

Tese de Doutorado

**Estudo de Filmes Finos Ferroelétricos Utilizando
Microscopia de Força Atômica**

Valéria Batista Nunes

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
Rio de Janeiro, maio de 2004

Tese de Doutorado

**Estudo de Filmes Finos Ferroelétricos Utilizando Microscopia
de Força Atômica**

Valéria Batista Nunes

Aos Meus Pais

Agradecimentos

À minha orientadora S. I. Zanette e ao Prof. Aníbal O. Caride pelo ótimo trabalho de orientação e, também, pelo carinho e amizade.

Aos amigos e companheiros Rodrigo Prioli e José Gomes Filho.

Aos colegas Márcio P. Albuquerque, Marcelo P. Albuquerque e Aline G. Mello pela ajuda.

Aos professores Eudes B. Araújo e Guido Tarrach pela colaboração.

Aos meus pais, Uriel Nunes Filho e Maria José Batista Nunes, e a minha irmã Valesca pelo amor e confiança dedicados.

Ao meu namorado Salvador pelo amor, apoio e extrema paciência.

Aos amigos Sérgio, Jaime, Ana Paula Carvalho, Liseth e Érica pela grande amizade.

Às secretárias Miriam da CFC e Rosângela da CCP pela importante assistência prestada.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo suporte e apoio financeiro que me deram durante a realização deste trabalho.

Resumo

Esta tese, sobre filmes finos de materiais ferroelétricos, foi realizada em duas partes distintas.

O trabalho experimental começou com o estudo das propriedades superficiais de filmes de titanato de bismuto ($Bi_4Ti_3O_{12}$) e titanato de chumbo ($PbTiO_3$) utilizando microscopia de força atômica (AFM). Foram determinadas as formas de crescimento e a distribuição dos grãos sobre os filmes, em função da temperatura de cristalização. Esse estudo deu origem à investigação principal da tese concernente a filmes finos ferroelétricos de zirconato de titanato de chumbo (PZT) e niobato de lítio ($LiNbO_3$). Foram realizados estudos quantitativos por microscopia de piezoresposta (PFM) com o propósito de determinar a estrutura superficial de domínios ferroelétricos dos materiais mencionados. Para analisar os resultados obtidos foi aplicado um método com a finalidade de determinar a polarização dos grãos em função do campo elétrico. Foi também realizada uma análise completa do comportamento da polarização em relação à histerese dos materiais.

A parte teórica desta tese é ainda dividida em dois desenvolvimentos diferentes. Foi realizado pela primeira vez um método analítico completo para obter a distribuição de Preisach usando os *loops* de histerese saturados. O método substitui com vantagens o teorema da representação para o modelo clássico de Preisach - que define o comportamento dos materiais ferroelétricos - no caso em que a função de Preisach possa ser escrita como o produto de duas funções simétricas.

Foi também desenvolvido um método para simular o movimento de um *cantilever* no modo AC de um $AFMA$ teoria está gerada em função da frequência de oscilação do *cantilever* e da elasticidade do sistema ponteira-amostra. O resultado deixa claro que a transição do modo de não-contato para o modo de *tapping* depende da camada de contaminação e da dureza da amostra.

Abstract

This thesis on ferroelectric thin films was performed in two different and well defined parts.

The experimental work begun with the study of the surface properties of bismuth titanate ($Bi_4Ti_3O_{12}$) and lead titanate ($PbTiO_3$) thin films using an atomic force microscope (AFM). The way of growth and the distribution of grains on the films were established as a function of crystallization temperature. The results were used to guide the main investigation of the work on lead zirconate titanate (PZT) and lithium niobate ($LiNbO_3$) ferroelectric thin films. We have undertaken quantitative piezoresponse (PFM) imagery for the purpose of determining the surface ferroelectric domain structure of the materials under study. A method to analyze the results obtained by PFM was applied in order to study the grain polarization as a function of the electric field. A full analysis of the hysteretic behavior of the polarization was also performed.

The theoretical part of this work involved two different approaches. We have developed for the first time a full analytical method to obtain the Preisach distribution function using the saturated hysteresis loops. This method replaces advantageously the representation theorem for Preisach classical model - defining the hysteretic behavior of ferroelectric materials - when Preisach function can be given by the product of two symmetrical functions.

On the other hand, we have also developed a method to simulate the motion of a cantilever in the AC mode of an AFM. The theory was performed as a function of the cantilever driving force and the elasticity of the system defined by the tip and the surface. The results elucidate the transition dependence - from non-contact to tapping operating mode - on the height of the contamination layer and on the stiffness of the sample.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Introdução	1
1 Ferroelectricidade	3
1.1 Breve Histórico	3
1.2 Introdução	5
1.3 Propriedades estruturais das perovskitas	7
1.4 Efeito piezétrico em ferroelétricos	8
1.4.1 A Termodinâmica de ferroelétricos	9
1.5 Domínios ferroelétricos e paredes de domínio	11
1.6 Curvas de histerese em ferroelétricos	12
2 Microscopia de Piezoresposta	14
2.1 Introdução	14
2.2 Princípio de operação de um AFM em PFM	15
2.3 Forças de interação ponteira-amostra	18
3 AFM em Filmes Finos Ferroelétricos	20
3.1 Caracterização de filmes finos de $Bi_4Ti_3O_{12}$ e $PbTiO_3$	22
3.2 Medidas de piezoresposta	25

3.2.1	Obtenção dos filmes	25
3.2.2	PFM em PZT	27
3.2.3	PFM em LiNbO ₃	33
3.2.4	Conclusões	36
3.3	Determinação da distribuição da polarização nos grãos usando a técnica de <i>watershed</i>	37
3.3.1	<i>Watershed</i> em PZT	37
3.3.2	Conclusões	41
4	O Fenômeno de Histerese	42
4.1	Introdução	42
4.2	O modelo de Preisach	43
4.3	O teorema da representação para obter a função $\mu(\alpha, \beta)$	49
4.4	O método para obter $\mu(\alpha, \beta)$	51
4.5	Discussão	55
4.6	Conclusões	56
5	O Movimento do <i>Cantilever</i> no Modo Dinâmico de Operação de um <i>AFM</i>	57
5.1	Introdução	57
5.2	O modelo numérico	58
5.3	Resultados experimentais e numéricos	60
5.4	Discussão	65
5.5	Conclusões	66
6	Conclusões	67
	Anexo I - <i>Loop</i> de Histerese	70
	Anexo II - Modelo de Preisach	75

Anexo III - Cálculo do *loop* de histerese saturado a partir de $P = 0$ 86

Anexo IV - Equações diferenciais utilizadas no modo de *tapping* 91

Lista de Figuras

1-1	Subgrupos de simetria e interrelação com a ferroeletricidade.	6
1-2	(a) Célula unitária cúbica e (b) célula unitária distorcida.	7
1-3	Transição de fase para as perovskitas: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica e (d) romboédrica.	8
1-4	Representação das paredes de domínio de 90° e 180°	12
1-5	Curva típica de histerese em materiais ferroelétricos.	13
2-1	Circuito esquemático de um PFM.	16
2-2	Princípio de obtenção de uma imagem com um PFM.	17
2-3	Esquema para detecção da polarização no plano da amostra.	18
3-1	Fluxograma do processo <i>MPO</i> para a obtenção de filmes finos ferroelétricos.	21
3-2	Imagens topográficas dos filmes de $Bi_4Ti_3O_{12}$ cristalizados a (a) $500^\circ C$, (b) $600^\circ C$ e (c) $700^\circ C$	23
3-3	Imagem topográfica do filme de $PbTiO_3$ cristalizado a (a) $400^\circ C$, (b) $500^\circ C$, (c) $600^\circ C$ e (d) $700^\circ C$	24
3-4	Diagrama de fases para o PZT.	26
3-5	<i>PZT</i> (a) imagem topográfica e (b) imagem de domínios obtidas simultaneamente com $V_{ac} = 9V$, $V_{dc} = 0V$ e $f = 13 kHz$	28
3-6	<i>PZT</i> (a) região polarizada positivamente com $+20V$ e (b) região polarizada negativamente com $-20V$	29
3-7	Curva de histerese obtida com o circuito <i>Sawyer-Tower</i>	30

3-8	Curva de histerese experimental ($-\square$); <i>fitting</i> da curva usando o modelo de Preisach ($-$); função utilizada para obter o <i>fitting</i> (em cinza).	31
3-9	Curva de histerese obtida com V_{cd} contínua ($-$) e com V_{cd} pulsada ($-$).	32
3-10	Imagem topográfica do $LiNbO_3$ a (a) $500\text{ }^{\circ}C$ e (b) a $600\text{ }^{\circ}C$	33
3-11	(a) Topografia e (b) polarização do $LiNbO_3$ a $500\text{ }^{\circ}C$	34
3-12	(a) Topografia e (b) polarização do $LiNbO_3$ a $600\text{ }^{\circ}C$	35
3-13	(a) Polarização perpendicular e (b) polarização paralela ao plano do $LiNbO_3$ a $500\text{ }^{\circ}C$	35
3-14	(a) Polarização perpendicular e (b) polarização paralela ao plano do $LiNbO_3$ a $600\text{ }^{\circ}C$	36
3-15	Processo de <i>watershed</i> : (a) corte transversal de uma imagem invertida; (b) preenchimento dos pontos de mínimo; (c) determinação do ponto de <i>watershed</i>	37
3-16	Detecção das bordas dos grãos: (a) imagem topográfica do PZT ; (b) delimitação das bordas dos grãos; (c) máscara de <i>watershed</i> aplicada à imagem topográfica.	38
3-17	(a) Máscara de <i>watershed</i> aplicada à imagem topográfica, (b) imagem de polarização e (c) imagem etiquetada.	39
3-18	Máscara de <i>watershed</i> aplicada à imagem de polarização: (a) $V_{dc} = 0$; (b) $V_{dc} = 2V$; (c) $V_{dc} = 4V$; (d) $V_{dc} = 6V$	40
3-19	Distribuição da polarização por grão para 2, 4 e 6 V.	41
4-1	<i>Loop</i> elementar de histerese representando $P_{\alpha\beta}(t)$	44
4-2	S^- é a região ocupada por partículas com $P_{\alpha\beta}(t_0)=-1$	45
4-3	Regiões $S^+(t_1)$ e $S^-(t_2)$ formadas após aumentar o campo de E até $E(t_1)$	46
4-4	Regiões $S^+(t_2)$ e $S^-(t_2)$ formadas pela diminuição do campo E até $E(t_2)$ a partir do estado dado na fig.4-3.	47
4-5	Regiões $S^+(t_3)$ e $S^-(t_3)$ formadas pelo aumento do campo E , partindo de $E(t_2)$ mostrado na fig.4-4 até $E(t_3)$	48

4-6	<i>Loops</i> usados para obter a função de Preisach.	50
4-7	Região Q^+ corresponde a diferença entre S_{dn}^+ e S_{up}^+	53
5-1	Curvas de amplitude experimentais (\times) e simuladas numericamente ($-$). Na coluna I estão representadas as curvas de aproximação e na coluna II de retração da ponteira. As curvas inferiores em cada gráfico representam o movimento do ponto de inversão do ciclo de oscilação perto da superfície.	61
5-2	Posicionamento de d_i para diferentes valores de B_0/A_0 , Ω e K e valores experimentais para o filme fino de carbono (\circ), vidro (\times) e <i>HDPE</i> (\square).	63
5-3	Posicionamento de d_i para diferentes valores de Ω , K e Q	64
I-1	Gráfico de uma função gaussiana.	70
I-2	Curva de histerese experimental ($-\square$); <i>fitting</i> da curva usando o modelo de Preisach ($-$); função utilizada para obter o <i>fitting</i> (em cinza).	74
II-1	Gráfico do <i>loop</i> de histerese simulado.	76
II-2	Gráfico da fórmula 4.9.	77
II-3	Gráfico da fórmula 4.10.	78
II-4	Gráfico da fórmula 4.11.	79
II-5	Gráfico da fórmula 4.12.	80
II-6	Gráfico do passo 1.	81
II-7	Gráfico do passo 2.	82
II-8	Gráfico do passo 3.	82
II-9	Gráfico da fórmula 4.13.	83
II-10	Gráfico da fórmula 4.14.	84
II-11	Gráfico da fórmula 4.15.	85
III-1	Região para cálculo da polarização a partir do estado com $P = 0$	88
III-2	<i>Loops</i> interiores.	90

Lista de Tabelas

IV.1 Comparando resultados da aproximação com as soluções do oscilador harmônico forçado	101
--	-----

Introdução

Nos dias atuais, observa-se cada vez mais que dispositivos e componentes eletrônicos, assim como máquinas, vão se tornando menores. Essa tendência tem levado os pesquisadores a entender as propriedades dos materiais em escala nanométrica e à indústria a produzir componentes menores a cada dia com mais velocidade e menor custo.

