piezoelétrica obtida nesse caso se encontra dentro do ruído.

Uma vez que a estrutura de domínios original não pode ser visualizada, medidas de PFM com uma resolução maior foram realizadas nas regiões chaveadas. A Figura 4-36 apresenta as imagens de topografia e piezoresposta fora do plano (PRZ) do filme de PFN com 50 nm, após o chaveamento ferroelétrico esquematizado nos retângulos verdes na Figura 4-36 (a). Após o processo de polarização, a região ficou sendo varrida, com a ponteira e o eletrodo inferior em curto circuito por várias horas, antes das medidas de PFM serem realizadas, de modo a retirar toda a contribuição eletrostática nas medidas de piezoresposta. Os quadrados tracejados correspondem à ampliação realizada na próxima imagem. Podemos perceber que da mesma forma que na Figura 4-35 (b), ao ampliar a ampliação, o efeito de topografia passa a ter um efeito dominante na imagem de piezoresposta. Ainda assim, alguns grãos chaveados puderam ser identificados, e são indicados por setas na Figura 4-36 (f).

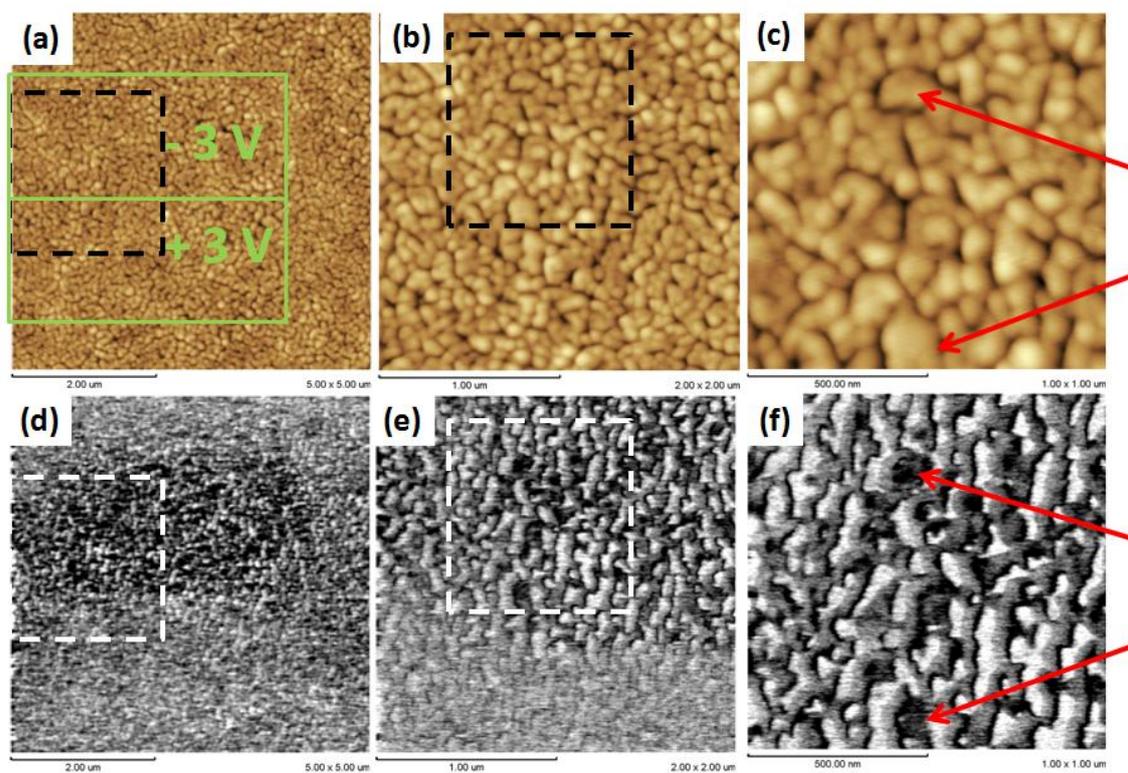
Figura 4-35 – Imagens de (a) topografia (b) piezoresposta fora do plano (PRZ) da estrutura de domínios do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ com 50 nm de espessura, com frequência próxima da ressonância e (c) e (d) com frequência bem abaixo da ressonância.