Graças à invenção do microscópio de tunelamento (*STM*) [1] tornou-se possível ver, medir e manipular átomos e moléculas. A partir daí, começaram a ser feitos vários experimentos controlados em escala nanométrica. A invenção do *STM* levou ao surgimento de uma grande variedade de microscópios de ponta de prova (*SPM*) como, por exemplo, o microscópio de força atômica (*AFM*) e seus derivados, o microscópio de força magnética (*MFM*), o microscópio de força elétrica (*EFM*), o microscópio de força de piezoresposta (*PFM*), também o microscópio ótico de varredura (*SNOM*), etc. O *SPM* trabalha com uma pequena ponta cuja extremidade é de dimensões atômicas e que varre a superfície a ser estudada a uma distância de alguns nanômetros.

O *AFM* desenvolvido por Binnig *et al* [2] é um aparelho que permite a obtenção de informação local, com resolução atômica sobre a superfície da amostra, assim como possibilita o estudo de propriedades tribológicas em escala nanométrica como atrito, rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência. O *AFM* é sensível a qualquer perturbação local que afete a interação, seja essa repulsiva ou atrativa, entre os átomos da ponta e os átomos da superfície.

A primeira vez que foi reportado um estudo por *AFM* de ferroeletricidade foi em 1990 [3]. Nele foram obtidas as imagens das paredes de domínios em $Gd_2(MoO_4)_3$ usando um *AFM* previamente modificado para detectar cargas, em ar e a temperatura ambiente. A

primeira vez que foram detectados domínios ferroelétricos foi em 1992 [4]. Os autores conseguiram imagens com resolução molecular da estrutura de domínios ferroelétricos em $C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*GASH*) utilizando um nanoscópio comercial.

Esta tese está organizada da seguinte forma.

No capítulo 1 são dadas as idéias gerais sobre o fenômeno de ferroeletricidade.

No capítulo 2 explica-se a introdução da técnica de piezoresposta na microscopia de força atômica.

O capítulo 3 refere-se especificamente aos filmes estudados. Apresentam-se as medidas e os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

No capítulo 4 explica-se o fenômeno de histerese, o modelo clássico de Preisach e os resultados obtidos para o cálculo exato desse modelo.

O capítulo 5 é dedicado integralmente aos resultados teóricos obtidos para a dinâmica do *cantilever* de *AFM* no modo de não-contato e contato intermitente.

As conclusões são dadas e discutidas no capítulo 6.

Nos anexos I, II, III apresentam-se respectivamente os programas de computação utilizados para o *fitting* do *loop* de histerese, para o modelo de Preisach e para o cálculo do *loop* de histerese saturado a partir de $P = 0$ e no anexo IV o cálculo das equações diferenciais resolvidas para o movimento do *cantilever*.

Capítulo 1

Ferroeletricidade

1.1 Breve Histórico

A história da descoberta da ferroeletricidade começou em meados do século XVII quando o farmacêutico Elie Seignette preparou pela primeira vez o Sal Rochelle ($NK-C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) para uso medicinal na cidade de La Rochelle na França. Entretanto, somente 200 anos depois o material foi investigado por suas propriedades piroelétricas. Mais meio século foi necessário para a descoberta de suas propriedades piezelétricas. Nesta época, começaram os primeiros estudos sistemáticos das propriedades piezelétricas em materiais realizados pelos irmãos Pierre e Paul-Jacques Curie. Eles observaram em 1880 que o quartzo mudava suas dimensões quando sujeito a um campo elétrico e inversamente gerava carga elétrica quando pressionado mecanicamente. E então, somente em 1921 a ferroeletricidade foi descoberta no Sal de Rochelle por Joseph Valasek [5]. Inicialmente, o Sal de Rochelle foi o material popularmente mais estudado devido a sua disponibilidade e ao seu fácil crescimento como um monocristal com excelentes propriedades ópticas. Porém, a sua solubilidade em água levou-o ao desuso alguns anos depois.

Desde a descoberta da ferroeletricidade no Sal de Rochelle e durante a década de 40 houve um contínuo interesse pelas cerâmicas policristalinas e por novos materiais com essa propriedade. Dentre eles, encontram-se as cerâmicas de estrutura do tipo perovskita como os cristais de $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, também filmes orgânicos, cristais líquidos e cristais

solúveis em água como KH_2PO_3 , TGS , $GASH$ e outros. O estudo destes materiais levou a um aumento significativo de suas aplicações industriais e comerciais em equipamentos eletrônicos como transdutores eletroquímicos, eletro-ópticos, acústicos e etc [6].

Atualmente, os materiais ferroelétricos vêm sendo usados para dispositivos eletroeletrônicos de dimensões microscópicas. Entretanto, há uma grande limitação provocada pela impossibilidade de fabricar em larga escala e de modo controlado estruturas muito pequenas. Recentemente, o interesse de encontrar alternativas melhores para memórias de acesso randômico ($RAMs$) para computadores pessoais (PCs) tem levado à utilização de cerâmicas ferroelétricas para construir memórias ferroelétricas não-voláteis ($FeRAMs$) [7].

Para competir com as já existentes memórias dielétricas ($DRAMs$), a resolução lateral de uma célula individual de uma $FeRAM$ deve ser menor que 100 nm . É então necessário compreender e controlar o processo que leva à deteriorização do desempenho de estruturas ferroelétricas de tais dimensões [8]. A compreensão da ferroeletricidade nesta escala, até o presente momento, não foi completada e necessita ser melhorada, como pode ser visto pelas inúmeras publicações nesta área [9], [10], [11].

1.2 Introdução

Os materiais podem ser classificados como dielétricos, paraelétricos e ferroelétricos dependendo do modo que respondem a um campo elétrico externo [12]. Aproximadamente todos os materiais, sejam metais, semicondutores ou isolantes são eletricamente neutros. Ou seja, as cargas positivas e negativas não induzem a nenhum momento de dipolo elétrico. Entretanto, em alguns materiais, sob a ação de um campo elétrico externo, as cargas positivas e negativas são deslocadas umas em relação às outras resultando em uma indução de dipolos elétricos devido ao campo elétrico aplicado. Os dipolos induzidos agem para neutralizar o campo aplicado de modo que o campo interno é reduzido em relação ao campo aplicado. Tais materiais são conhecidos como dielétricos e sua resposta ao campo aplicado é caracterizada pela permissividade dielétrica ϵ .

Entretanto, há uma classe de isolantes e semicondutores que possui um momento de dipolo elétrico permanente no seu interior embora o meio ainda seja eletricamente neutro na sua totalidade. A temperaturas acima de um valor crítico T_c , conhecida como temperatura de Curie, as direções destes dipolos são aleatórias, de modo que o momento de dipolo elétrico por unidade de volume, denominado polarização \mathbf{P} , é nulo. Entretanto, a $T < T_c$ os dipolos elétricos permanentes alinham-se paralelamente um em relação ao outro de modo que a polarização não é nula, mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Tais materiais são conhecidos como ferroelétricos, em analogia aos ferromagnéticos. Então, existem duas fases para estes materiais: a fase paraelétrica a $T > T_c$ e a fase ferroelétrica a $T < T_c$.

A ferroeletricidade é um fenômeno causado pela assimetria do sistema cristalino. Todos os cristais podem ser enquadrados pela sua simetria dentro dos 32 grupos pontuais cristalográficos [13]. Nesses 32 grupos encontramos sete sistemas cristalinos básicos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico. Como mostra o organograma da fig.1-1, dos 32 grupos, 21 são não-centrosimétricos, condição necessária para a ferroeletricidade e 20 deles são piezelétricos. Dentre os 20, há 10 estruturas denominadas piroelétricas, ou seja, possuem um momento de dipolo elétrico que

varia com a temperatura. Dentro deste conjunto há um subconjunto de ferroelétricos que, além de possuir uma polarização espontânea, apresentam a possibilidade de reorientação da polarização sob a ação de um campo elétrico externo.

Há seis subcategorias dos materiais ferroelétricos: grupo do bronze-tungstênio, grupo das perovskitas (ABO_3), grupo do pirocloro ($(Na, Ca)_2Nb_2O_6(OH, F)$), grupo do bismuto (Bi_4TiO_{12}), família do *KDP* (KH_2PO_4) e o sulfeto de triglicídio ($(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$) [14]. Destes, o grupo das perovskitas é de longe a categoria mais estudada devido à sua importância econômica e é sobre ele que a pesquisa dessa tese será fundamentada.

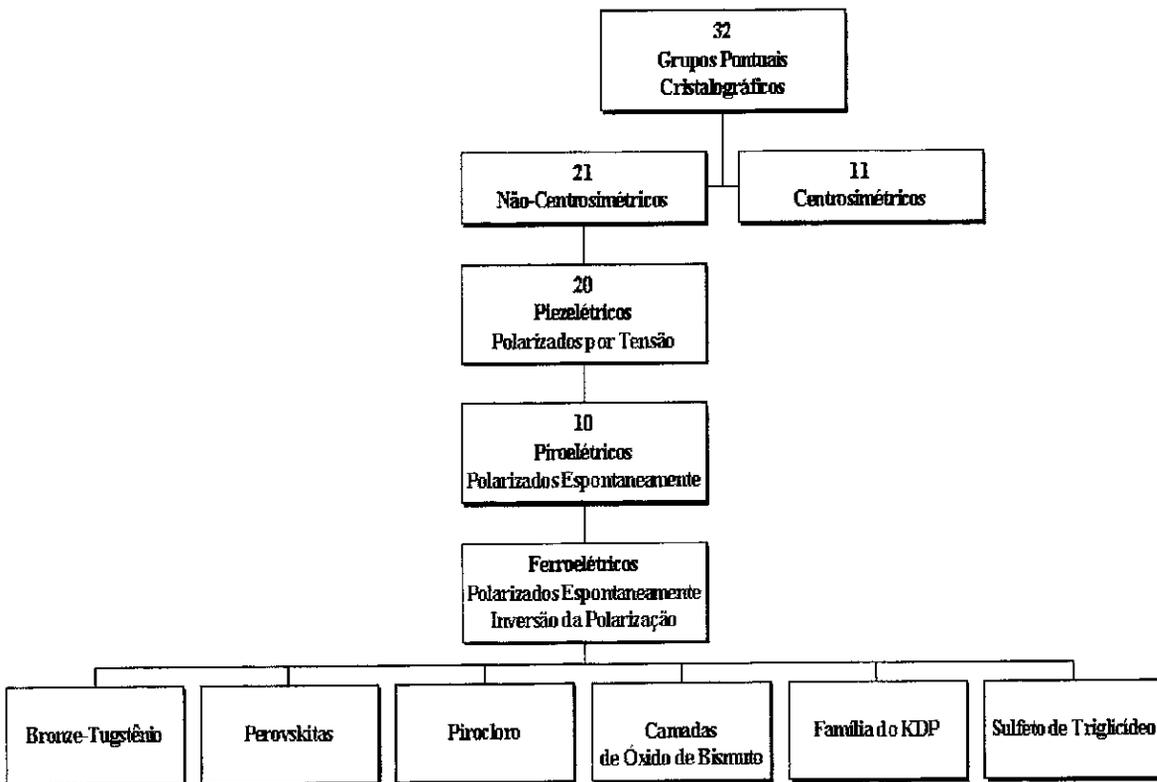


Figura 1-1: Subgrupos de simetria e interrelação com a ferroeletricidade.

1.3 Propriedades estruturais das perovskitas

Como mencionado, as perovskitas formam o grupo de materiais ferroelétricos mais importantes e, portanto, o mais pesquisado. A estrutura de um cristal deste tipo segue a fórmula ABO_3 , onde A é um metal mono ou divalente e B é um metal tetra ou pentavalente. Como mostrado na fig.1-2a, os átomos A em verde formam as quinas da célula cúbica, o átomo B em vermelho está no centro e os átomos de oxigênio em azul estão centrados nas faces do cubo.

Quando um campo elétrico é aplicado à célula unitária, o átomo B se move para uma nova posição na direção do campo aplicado como exemplificado na fig.1-2b.