Fonte: elaborada pelo autor.

Infelizmente, embora filmes monolíticos, com boas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas tenham sido produzidos, a estrutura de domínios para esse material não pode ser resolvida e, portanto propriedades de paredes de domínios, como a condutividade, não puderam ser investigadas. Por esses resultados, verificamos a necessidade da implementação de um sistema de correção do efeito da topografia no sinal de piezoresposta, e propomos para o futuro a implementação da modificação “Dual AC Resonant Tracking” (DART) (49), em nossas técnicas de microscopia de piezoresposta.

Figura 4-36 – Imagens de (a), (b) e (c) topografia e (d), (e), (f) respectivas imagens de piezoresposta (PRZ) de uma região do filme fino de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ com 50 nm de espessura, após um processo de chaveamento indicado em (a).



Fonte: elaborada pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho um protocolo detalhado de medidas e análise para reconstrução tridimensional da polarização de domínios ferroelétricos, incluindo de materiais policristalinos, foi desenvolvido. Este protocolo consistiu na obtenção das três componentes de piezoresposta (PRX, PRY e PRZ) e análise com base nas restrições de simetria do sistema cristalino. Neste protocolo foram levados em conta os elementos que podem facilitar a visualização da polarização (como a direção da polarização em paredes de 180° de domínios orientados no plano), bem como elementos que podem levar a uma interpretação equivocada das imagens de piezoresposta (por exemplo, o efeito de “buckling”). Com este protocolo, a estrutura de domínios de uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (PLT 21) e de um filme fino de PbTiO_3 (PT) foram resolvidas, e suas propriedades ferroelétricas puderam ser investigadas.

A estrutura de domínios do PLT 21 consiste basicamente em três tipos de domínios: domínios separados por paredes de 180° e domínios separados por paredes de 90° em escala micrométrica e em escala nanométrica. O tamanho médio dos domínios foi estimado como sendo em torno de 246 nm para domínios de 180°, 75 nm para os domínios de 90° menores e 826 nm para os domínios de 90° maiores. A largura relativa das paredes de domínios de 90° também foi estimada em torno de 15,5 nm. Nossas investigações também levaram a observação de domínios ferroelétricos que transpõem o contorno de grão e a formação de estrutura de domínios de quadrante, o que acreditamos ser a primeira vez reportada na literatura.

As propriedades ferroelétricas das cerâmicas de PLT 21 foram investigadas por um estudo de reorientação dos domínios a partir da aplicação de um campo elétrico local. Os resultados mostram um forte acoplamento eletromecânico na amostra, com o aparecimento de novas estruturas de domínios de 90° como forma de compensar as deformações locais geradas pelo processo de polarização.

A estrutura de domínios do filme de PT revelou a formação de grãos com estrutura de monodomínio e grãos com estruturas de polidomínios, sendo observada uma relação da estrutura de domínios com o tamanho dos grãos. Medidas de chaveamento local do filme fino de PT, mostraram que após a aplicação do campo elétrico, a maior parte dos grãos se tornaram monodomínios, o que contrasta com os resultados obtidos para a cerâmica de PLT 21. A análise de piezohisterese local para

alguns grãos mostrou um comportamento assimétrico da piezohisterese, indicando um campo elétrico interno no material que facilita a polarização em uma direção.

As paredes de domínio observadas nos grãos são em sua maioria paredes de 90°. A condutividade dessas paredes foi investigada utilizando microscopia de força atômica condutiva. Nenhum valor de corrente foi observado tanto nos domínios como nas paredes. Este resultado, porém, foi atribuído ao fato de existirem entre a superfície do material e o eletrodo inferior mais de um grão, ou seja, mesmo que a parede de domínio seja condutiva, a corrente não encontraria um caminho livre para passar da ponteira condutiva até o eletrodo inferior.

Por fim, com o intuito de obter materiais com melhores condições para o estudo em propriedades de paredes de domínios, filmes finos de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ foram produzidos por sputtering em rádio frequência. Os filmes obtidos apresentaram excelentes propriedades estruturais e microestruturais. Histereses ferroelétricas apresentaram valores de polarização remanescente de $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo de 70 kV/cm, que são maiores que a maioria dos resultados apresentados na literatura para filmes de PFN. Embora o estudo de chaveamento local por PFM tenha demonstrado a reorientação dos domínios ferroelétricos com a aplicação de campo, a estrutura de domínios não pode ser resolvida, devido a uma grande influencia da topografia nas imagens de piezoresposta, o que impossibilitou a investigação das propriedades de paredes de domínios nesse material.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a melhora significativa do sinal de piezoresposta das medidas feitas na ressonância, com a contrapartida de uma influência acentuada da topografia nas sinal de PFM (seção 3.4.4), propomos a implementação da modificação DART (Dual AC Resonant Tracking) para o PFM, que corrige a frequência de ressonância em cada ponto da medida, reduzindo a influência da topografia. Em alguns de nossos resultados, a influência da topografia foi tão grande, que chegou a inviabilizar a interpretação das imagens de piezoresposta (seção 4.3.5). Acreditamos que essa implementação trará avanços significativos principalmente na investigação de nanoestruturas ferroelétricas.

Verificada também a influência do efeito de “buckling” no sinal vertical de piezoresposta, e como esta influência pode ser reduzida por um posicionamento adequado do laser na microhaste, propomos também o desenvolvimento de um procedimento de calibração desta posição, utilizando um monocristal com polarização localizada no plano.

Finalmente, propomos como trabalhos futuros, a investigação de propriedades em paredes de domínios de materiais ferróicos e multiferróicos, como por exemplo, polarização em paredes de domínios ferromagnéticos e ferroelásticos. Para a investigação dessas propriedades, apresentamos a proposta de iniciar a produção de filmes finos epitaxiais por sputtering em rádio frequência (R.F. Sputtering) no grupo de cerâmicas ferroelétricas.

7 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Apresentação de trabalhos em eventos nacionais:

1. **A top-down route for processing nanostructured FeAlO₃: a lead-free multiferroic compound**, Encontro de Física de 2011.
A. M. Gonçalves, L. F. Cotica, I. A. Santos
2. **Synthesis and Characterization of Multiferroic Nanostructures of Lead Iron Niobate**. XI Encontro da SBPMat, 2012.
A. M. Gonçalves, J. A. Eiras.

Apresentação de trabalho em eventos internacionais

1. **Synthesis and Dielectric Investigations of FeAlO₃ Lead-free Compounds**. IWA3M 2011– International Workshop on Advances in Multifunctional, Multiferroic, Materials and Their Applications.
A. M. Gonçalves, J. A. Eiras, L. F. Cotica, I. A. Santos.
2. **Domain Structure Investigation in (Pb_{1-x}La_x)TiO₃ Ferroelectric Ceramics by Piezoresponse Force Microscopy at Different Temperatures**. 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials NANOMAT 2012.
A. M. Gonçalves, F. A. Londoño, D. Garcia, J. A. Eiras.
3. **Synthesis and Characterization of Multiferroic Nanostructures by Piezoresponse Force Microscopy**. Workshop on Multiferroic and Multifunctional Materials, 2012.
A. M. Gonçalves, J. A. Eiras.