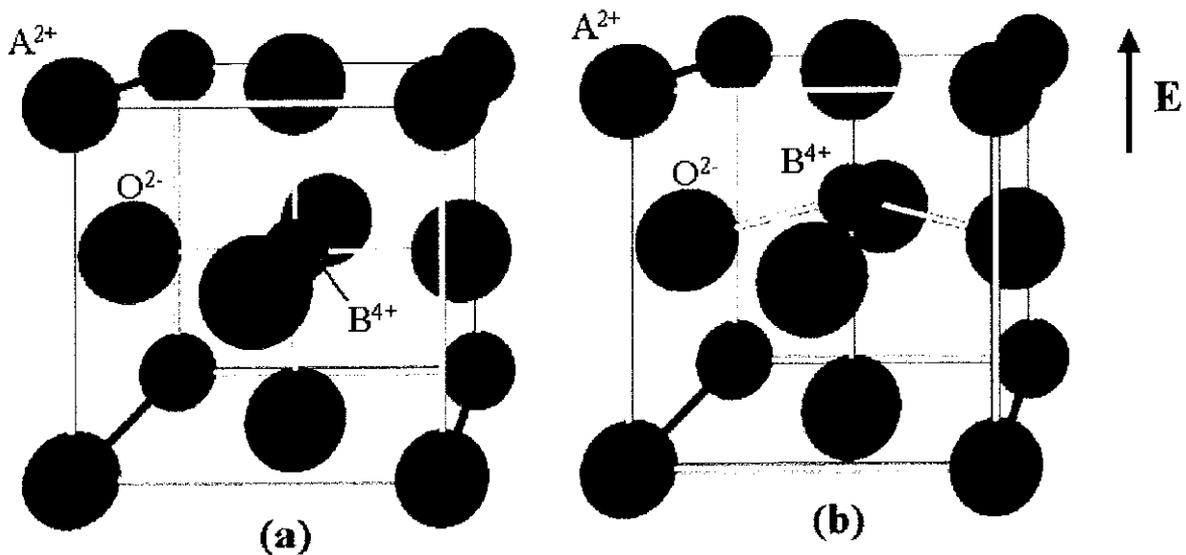


Figura 1-2: (a) Célula unitária cúbica e (b) célula unitária distorcida.

Quando se aplica um campo elétrico os átomos são forçados a se mover somente ao longo de certas direções cristalográficas da célula e vê-se uma deformação da rede cúbica. Como consequência, acontece uma mudança nas dimensões da célula unitária criando possíveis direções da polarização, como mostrado na fig.1-3. A estrutura do cristal pode ter fases diferentes dependendo da temperatura. Por exemplo, o titanato de bário ($BaTiO_3$) está na fase romboédrica para temperaturas acima de $-80\text{ }^\circ\text{C}$, monoclínica

para temperaturas entre $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tetragonal entre $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sua temperatura de Curie de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

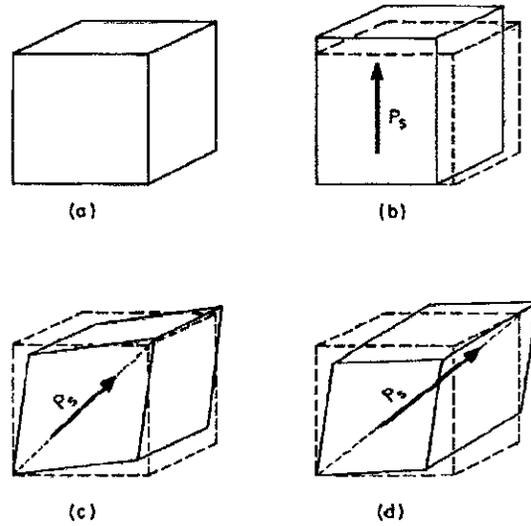


Figura 1-3: Transição de fase para as perovskitas: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica e (d) romboédrica.

1.4 Efeito piezelétrico em ferroelétricos

”Piezo” tem origem na palavra grega *piezein* que significa pressionar ou apertar. Como foi visto, materiais piezelétricos são polarizados sob a ação de uma tensão mecânica e deformados pela ação de um campo elétrico. Os ferroelétricos são um subgrupo destes materiais. O efeito piezelétrico direto se refere ao surgimento de cargas quando o material é pressionado mecanicamente e o efeito piezelétrico inverso é quando o material muda a sua dimensão, contraindo-se ou expandindo-se, se sujeito a uma voltagem. Verificaremos a seguir como se dá a relação entre a piezeletricidade e a ferroeletricidade.

1.4.1 A Termodinâmica de ferroelétricos

Escolheremos o vetor deslocamento D ou a polarização P , a pressão aplicada X e a temperatura T como o conjunto de variáveis mais apropriadas para expressar matematicamente a piezoelectricidade. O fato de se escolher D ou P se deve a que

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i, \quad (1.1)$$

onde ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo e E o campo elétrico externo. Na ausência de campo,

$$D = P_S, \quad (1.2)$$

sendo P_S a polarização espontânea.

A energia livre do sistema corresponde à energia elástica de Gibbs G_1 obtida da energia interna U , de acordo com a equação

$$G_1 = U - TS - X_i x_i, \quad (1.3)$$

onde S é a entropia e x a tensão do sistema.

Tomando o diferencial total dU da energia interna de um dielétrico sujeito a pequenas variações em x , D e S tem-se

$$dU = TdS + X_{ij} dx_{ij} + E_i dD_i. \quad (1.4)$$

Tomando o diferencial da eq.(1.3) e substituindo a eq.(1.4) nela obtemos

$$dG_1 = -SdT - x_{ij} dX_{ij} - E_i dD_i. \quad (1.5)$$

Para pequenas variações de D , X e T , a energia elástica de Gibbs pode ser expandida em série de Taylor ao redor do estado de equilíbrio $G_{10}(T)$ ($D = 0$ e $X = 0$) no entorno das variáveis independentes T , X e D como

$$\begin{aligned}
G_1(T, X, E) - G_{10}(T, X, E) = & \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right) \Delta T + \left(\frac{\partial G_1}{\partial X_{ij}} \right) X_{ij} + \left(\frac{\partial G_1}{\partial D_i} \right) D_i \\
& + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} \right) \Delta T^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X_{ij} \partial X_{kl}} \right) X_{ij} X_{kl} \\
& + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial D_i \partial D_j} \right) D_i D_j + \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial X_{kl}} \right) \Delta T X_{kl} \quad (1.6) \\
& + \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial D_i} \right) \Delta T D_i + \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X_{kl} \partial D_i} \right) X_{kl} D_i \\
& + \alpha \Delta T^3 + \dots
\end{aligned}$$

Cada derivada parcial da eq.(1.6) representa um efeito físico. $g_{ijk} = (\partial^2 G_1 / \partial X_{ij} \partial D_k)$ é o denominado coeficiente piezelétrico. Nos materiais ferroelétricos a fase paraelétrica é centrosimétrica, o que significa que todos os coeficientes associados com tensores de ordem ímpar são nulos. Esse fato reduz significativamente o número de termos que devem ser considerados na eq.(1.6). Como os termos na expansão representam termos de correção, na maioria das vezes é necessária somente uma expansão até o quarto ou sexto termo.

A tensão espontânea x_s pode ser calculada de G_1 tomando $X = 0$ e $E = 0$. Então,

$$x_m = \left(\frac{\partial G_1}{\partial X_m} \right) = Q_{mkl} P_{S_k} P_{S_l}, \quad (1.7)$$

onde Q representa o coeficiente de eletrostricção. Note-se que a tensão acompanha a polarização espontânea: se o sistema se polariza, ele espontaneamente irá se tensionar na direção do efeito eletrostrictivo¹. Retomando o coeficiente piezelétrico, para $X = 0$ e $E = 0$ temos:

$$g_{im} = \left(\frac{\partial E_1}{\partial X_m} \right) = \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X_m \partial P_i} \right) = \frac{\partial}{\partial P_i} \left(\frac{\partial G_1}{\partial X_m} \right) = 2Q_{mik} P_{S_k}. \quad (1.8)$$

Tomando uma das relações entre os coeficientes piezelétricos

¹O efeito eletrostrictivo é uma propriedade eletromecânica característica de ferroelétricos. A deformação que ocorre devido ao campo elétrico aplicado é independente da polaridade do campo, e $x_{ij} = M_{ijkl} E_k E_l$

$$d_{im} = \varepsilon_{ij}g_{jm}, \quad (1.9)$$

onde d e g são os coeficientes de tensão piezoelétrico e inserindo a eq.(1.8) na eq.(1.9) tem-se

$$d_{im} = 2\varepsilon_{ij}Q_{mjk}P_{S_k}. \quad (1.10)$$

1.5 Domínios ferroelétricos e paredes de domínio

Domínios são regiões de polarização homogênea do material onde todos os dipolos elétricos estão orientados numa mesma direção. Os domínios ferroelétricos formam-se para minimizar a energia interna eletrostática do campo de despolarização e a energia elástica associada às distorções mecânicas a que o material está sujeito durante a transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica. Os campos de despolarização surgem quando uma distribuição não homogênea da polarização espontânea aparece durante a fase ferroelétrica. A diminuição da polarização nas paredes de um domínio gera a aparição de um campo de despolarização muito intenso. Então, os campos de despolarização tornam um monodomínio um estado energeticamente desfavorável. Como consequência, a energia eletrostática associada a esse domínio é minimizada quando as regiões no material ferroelétrico se dividem em domínios de polarização oposta.

A região entre dois domínios com polarização espontânea diferente é chamada de parede de domínio ferroelétrico. A estrutura de domínio que se desenvolve num cristal do tipo perovskita é bem conhecida. A polarização espontânea somente pode ser orientada ao longo de uma das três direções cristalográficas na fase tetragonal. Isto dá origem a dois tipos de paredes de domínio: paredes que separam domínios com polarizações opostas ou paredes de 180° , e aquelas que separam regiões com polarizações perpendiculares entre si chamadas de paredes de 90° , como mostrado esquematicamente na fig.1-4. As paredes de 90° podem ser tanto paredes de domínio ferroelétricas como paredes ferroelásticas, pois separam regiões com diferentes orientações da polarização e com diferentes tensões.

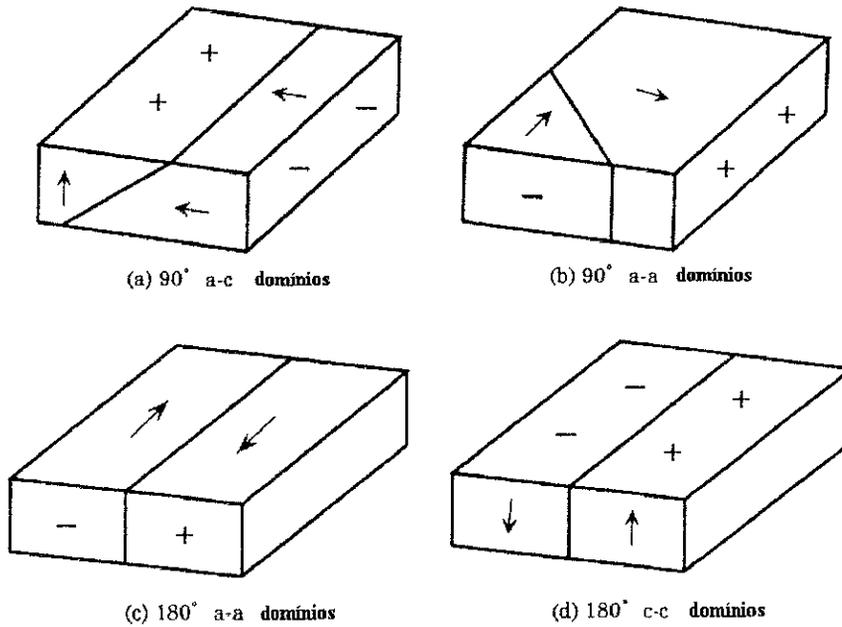


Figura 1-4: Representação das paredes de domínio de 90° e 180° .

A estrutura de domínios ferroelétricos, a nucleação de domínios e a movimentação das paredes de domínios são propriedades importantes dos materiais ferroelétricos. A forma como o material se divide durante a fase ferroelétrica depende muito das condições elétricas e mecânicas dele, bem como de sua natureza.

1.6 Curvas de histerese em ferroelétricos

Há muitas analogias entre as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. Uma delas é que o material ferroelétrico exibe o fenômeno de histerese para a polarização P . De uma curva de histerese é possível obter uma considerável quantidade de informação do tipo: se o material tem memória, qual a polarização a um determinado campo, qual o campo coercitivo que anula a polarização, qual a polarização de saturação, qual a polarização remanescente, quais as diferenças entre um material virgem e um envelhecido, etc. Assumindo que o material está abaixo da temperatura T_c quando aplicamos um campo

elétrico externo E para pequenos incrementos do campo elétrico a polarização é praticamente linear (A-B), como pode ser visto na fig.1-5, e a constante é a susceptibilidade dielétrica do material. Isto acontece porque quando o campo é pequeno não consegue alinhar os domínios. A medida que o campo cresce a polarização tende a se alinhar na direção dele (B-C) e não é mais linear. Quando todos os dipolos estão alinhados, volta a ser linear (a partir de D). Se diminuimos o campo elétrico, alguns dipolos se desalinham, mas a campo nulo a polarização não é zero (ponto E). A polarização é anulada ao se atingir o campo coercitivo $-E_C$. O aumento do campo na direção negativa causará outro alinhamento dos dipolos e outra saturação (ponto F). Se outra vez voltarmos a campo nulo (ponto $-P_R$) teremos o valor da polarização remanescente. O campo necessário para anular a polarização é o campo coercitivo E_C .

Um *loop* ideal é o simétrico, mas ele varia dependendo da grossura do filme, de como foi preparado, de eventuais defeitos de carga e do tratamento térmico.

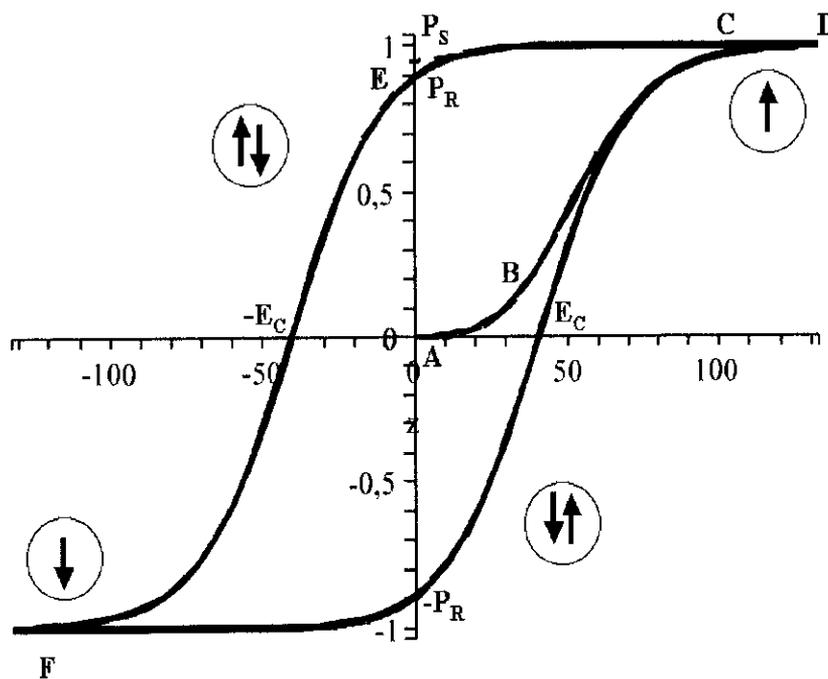


Figura 1-5: Curva típica de histerese em materiais ferroelétricos.

Capítulo 2

Microscopia de Piezoresposta

2.1 Introdução

Tradicionalmente, a estrutura dos domínios ferroelétricos tem sido estudada por microscopia óptica de polarização [16] e *etching* [17], métodos estes cuja resolução espacial não é maior que $1\ \mu\text{m}$. Entretanto, nos últimos anos e devido à diminuição do tamanho dos dispositivos eletrônicos, fez-se necessário investigar se estruturas ferroelétricas em dimensões microscópicas exibem as mesmas propriedades ferroelétricas, piezelétricas e piroelétricas apresentadas em escala macroscópica. A microscopia eletrônica permite essa investigação, obtendo resolução da ordem de nanômetros [18]. Todavia, tem como inconveniente o fato de ser uma técnica destrutiva devido a que o feixe de elétrons afeta a distribuição de cargas nas amostras.

Atualmente, o microscópio de força atômica (*AFM*) [19], [20] tem-se revelado uma poderosa ferramenta para a observação não destrutiva de domínios e paredes de domínios ferroelétricos. Das técnicas utilizadas em *AFM* para a observação de domínios ferroelétricos, o método de microscopia de força de piezoresposta (*PFM*) é o que mostra-se mais eficiente para o estudo e controle de domínios ferroelétricos. Com esta técnica obtém-se uma boa separação entre a imagem topográfica e a de domínios e também podem ser obtidas medidas quantitativas como, por exemplo, da constante piezelétrica e do coeficiente de eletrostricção, que permitem uma melhor caracterização da amostra ferroelétrica [21].

A técnica de piezoresposta, também chamada de microscopia de voltagem modulada, permite a manipulação e controle de domínios individuais da ordem de algumas dezenas de nanômetros [22] utilizando a ponteira do *AFM* e aplicando uma voltagem de contínua entre ponta e superfície do material.

Esta técnica foi pela primeira vez usada por Birk *et al* [23] em 1991 que mediram o coeficiente piezelétrico de um copolímero ferroelétrico usando um microscópio de tunelamento (*STM*) [24]. Um ano depois, o mesmo grupo [25] obteve imagens de domínios em escala micrométrica em filmes copoliméricos usando um *AFM* associado a um detector sensível a fase (*lock-in*). A primeira aplicação da *PFM* a filmes finos de zirconato de titanato de chumbo ($PbZr_{1-x}Ti_xO$) foi reportada em 1994 por Frank *et al* [26]. A primeira curva de histerese local em filmes de *PZT* foi obtida por Hidaka *et al* [27] em 1996.

2.2 Princípio de operação de um AFM em PFM

A técnica de microscopia de piezoresposta baseia-se na detecção de oscilações superficiais locais eletromecânicas de uma amostra ferroelétrica devido ao efeito piezoelétrico inverso causadas por uma voltagem externa de *ac* aplicada na ponta condutora que é utilizada em contato como um eletrodo móvel. Devido ao contato entre ponteira e superfície o que se detecta é a resposta piezelétrica da amostra.

O sinal modulado, proveniente da deflexão do *cantilever*, que oscila junto com a amostra, se detecta com um *lock-in*. O circuito simplificado para a experiência é mostrado na fig. 2-1.

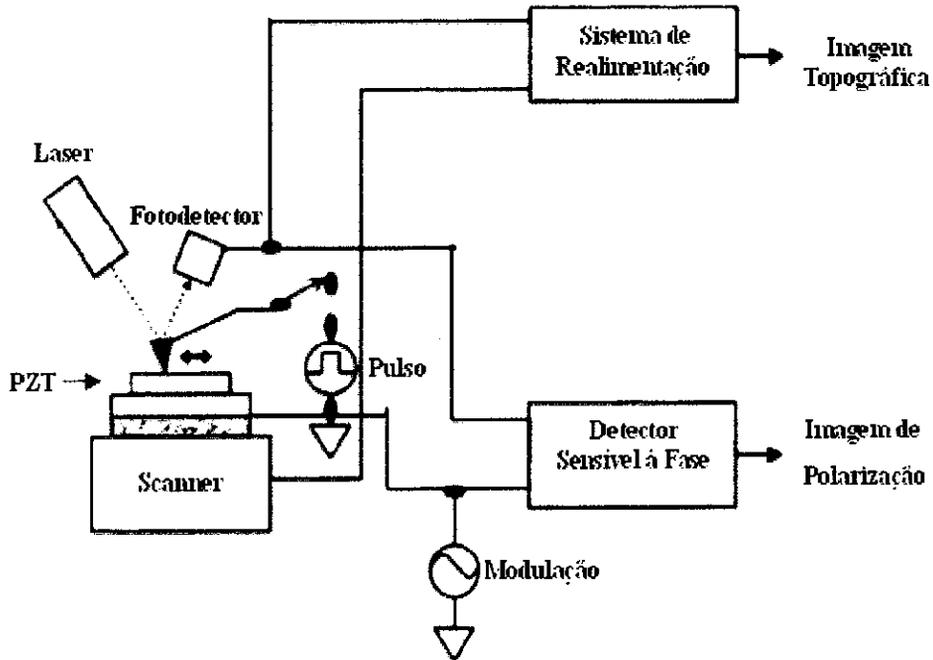


Figura 2-1: Circuito esquemático de um PFM.

A estrutura de domínios é visualizada monitorando a amplitude do sinal de piezo-resposta pelo primeiro harmônico da deflexão do *cantilever* induzida pela voltagem $V = V_{ac} \cos(\omega t + \phi)$. A fase ϕ fornece informação sobre a direção da polarização embaixo da amostra. A fase do sinal de piezo-resposta depende do sinal do coeficiente piezelétrico e, portanto, da direção da polarização e se inverte quando o coeficiente é oposto. Isto significa que se aplicarmos um campo de alterna, as regiões com polarizações opostas - vibrando em oposição de fase entre elas - aparecerão como regiões de contraste oposto na imagem. Para o vetor de polarização apontando para baixo, isto é, domínios c^- , a aplicação de uma voltagem positiva na ponteira resultará na expansão da amostra e as oscilações da superfície induzidas pela voltagem estarão em fase com a voltagem da ponteira ($\phi = 0$). Para polarizações apontando para cima, isto é, domínios c^+ , $\phi = 180^\circ$ como se mostra na fig.2-2.

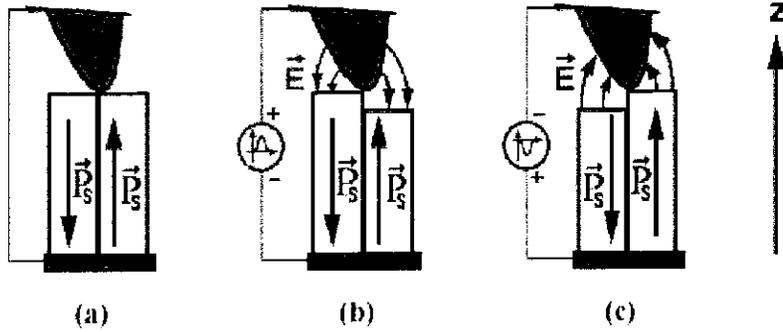


Figura 2-2: Princípio de obtenção de uma imagem com um PFM.

A amplitude V_{ac} define o valor da piezoresposta local e depende da geometria do sistema, seja este um filme fino, um *bulk* de cristal ou de uma cerâmica. O valor de V_{ac} em condições ideais de operação, isto é, contato perfeito entre ponta e superfície, sem *damping* viscoso, é determinado pela combinação da constante eletrostática do material e as propriedades da ponteira.

Na *PFM*, a frequência ω da voltagem utilizada sobre a ponteira deve ser muito mais baixa que a frequência de ressonância do *cantilever* para evitar que ele entre em ressonância. A voltagem externa de frequência ω faz a amostra vibrar com a mesma frequência. Esta vibração da amostra tem um segundo harmônico 2ω devido ao efeito de eletrostricção e a constante piezelétrica.

É possível também detectar as componentes do vetor polarização paralelas ao plano da amostra. Se o vetor polarização é perpendicular ao campo elétrico, não haverá nenhuma deformação na direção do campo, mas surgirá uma distorção paralela à direção de polarização. No caso da *PFM* essas distorções no plano da amostra geram um movimento lateral da ponteira que induz uma torsão do *cantilever* e que será detectada pela diferença de intensidade de luz que é refletida nas parte direita e esquerda do fotodetector como mostra a fig.2-3.

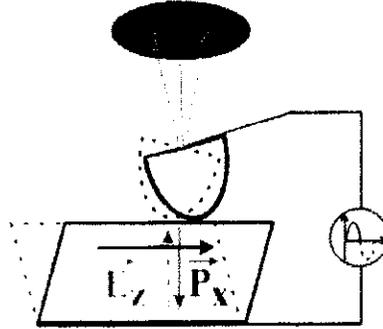


Figura 2-3: Esquema para detecção da polarização no plano da amostra.