BIBLIOGRAFIA

1. CATALAN, G., et al. Domain wall nanoelectronics. **Reviews of Modern Physics**, v. 84, n.1 p, 119-156, 2012.
2. ZUBKO, P., et al. Strain-gradient-induced polarization in SrTiO₃ single crystals. **Physical review letters**, v. 99, n. 16: p. 167601, 2007.
3. PYATAKOV, A.P., et al. Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 93, p. 17001, 2011.
4. SEIDEL, J., et al. Conduction at domain walls in oxide multiferroics. **Nature materials**, v. 8, n. 3, p. 229-234, 2009.
5. BASTOS, W.B. Estudo de Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e Materiais Nanoestruturados por Microscopia de Piezoresposta. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
6. IRE, IRE Standards on Piezoelectric Crystals. Proceedings of the IRE. 1949.
7. MASON, W.P. **Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics**, New York - USA: D. Van Nostrand Company, INC, 1950.
8. JAFFE, B.; COOK, W.E.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**, London - Great Britain: Academic Press INC, 1971.
9. IRE, IRE standards on piezoelectric crystals: determination of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants – the electromechanical coupling factor. Proceedings of the IRE. 1958.
10. VASELEK, J. Piezo-Electric and Allied phenomena in Rochelle Salt. **Physical Review**, v. 17, n. 4, p. 475-481, 1921.
11. MERZ, W. Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals. **Physical Review**, v. 95, n. 3, p. 690-698, 1954.
12. ARLT, G. Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief. **Journal of materials science**, v. 25, p. 2655-2666, 1990.
13. ARLT, G.; SASKO, P. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 51, p. 4956-4960, 1980.
14. SHINJO, et al. Magnetic vortex core observation in circular dots of permalloy. **Science (New York, N.Y.)**, v. 289, n. 5481: p. 930-932, 2000.
15. WACHOWIAK, A., et al. Direct observation of internal spin structure of magnetic vortex cores. **Science (New York, N.Y.)**, v. 298, n. 5593: p. 577-580, 2002.
16. KITTEL, C. Physical theory of ferromagnetic domains. **Reviews of Modern Physics**, v. 21 p. 541-583, 1949.

17. FU, H.; BELLAICHE, L. Ferroelectricity in barium titanate quantum dots and wires. **Physical review letters**, v. 91, n. 25: p. 257601, 2003.
18. NAUMOV, I.; BELLAICHE, L.; FU, H. Unusual phase transitions in ferroelectric nanodisks and nanorods. **Nature**, v. 432, n. 7018: p. 737-740, 2004.
19. GRUVERMAN, A., et al. Vortex ferroelectric domains. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 342201, 2008.
20. SCHILLING, A., et al. Domains in ferroelectric nanodots. **Nano letters**, v. 9, n. 9: p. 3359-3364, 2009.
21. SCHILLING, A., et al. Scaling of domain periodicity with thickness measured in BaTiO₃ single crystal lamellae and comparison with other ferroics. **Physical Review B**, v. 74, n. p. 024115, 2006.
22. SCHILLING, A., et al. Shape-induced phase transition of domain patterns in ferroelectric platelets. **Physical Review B**, v. 84, p. 064110, 2011.
23. MCGILLY, L.; GREGG, J. Polarization closure in PbZr((0.42))Ti((0.58))O(3) nanodots. **Nano letters**, v. 11, n. 10: p. 4490-4495, 2011.
24. MCGILLY, L.J.; GREGG, J.M. Scaling of superdomain bands in ferroelectric dots. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. p. 132902, 2011.
25. IVRY, Y., et al. Flux closure vortexlike domain structures in ferroelectric thin films. **Physical review letters**, v. 104, n. 20: p. 207602, 2010.
26. MCQUAID, R., et al. Mesoscale flux-closure domain formation in single-crystal BaTiO₃. **Nature communications**, v. 2, n. p. 404, 2011.
27. BALKE, N., et al. Deterministic control of ferroelastic switching in multiferroic materials. **Nature nanotechnology**, v. 4, n. 12: p. 868-875, 2009.
28. LUBK, A.; GEMMING, S.; SPALDIN, N. First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite. **Physical Review B**, v. 80, p. 104110, 2009.
29. MEYER, B.; DAVID, V. Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO₃. **Physical Review B**, v. 65, p. 104111, 2002.
30. FAROKHIPOOR, S.; NOHEDA, B. Conduction through 71° domain walls in BiFeO₃ thin films. **Physical review letters**, v. 107, n. 12: p. 127601, 2011.
31. GUYONNET, J., et al. Conduction at domain walls in insulating Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films. **Advanced materials**, v. 23, n. 45, p. 5377-5382, 2011.
32. BÉA, H.; PARUCH, P. Multiferroics: A way forward along domain walls. **Nature materials**, v. 8, n. 3: p. 168-169, 2009.