A *PFM* pode ainda ser utilizada para modificar a estrutura local de domínios em escala nanométrica aplicando um bias de *dc* à ponteira. Os *cantilevers* relativamente moles de 0,03 a 0,3 N/m são muito bons para obter uma boa resolução lateral de 7 a 10 nm mas são necessários *cantilevers* duros de 1 a 50 N/m para fazer medidas quantitativas. São de uso típico *cantilevers* de 5 N/m , com um raio de ponteira de 20 nm na extremidade, e revestidos com liga de platina/irídio. A força de contato estimada com uma ponteira deste tipo é de 70 a 100 nN .

2.3 Forças de interação ponteira-amostra

A piezoresposta provém de uma vibração piezelétrica da amostra e de uma força eletrostática que induz a vibração no *cantilever*. No modo de operação em contato a contribuição mais importante é da força repulsiva. Quando se aplica a voltagem de alterna na amostra piezelétrica, a contração e expansão do filme modulam a força atômica repulsiva. Portanto, o movimento da ponteira está governado por forças interatômicas e elétricas.

Sendo V a voltagem de alterna aplicada entre ponta e superfície, ϵ_0 e ϵ_1 as permissividades do meio e da amostra respectivamente, z_0 a distância da ponta à superfície, d_1 a espessura do filme, A_0 a área da ponteira e P_0 a polarização do filme, a força é dada

pela derivada da energia eletrostática W em relação a z , ou seja,

$$F_{el} = -\frac{\partial W}{\partial z} = -\frac{1}{2}CV^2 = -\alpha \left(V - \frac{P_0 d_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \right)^2, \text{ com } \alpha = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 A_0}{(d_1 + \varepsilon_1 d_0)^2}, \quad (2.1)$$

sendo C a capacitância do sistema usando um modelo simplificado de placas paralelas.

Substituindo $V = V_{dc} + V_{ac} \sin \omega t$ na eq.(2.1), temos

$$F_{el} = F_0 + F_\omega + F_{2\omega}, \quad (2.2)$$

onde

$$F_0 = -\alpha \left[\left(V_{dc} - \frac{P_0 d_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \right)^2 + \frac{1}{2} V_{ac}^2 \right] \quad (2.3)$$

$$F_\omega = -2\alpha \left(V_{dc} - \frac{P_0 d_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \right) V_{ac} \sin \omega t \quad (2.4)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{2} \alpha V_{ac}^2 \cos 2\omega t. \quad (2.5)$$

Então, a força elétrica tem uma componente estática F_0 e duas componentes oscilantes F_ω e $F_{2\omega}$ a frequências ω e 2ω , respectivamente.

A contribuição do efeito piezoeletrico e da força eletrostática no mecanismo de contraste em *PFM* é definida e analisada em detalhes na referência [28].

Capítulo 3

AFM em Filmes Finos Ferroelétricos

Os filmes ferroelétricos estudados nesta tese foram preparados a partir do denominado método dos precursores óxidos (*MPO*) [29], na Universidade Estadual Paulista, sob a coordenação do Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo. Trata-se de um método químico derivado do método de Pechini [30], originalmente concebido para a fabricação de pós cerâmicos a partir de uma resina polimérica. A diferença básica entre o método desenvolvido por Pechini e o *MPO* está no destino final da resina polimérica. No primeiro, a resina é calcinada até a obtenção do pó desejado. No *MPO* a resina é depositada sobre um substrato e, por meio de tratamentos térmicos adequados, ocorre a remoção de material orgânico e o filme é formado.

O *MPO* envolve duas etapas distintas: a preparação da resina polimérica e a síntese dos filmes. Na preparação da resina polimérica, os materiais precursores, que podem ser óxidos, carbonatos, nitratos, álcool-óxidos, organo-metálicos, isopropóxidos, hidróxidos entre outros, são inicialmente solubilizados em solução aquosa. Neste estágio obtém-se uma solução de íons constituintes do material do qual se deseja preparar o filme. A essa solução adiciona-se ácido cítrico, sob aquecimento moderado, para homogeneização. Vencida essa etapa adiciona-se à mistura etilenoglicol e eleva-se a temperatura a valores em torno de $100^{\circ}C$, mantendo a substância sob constante agitação. Neste estágio ocorre a formação de quelatos seguida de uma reação de polimerização. Ao final de alguns minutos obtém-se uma resina polimérica transparente, indicando que os íons metálicos

foram agregados à cadeia polimérica.

O objetivo da preparação da resina polimérica é distribuir os íons ao longo da estrutura polimérica. Essa resina pode ser depositada sobre substratos que, se submetidos a tratamentos térmicos adequados, sofrem a ruptura do polímero e uma conseqüente queima seguida de liberação de íons. O número de camadas a serem depositadas depende da espessura que se deseja para o filme, sendo que, após a deposição de cada camada promove-se o tratamento térmico para a queima da resina. Concluído o processo de deposição, os filmes são aquecidos a temperaturas superiores às usadas no tratamento térmico para a remoção do material orgânico, destinados à formação da fase cristalina desejada. A fig. 3-1 mostra o fluxograma que ilustra o processo descrito [31].

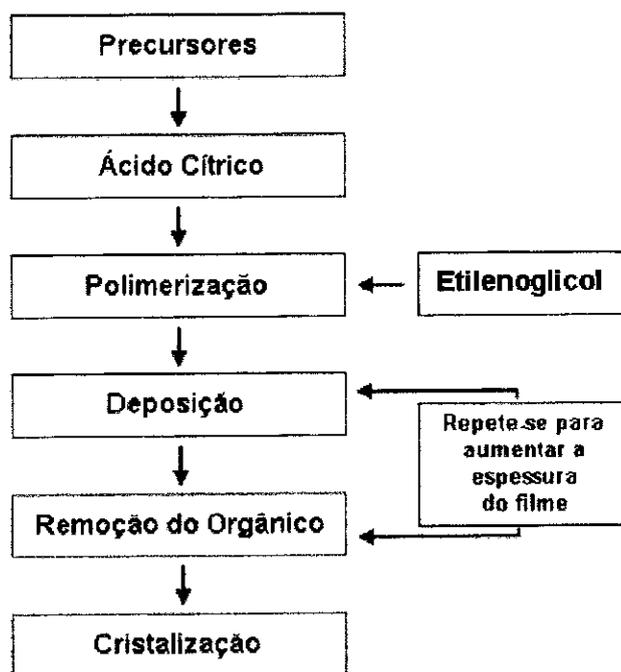


Figura 3-1: Fluxograma do processo *MPO* para a obtenção de filmes finos ferroelétricos.

3.1 Caracterização de filmes finos de $Bi_4Ti_3O_{12}$ e $PbTiO_3$

Filmes finos de titanato de bismuto ($Bi_4Ti_3O_{12}$) foram depositados sobre $Si(100)$ e cristalizados a temperatura de $500\text{ }^{\circ}C$, $600\text{ }^{\circ}C$ e $700\text{ }^{\circ}C$ por 150 min. Foi realizada uma análise da estrutura e da topografia dos filmes por difração de raio-X (XRD) e AFM , respectivamente. As imagens de AFM foram obtidas em regiões de $1\mu m^2$ e $4\mu m^2$. O microscópio foi operado no modo de *tapping* no qual a mudança na amplitude de vibração do *cantilever* devida à interação entre ponta e superfície é utilizada pelo sistema de realimentação para manter constante o gradiente de força. Para a medida foram utilizados *cantilevers* de Si com dureza entre 29 e 51 N/m e frequência de ressonância de 320 kHz .

A análise por XRD mostrou que os filmes apresentavam uma boa cristalização e nenhuma orientação preferencial na cristalização. A fig.3-2 mostra as imagens de topografia dos filmes finos de $Bi_4Ti_3O_{12}$ cristalizados a temperatura de $500\text{ }^{\circ}C$, $600\text{ }^{\circ}C$ e $700\text{ }^{\circ}C$.

Como pode ser visto da fig.3-2, as superfícies dos filmes apresentam uma microestrutura densa e com diferentes tamanhos de grão. O perímetro médio de grão calculado foi de 163 nm , 248 nm e 434 nm para os filmes cristalizados a $500\text{ }^{\circ}C$, $600\text{ }^{\circ}C$ e $700\text{ }^{\circ}C$ respectivamente. Então, das imagens de AFM vemos que o tamanho de grão do filme aumenta com o aumento da temperatura de cristalização, sendo este comportamento consistente com outros trabalhos reportados para os filmes de $Bi_4Ti_3O_{12}$ preparados por outros métodos químicos [32]. Filmes com um maior tamanho de grão apresentam uma melhor cristalização como pode ser verificado na análise por XRD do filme de $Bi_4Ti_3O_{12}$ a $700\text{ }^{\circ}C$. Adicionalmente, as imagens de AFM revelaram que os filmes possuem uma rugosidade menor que 10 nm para uma área de varredura de $1\mu m^2$. Esses resultados foram publicados e constam na referência [33].

Filmes finos de titanato de chumbo ($PbTiO_3$) foram depositados sobre $Si(100)$ e cristalizados a $400\text{ }^{\circ}C$ por 4h (para a remoção de resíduos orgânicos) e a $500\text{ }^{\circ}C$, $600\text{ }^{\circ}C$ e $700\text{ }^{\circ}C$ por 1h. Todos os filmes também tiveram sua estrutura e topografia analisadas, respectivamente, por XRD e AFM .

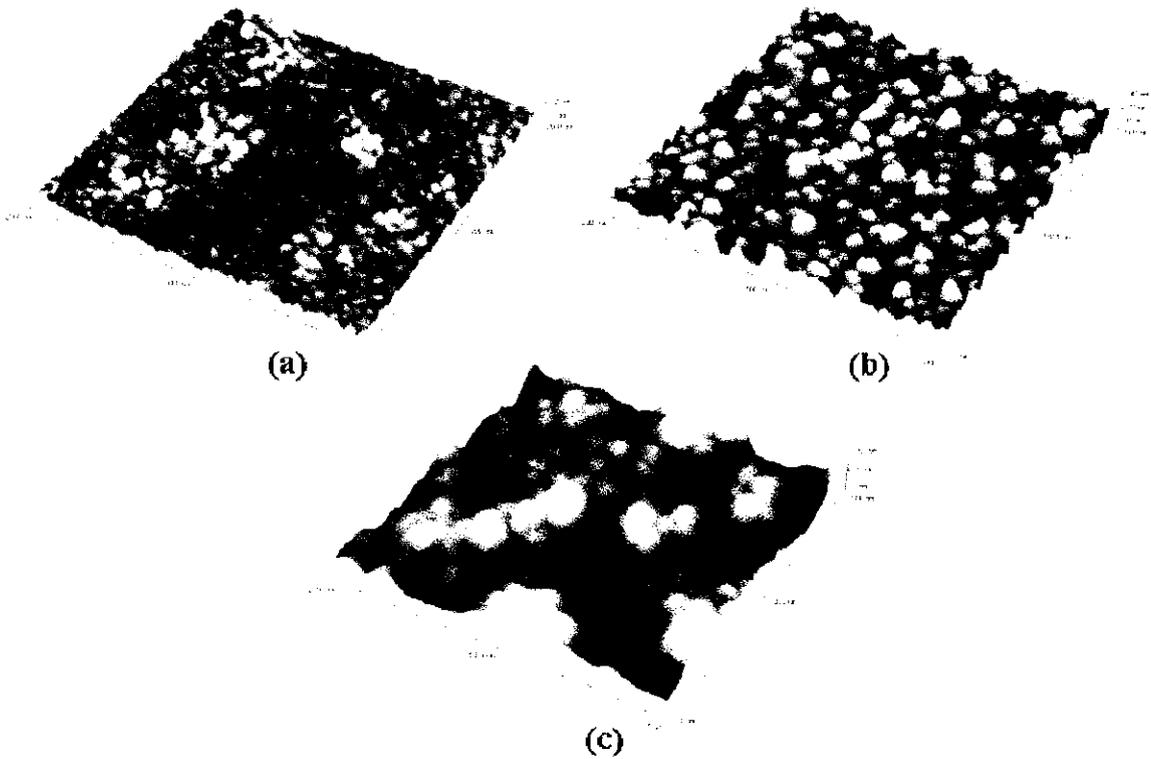


Figura 3-2: Imagens topográficas dos filmes de $Bi_4Ti_3O_{12}$ cristalizados a (a) 500 °C, (b) 600 °C e (c) 700 °C.

A análise dos filmes por *XRD* não revelou nenhuma orientação preferencial da cristalização. Com o aumento da temperatura os picos se tornaram mais finos indicando uma melhora na cristalização. Foram observados traços de óxido de chumbo nos filmes cristalizados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A fig.3-3 mostra as imagens de topografia do $PbTiO_3$ cristalizado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtidas no modo de contato utilizando *cantilevers* de Si_3N_4 com constante elástica $k = 0,32\text{ N/m}$.

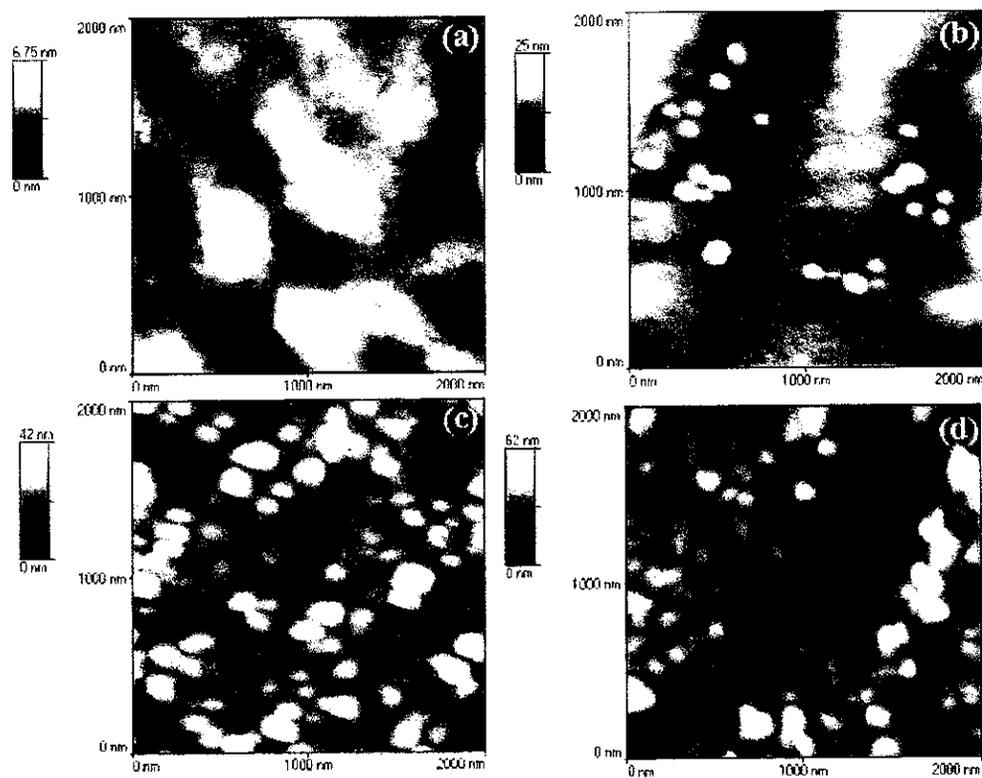


Figura 3-3: Imagem topográfica do filme de $PbTiO_3$ cristalizado a (a) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (d) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Essas imagens mostram uma microestrutura densa e homogênea para filmes depositados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entretanto, o filme cristalizado a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta uma microestrutura indefinida e com densidade pequena de grãos e o filme cristalizado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra uma quase ausência de formação de grãos. O tamanho médio de grão foi de 609 nm , 641 nm , 490 nm e 412 nm para filmes de $PbTiO_3$ cristalizados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Observa-se que o filme a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta um tamanho médio de grão maior que o filme a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Geralmente, um aumento na temperatura resulta num aumento no tamanho de grãos. Entretanto, a não linearidade observada no tamanho de grão em função da temperatura está relacionada a vários parâmetros envolvendo a cinética de cristalização que, neste caso, é favorável ao surgimento de óxido de chumbo no filme cristalizado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. A rugosidade também foi medida numa área de $4\mu\text{m}^2$ para todos os filmes e foi menor que 10 nm . Esses resultados foram publicados e podem ser verificados na referência [34].

3.2 Medidas de piezoresposta

3.2.1 Obtenção dos filmes

Filmes de zirconato de titanato de chumbo ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$) ou PZT e de niobato de lítio ($LiNbO_3$) foram analisados para determinar suas estruturas de domínios ferroelétricos utilizando a técnica de PFM . O filme de PZT foi depositado sobre $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ obtendo-se uma espessura de aproximadamente 520 nm com uma composição de Zr/Ti de 53/47. Nessa composição a temperatura ambiente ($296\text{ }^{\circ}\text{K}$) verifica-se que existe no PZT uma coexistência entre as fases monoclinica e tetragonal, como pode ser visto na fig.3-4 e na referência [35].

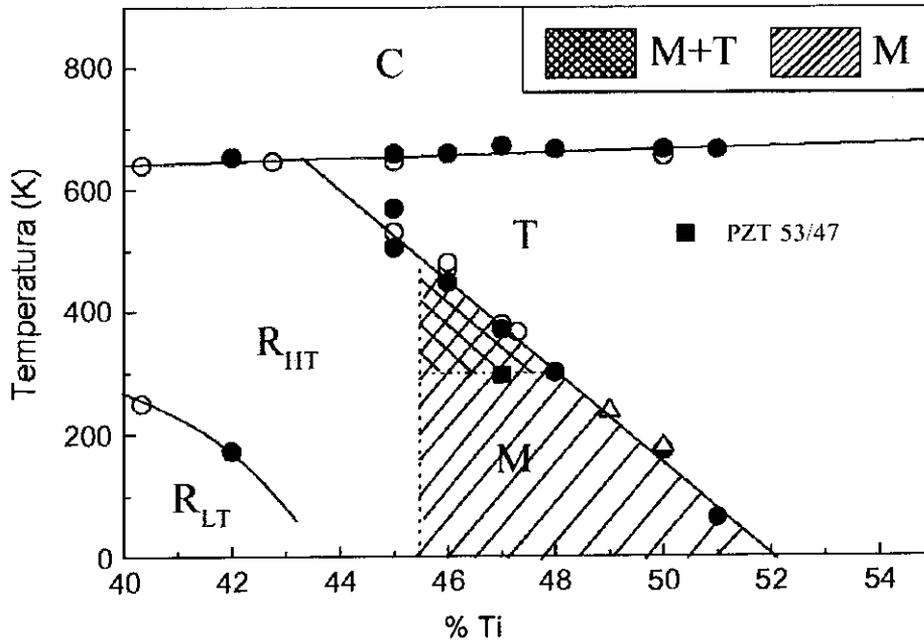


Figura 3-4: Diagrama de fases para o PZT.

No processo de cristalização por tratamento térmico rápido (*TTR*), a amostra foi aquecida a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 segundos. O que se espera com tal procedimento é a eliminação de defeitos e, conseqüentemente, a otimização das propriedades dielétricas e ferroelétricas do filme.

Já os filmes de LiNbO_3 foram depositados sobre $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ obtendo-se uma espessura de aproximadamente 480 nm e composição de Li/Nb de 50/50. Os filmes apresentam-se na fase romboédrica a temperatura ambiente e foram cristalizados por 1h a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2 PFM em PZT

Para a montagem do *PFM* no Laboratório de Nanoscopia Jorge S. Helman do CBPF se utilizou o *AFM* acrescentando um *lock-in*, um gerador de funções e uma fonte de voltagem DC variável de $\pm 100 V$. O *AFM* é o modelo comercial Discoverer *TMX2010* da *Topometrix* que foi operado no modo de contato, a força constante entre ponta e superfície.

Para obtenção de uma imagem de piezoresposta foi aplicada uma voltagem de alterna, entre a ponta condutora e um eletrodo embaixo da amostra, utilizando um gerador de funções modelo *DS335* da *Stanford Reasearch Systems*. As oscilações induzidas na superfície da amostra passam para a ponteira e são detectadas por um *lock-in* modelo 7265 da *EG&G Instruments* como esquematizado na fig.2-1.

Para este experimento foram usados *cantilevers* triangulares de silício recobertos com óxido de titânio para uma boa condução elétrica. A constante elástica é $k \approx 1,0 N/m$, sua frequência de ressonância é $f_0 = 105 kHz$ e o raio da ponta é $R < 35 nm$.

Foram obtidas simultaneamente imagens topográficas e de domínios do filme de *PZT* aplicando uma voltagem de alterna $V_{ac} = 9V$ sem aplicação de voltagem de contínua entre a ponta condutora e o eletrodo de *Pt* embaixo da amostra. A frequência da voltagem de alterna de $13 kHz$ foi escolhida após se fazer uma varredura de frequência no gerador de funções e verificar a frequência correspondente ao melhor sinal de piezoresposta. Da fig.3-5a vemos que há uma clara distinção entre a imagem topográfica e a imagem de polarização perpendicular ao plano da amostra msotrada na fig.3-5b

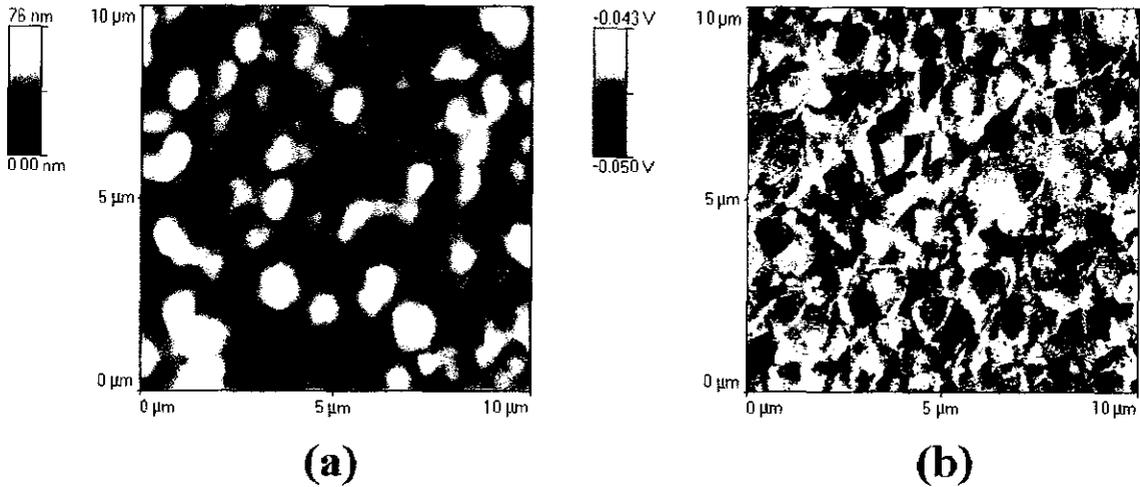


Figura 3-5: *PZT* (a) imagem topográfica e (b) imagem de domínios obtidas simultaneamente com $V_{ac} = 9V$, $V_{dc} = 0V$ e $f = 13 kHz$.

Da imagem topográfica verifica-se que a amostra possui uma estrutura granular com tamanho de grão variando entre 100 e 200 *nm*. A rugosidade aproximada é de 17 *nm* medida numa área de $10 \times 10 \mu m^2$.

Pelo contraste de polarização do *PZT* pode-se observar que a amostra possui uma estrutura de domínios complexa onde a maioria dos grãos apresentam tanto uma polarização positiva como negativa constituindo assim multidomínios.

Controle da polarização

Uma grande vantagem de utilizar a *PFM* é que esta técnica permite o controle e a manipulação da polarização em escala nanométrica utilizando-se apenas para isso a ponteira do microscópio. É possível então inverter a polarização e escrever sobre a superfície padrões simples ou complexos de polarização, como pode ser visto em inúmeros trabalhos publicados sobre os mais variados materiais [36], [37].

A fig.3-6a mostra uma imagem de domínio de uma região $13 \times 8 \mu m^2$ polarizada positivamente dentro de uma área de $30 \times 30 \mu m^2$ enquanto a fig.3-6b mostra uma outra região de $13 \times 8 \mu m^2$ polarizada negativamente dentro de uma área de 30×30

μm^2 . As regiões polarizadas positiva e negativamente foram obtidas fazendo varreduras consecutivas na área de $13 \times 8 \mu m^2$ e aplicando uma voltagem de contínua de $V_{dc} = +20V$ e $V_{dc} = -20V$, respectivamente. As mesmas regiões foram visualizadas logo após a inversão da polarização, sem voltagem de contínua.