33. HIDAKA, T., et al. Formation and observation of 50 nm polarized domains in PbZr_{1-x}Ti_xO₃ thin film using scanning probe microscope. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 17: p. 2358-2359, 1996.
34. SON, J.Y., et al. Writing ferroelectric domain bits on the PbZr_{0.48}Ti_{0.52}O₃ thin film. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 6: p. 4, 2008.
35. SEIDEL, J., et al. Domain Wall Conductivity in La-Doped BiFeO₃. **Physical Review Letters**, v. 105, p. 197603, 2010.
36. BALKE, N., et al. Enhanced electric conductivity at ferroelectric vortex cores in BiFeO₃. **Nature Physics**, v. 8, p. 81-88, 2012.
37. XUE, L., et al. Nanoscale piezoresponse, acoustic and thermal microscopy of electronic ceramics. **physica status solidi (a)**, v. 208, p. 1111–1118, 2011.
38. KHAENAMKAEW, P., et al. Local piezoresponse and ferroelectric domain of sol-gel Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ film. **Songklanakarinn Journal of Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 59-63, 2008.
39. KALININ, S., et al. Vector piezoresponse force microscopy. **Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada**, v. 12, n. 3: p. 206-220, 2006.
40. HARNAGEA, C., et al. Piezoresponse Scanning Force Microscopy: What Quantitative Information Can We Really Get Out of Piezoresponse Measurements on Ferroelectric Thin Films. **Integrated Ferroelectrics**, v. 44, n.1, p. 113-124, 2002.
41. 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, n. p. 101-123, 1998.
42. LONDONO F.A.; EIRAS J.A.; GARCIA D. Optical and electro-optical properties of (Pb,La)TiO₃ transparent ceramics. **Optical Materials**, v. 34, n. 8, p. 1310-1313, 2012.
43. LONDONO, F.A. Processamento e Caracterização de Cerâmicas Eletro-ópticas do sistema ferroelétrico (Pb(1-X)LaX)TiO₃. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Físicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
44. MENDES, R.G. Síntese e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos para Sensores e Atuadores. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
45. TICKOO, R., et al. Electromechanical and piezoelectric studies of lanthanum modified lead titanate ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 100, n. 1, p. 47-52, 2003.

46. MURATA MANUFACTURING CO., L. **Catalog No. P19E-6**. Disponível em: <http://www.symmetron.ru/suppliers/murata/sensors/p19e6.pdf>. Acesso em: 21 de Maio de 2013
47. EXELIS, I. ITT MANUFACTURING ENTERPRISES, I. **Piezoelectric Ceramic Electromechanical Properties**. Disponível em: <http://www.exelisinc.com/capabilities/piezoelectrics/Documents/BD794%20piezoelectric%20ceramic%20electromechanical%20properties.pdf>. Acesso em: 21 de Maio de 2013
48. HARNAGEA, C., et al. Contact resonances in voltage-modulated force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 338-340, 2003.
49. BRIAN, J.R., et al. Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v. 18, p. 475504, 2007.
50. JUNGK, T.; HOFFMANN, Á.; SOERGEL, E. Impact of the tip radius on the lateral resolution in piezoresponse force microscopy. **New Journal of Physics**, v. 10, p. 013019, 2008.
51. IVRY, Y.; CHU, D.; DURKAN, C. Bundles of polytwins as meta-elastic domains in the thin polycrystalline simple multi-ferroic system PZT. **Nanotechnology**, v. 21, n. 6: p. 65702, 2010.
52. RAMESH, N., et al. Effects of cantilever buckling on vector piezoresponse force microscopy imaging of ferroelectric domains in BiFeO₃ nanostructures. **Applied Physics Letter**, v.96, p. 163101, 2010.
53. NAGARAJAN, V., et al. Dynamics of ferroelastic domains in ferroelectric thin films. **Nature Materials**, v. 2, n. 1, p. 43-47, 2003.
54. GRUVERMAN, A.; AUCIELLO, O.; TOKUMOTO, H. Nanoscale investigation of fatigue effects in Pb(Zr,Ti)O₃ films. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 3191, 1996.
55. ZHANG, Q.M., et al. Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 1, p. 454, 1994.
56. XU, F., et al. Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 2, p. 1336, 2001.
57. ISHIBASHI, Y.; IWATA, M.; SALJE, E. Polarization Reversals in the Presence of 90° Domain Walls. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 7512-7517, 2005.
58. GRUVERMAN, A., et al. Asymmetric nanoscale switching in ferroelectric thin films by scanning force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 18, p. 2751, 2001.