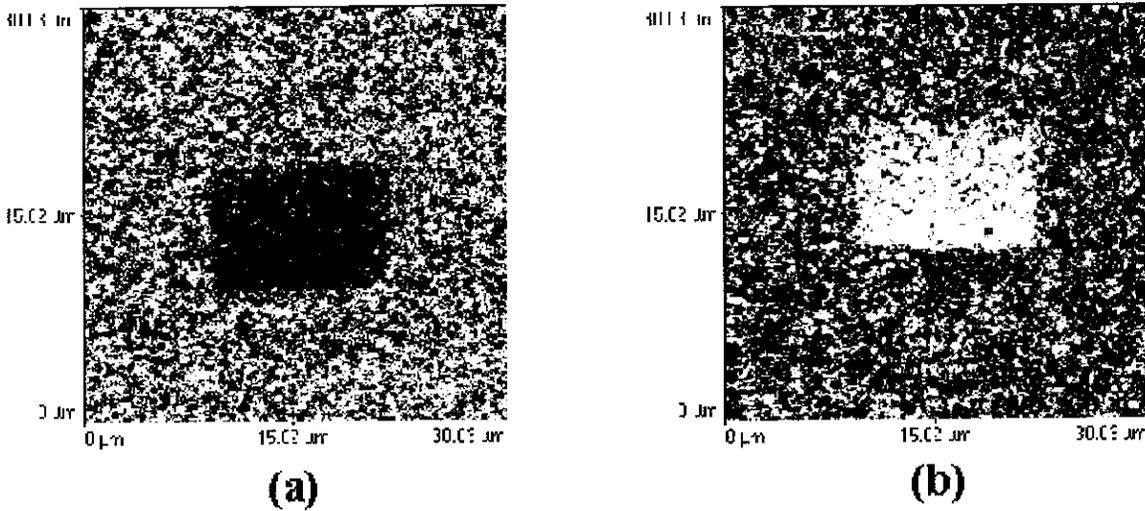


Figura 3-6: *PZT* (a) região polarizada positivamente com $+20V$ e (b) região polarizada negativamente com $-20V$.

Curvas de Histerese

No filme de *PZT* foram obtidas curvas de histerese macroscópicas e microscópicas. A curva macroscópica foi adquirida pelo Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo utilizando o circuito *Sawyer-Tower* [38]. Como pode ser visto da fig.3-7 os valores da polarização remanescente e do campo coercitivo são $P_r = 8 \times 10^{-3} C/m^2$ e $E_c = 5,1 MV/m$, respectivamente, coincidindo com os valores publicados na referência [39].

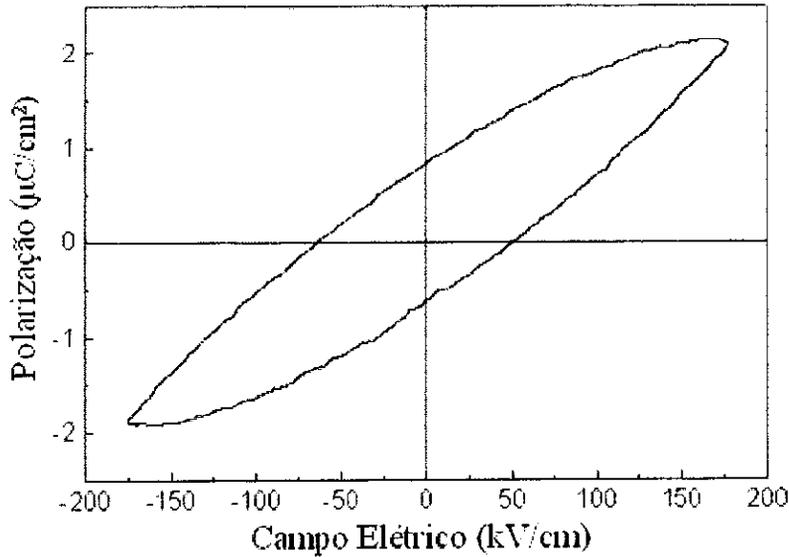


Figura 3-7: Curva de histerese obtida com o circuito *Sawyer-Tower*.

Para a obtenção das curvas de histerese locais utilizando *PFM* aplica-se uma voltagem de contínua V_{dc} entre ponta e amostra e em série com a voltagem de alterna V_{ac} . A voltagem de contínua variou entre $+20V$ e $-20V$ em intervalos de $5V$ e foi aplicada durante um tempo t_{bias} , isto é, o tempo necessário para a estabilização do sinal de piezoresposta. Um sinal de alterna com amplitude de $2V$ e frequência de $13 kHz$ foi aplicado entre ponta e amostra.

Uma das curvas da fig.3-8 ($-\square$) mostra um dos *loops* de histerese obtidos por piezoresposta no filme de *PZT* com altura $d_1 = 520 nm$. A calibração do eixo de coordenadas E foi calculada simplesmente usando a equação $E = V/d_1$ correspondente ao campo elétrico de um capacitor de placas paralelas. Temos obtido o valor de $15 MV/m$ para o campo coercitivo deste *loop* microscópico, ao contrário do valor de $5,1 MV/m$ observado no *loop* macroscópico. Um valor tão alto do campo coercitivo de aproximadamente $17 MV/m$ já foi reportado na literatura para filmes de *PZT* de $300 nm$ de altura [40]. A dispersão dos valores dos campos coercitivos destes *loops* é tão grande, que na mesma referência também é reportado o valor de $3,3 MV/m$ para um filme de *PZT* de $900 nm$ de altura.

Na mesma fig.3-8 apresentamos o *fitting* do *loop* microscópico observado usando o modelo clássico de Preisach que é dado no próximo capítulo. O preenchimento em cinza representa a função utilizada para obter o *fitting*. Os parâmetros correspondentes são $E_{cp} = 9 \text{ MV/m}$, $E_{cm} = -6,7 \text{ MV/m}$, campo coercitivo igual a $15,3 \text{ MV/m}$ e largura de linha igual a 43 MV/m . Para *loops* macroscópicos Meyer *et al* [41] reportaram $E_{cp} = 5,2 \text{ MV/m}$, $E_{cm} = -4,3 \text{ MV/m}$ e largura de linha de 2 MV/m .

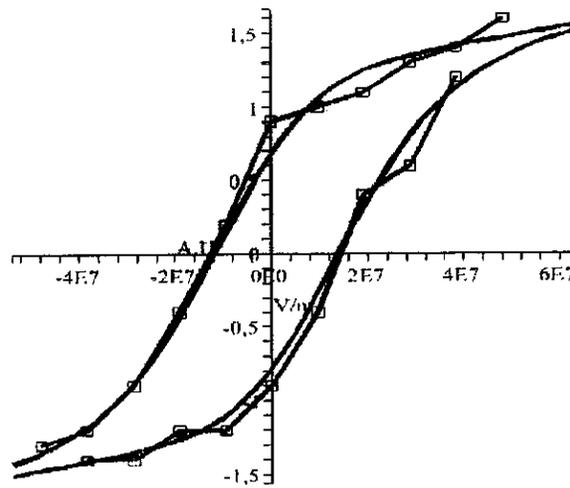


Figura 3-8: Curva de histerese experimental ($-\square$); *fitting* da curva usando o modelo de Preisach ($-$); função utilizada para obter o *fitting* (em cinza).

Comparando os valores, vemos que a diferença fundamental entre os dois *fittings* está na largura de linha. Como o modelo de Preisach é estatístico, já é esperado que a largura de linha seja menor para uma amostra com maior número de partículas.

Para analisar com mais profundidade os resultados, no futuro terão de ser feitas medidas sistemáticas de *loops* microscópicos em muitos pontos da amostra para tentar verificar nossas suposições.

No anexo I mostramos o programa em Maple que realiza o *fitting* do *loop* medido.

Para finalizar, queremos comentar um problema adicional na obtenção de *loops* de histerese com um *AFM* . O sinal de piezoresposta tem duas contribuições: uma vinda

da vibração do filme e outra de origem na capacitância do sistema *cantilever*-amostra [40]. A excitação senoidal aplicada ao conjunto *cantilever*-amostra gera uma força sobre o *cantilever* que o faz vibrar. A intensidade desta vibração é proporcional ao termo $\frac{\partial C}{\partial z}(V_c + V_{dc})$, onde C é a capacitância formada pelo eletrodo inferior na amostra e o corpo do *cantilever*, V_c é a diferença entre as funções trabalho do metal da ponteira e do metal do eletrodo inferior e V_{cd} é o potencial que variamos para construir o *loop*. A grandeza da parte linear com V_{cd} deforma significativamente a forma do *loop*. Isto introduz um erro na medida do valor de saturação de P , e o termo proporcional a V_c modifica o zero de P .

É possível obter o *loop* de histerese pulsando V_{cd} em lugar de incrementá-lo continuamente, permitindo assim medir a piezoresposta para $V_{cd} = 0$. Esta forma de obter o *loop* deixa o termo capacitivo constante, mas leva a um aumento artificial dos campos coercitivos do *loop* como pode ser visto na fig.3-9. Portanto, é necessário medir os *loops* nas formas contínua e pulsada, no mesmo ponto, com o propósito de melhor estabelecer os campos coercitivos, as polarizações remanescentes e à polarização de saturação.

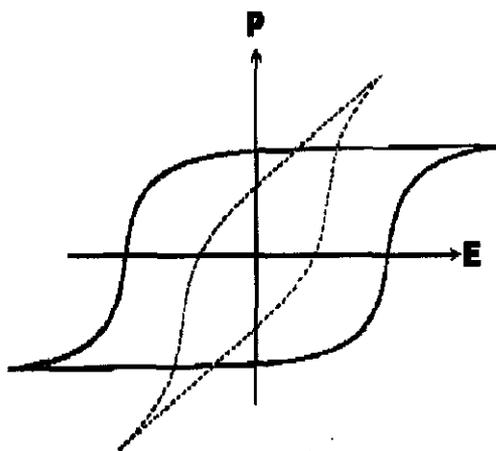


Figura 3-9: Curva de histerese obtida com V_{cd} contínua (- -) e com V_{cd} pulsada (-).

3.2.3 PFM em LiNbO_3

As medidas de *PFM* nos filmes finos de LiNbO_3 foram realizadas num *AFM* não comercial no Laboratório de Nanoscopia da *Pontificia Universidad Católica de Chile* (PUC-Ch) coordenado pelo Prof. Dr. Guido Tarrach.

Para a obtenção das imagens utilizou-se um *cantilever* de *Si* recoberto com *Au*, com constante de mola $k = 2,8 \text{ N/m}$, frequência de ressonância $f_0 = 60 \text{ kHz}$ e raio da ponta $R \simeq 30 \text{ nm}$. Para a obtenção das imagens de polarização, o *cantilever* foi excitado com uma amplitude de alterna $V_{ac} = 2 \text{ V}$ e frequência $f = 9,79 \text{ kHz}$. Nenhuma voltagem de contínua foi aplicada entre ponta e superfície. Foram obtidas simultaneamente imagens de topografia, polarização paralela ao plano da superfície da amostra e polarização perpendicular ao plano da superfície da amostra.

É possível verificar através das imagens de topografia da fig.3-10a do filme de LiNbO_3 cristalizado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e da fig.3-10b do LiNbO_3 cristalizado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ que os filmes apresentam uma estrutura granular.

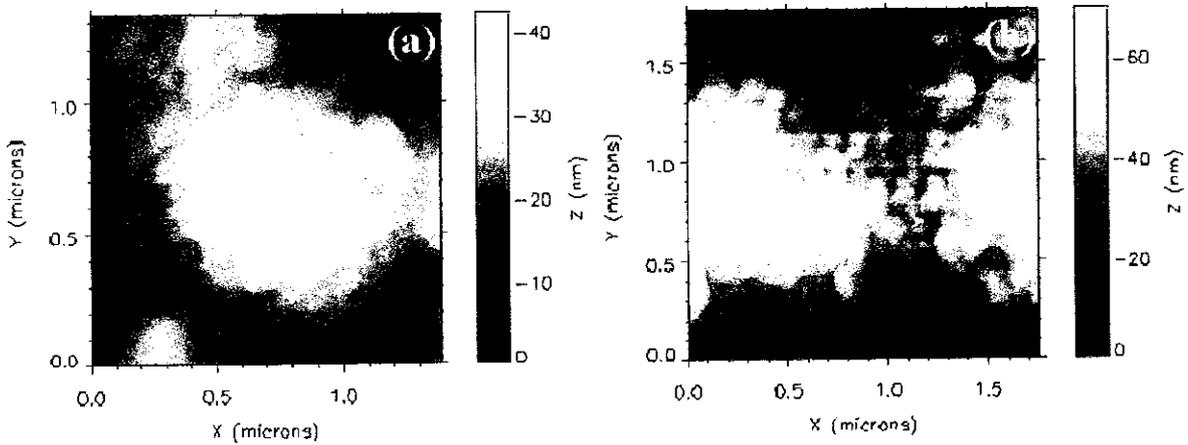


Figura 3-10: Imagem topográfica do LiNbO_3 a (a) $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se pelas imagens de polarização que, diferentemente do *PZT*, os grãos do *LiNbO₃* apresentam uma estrutura de monodomínio, ou seja, um único grão não tem contraste na imagem de polarização, como pode ser visto na fig.3-11b onde a seta aponta para os monodomínios no *LiNbO₃* a 500 °C com polarização perpendicular ao plano. A imagem de topografia é apresentada na fig.3-11a.