59. GRUVERMAN, A., et al. Spatial inhomogeneity of imprint and switching behavior in ferroelectric capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 18, p. 3071, 2003.
60. GRUVERMAN, A., et al. Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 4, p. 728, 2003.
61. FRAYGOLA, B.M. Caracterização Elétrica, Dielétrica e Anelástica de Transições de Fase em Cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. Dissertação Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
62. SEDLAR, M.; SAYER, M. Study of electrical properties of rapid thermally processed lead iron niobate films synthesized by a sol gel method. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1: p. 372-375, 1996.
63. YAN, L.; LI, J.F.; VIEHLAND, D. Deposition conditions and electrical properties of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 10: p. 5, 2007.
64. GAO, X., et al. Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics and thin films. **Journal of materials science**, v. 35, n. 21: p. 5421-5425, 2000.

APÊNDICE A – TABELA DE FREQUÊNCIA E VOLTAGEM DE OPERAÇÃO DO PFM

Figura	Sinal	Frequência (kHz)	Voltagem (Vpk-pk)	Figura	Sinal	Frequência (kHz)	Voltagem (Vpk-pk)	Figura	Sinal	Frequência (kHz)	Voltagem Vpk-pk
4-1 (a)	V	35	10	4-11 (b)	V	35	10	4-20 (d)	V	35	6
4-1 (b)	H	35	10	4-11 (e)	V	35	10	4-21 (c)	H	35	4
4-1 (c)	H	35	10	4-12 (b)	V	35	10	4-21 (d)	H	35	4
4-2 (c)	V	35	10	4-12 (e)	V	35	10	4-22 (b)	V	35	6
4-2 (d)	H	35	10	4-14 (b)	V	345	10	4-22 (c)	V	35	6
4-2 (e)	H	35	10	4-14 (d)	V	330	10	4-22 (d)	V	35	6
4-3 (a)	V	349	10	4-15 (a)	V	325	10	4-23 (c)	V	35	4
4-4 (a)	V	370	10	4-16 (b)	V	366	10	4-23 (e)	V	35	4
4-4 (b)	V	375	10	4-16 (c)	V	366	10	4-24 (b)	H	35	4
4-4 (c)	V	370	10	4-16 (d)	V	366	10	4-34 (d)	V	320	0,5
4-5 (b)	V	370	10	4-16 (e)	V	366	10	4-34 (e)	V	320	2
4-5 (e)	V	375	10	4-16 (f)	V	366	10	4-34 (f)	V	320	5
4-6 (a)	V	326	10	4-17 (b)	V	375	10	4-35 (b)	V	323	1
4-6 (b)	H	35	10	4-17 (c)	V	380	10	4-35 (b)	V	35	1
4-6 (c)	H	35	10	4-17 (d)	V	380	10	4-36 (d)	V	327	1
4-7 (b)	V	330	10	4-17 (e)	V	380	10	4-36 (e)	V	327	1
4-7 (e)	V	325	10	4-17 (f)	V	380	10	4-36 (f)	V	327	1
4-10 (b)	V	325	10	4-18 (b)	V	330	10				
4-10 (c)	H	35	10	4-19 (b)	V	35	6				
4-10 (d)	H	35	10	4-20 (b)	V	35	6				