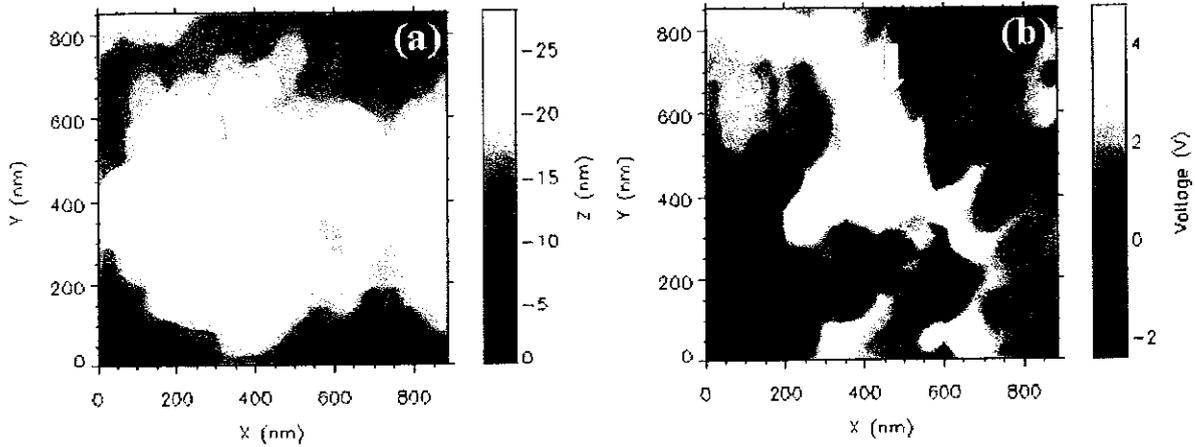


Figura 3-11: (a) Topografia e (b) polarização do *LiNbO₃* a 500 °C.

Já as fig.3-12a e 3-12b mostram as imagens de topografia e polarização perpendicular ao plano, respectivamente, da amostra de *LiNbO₃* a 600 °C.

É possível verificar também, que a amostra apresenta grãos com diferentes direções de polarização, ou seja, grãos com polarização no plano, ou perpendicular ao plano da superfície da amostra. Este fato pode ser evidenciado pela diferença de contraste nas imagens de polarização no plano e perpendicular ao plano da fig.3-13. Na fig.3-13a a seta aponta para um grão com polarização perpendicular ao plano da amostra de *LiNbO₃* a 500 °C enquanto na fig.3-13b o mesmo grão não apresenta nenhuma indicação da polarização.

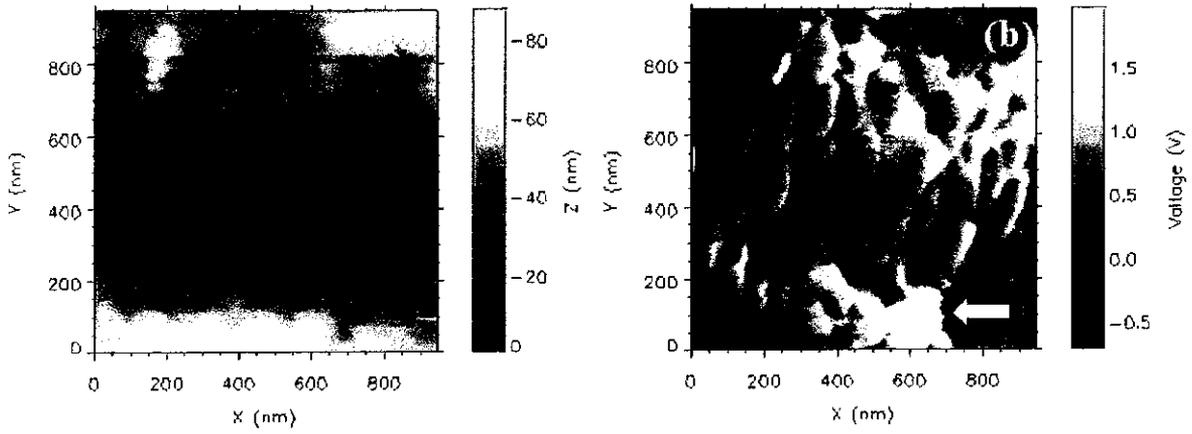


Figura 3-12: (a) Topografia e (b) polarização do $LiNbO_3$ a $600\text{ }^{\circ}C$.

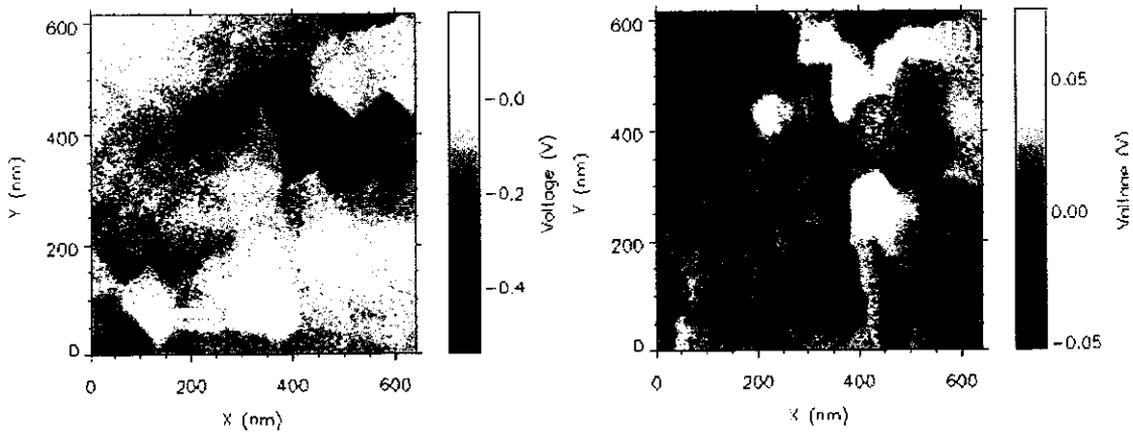


Figura 3-13: (a) Polarização perpendicular e (b) polarização paralela ao plano do $LiNbO_3$ a $500\text{ }^{\circ}C$.

A mesma diferença no contraste pode ser verificada nas amostras de $LiNbO_3$ a $600\text{ }^\circ C$ como mostram as fig.3-14a e fig.3-14b da polarização perpendicular e paralela ao plano, respectivamente. A seta na fig.3-14b aponta para um grão com polarização paralela ao plano da amostra de $LiNbO_3$ a $600\text{ }^\circ C$.

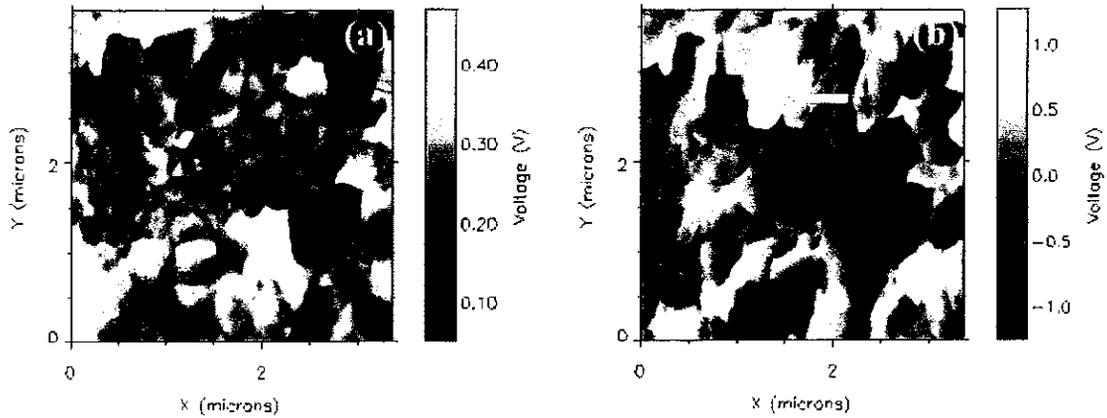


Figura 3-14: (a) Polarização perpendicular e (b) polarização paralela ao plano do $LiNbO_3$ a $600\text{ }^\circ C$.

3.2.4 Conclusões

Os resultados apresentados com o *PFM* mostraram que é possível obter imagens da polarização da superfície de materiais ferroelétricos e que é possível ter controle da polarização assim como obter as curvas de histerese locais.

As análises obtidas nos filmes de *PZT* demonstraram que o filme apresenta domínios c^+ e c^- . Este fato indica que, apesar do *PZT* apresentar uma coexistência entre as fases monoclinica e tetragonal, há uma predominância da fase tetragonal. A análise das imagens permite verificar que os grãos apresentam uma estrutura complexa de domínios.

As análises de filmes de $LiNbO_3$ cristalizados $500\text{ }^\circ C$ e $600\text{ }^\circ C$ revelaram grãos com uma estrutura de domínios a e c e que esses grãos apresentam, na sua maioria, monodomínios. Essa estrutura de domínios vista nos filmes de $LiNbO_3$ está de acordo com a sua fase romboédrica a temperatura ambiente.

3.3 Determinação da distribuição da polarização nos grãos usando a técnica de *watershed*

Foram realizadas análises quantitativas de área, por meio de processamento digital da imagem adquirida. As imagens de *AFM* são um conjunto de pixels com valores entre 0 e 255, que codificam a altura do objeto medido pelo *AFM*. Em particular, para as imagens obtidas com os filmes de *PZT* fez-se uma análise de tamanho da área do grão e da distribuição da polarização aplicando a técnica de *watershed* às imagens de topografia e piezoresposta. Esta técnica é um algoritmo utilizado em processamento de imagens [42] que consiste basicamente em detectar e separar dois grãos vizinhos. Primeiro é necessário inverter a imagem e determinar suas regiões de mínimos, após o que, o ponto de *watershed* aparecerá quando duas regiões com pontos de mínimos distintos se interceptem, como mostra a fig.3-15, onde A e B representam os pontos de mínimo e C o ponto de *watershed*.

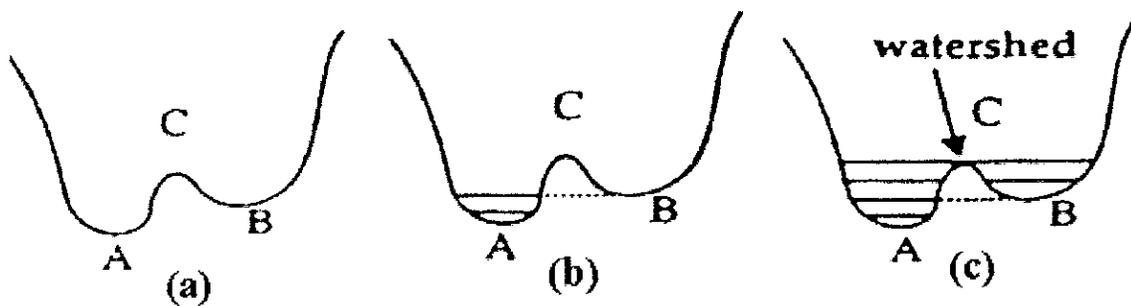


Figura 3-15: Processo de *watershed*: (a) corte transversal de uma imagem invertida; (b) preenchimento dos pontos de mínimo; (c) determinação do ponto de *watershed*.

3.3.1 *Watershed* em PZT

Como pode ser visto na fig.3-16 a técnica de *watershed* foi aplicada à imagem topográfica do filme de *PZT* com resolução de 300×300 pixels. Na fig.3-16b é possível ver o resultado obtido da delimitação das bordas dos grãos a partir da imagem topográfica da fig.3-16a. Verifica-se na fig.3-16c o bom resultado obtido na detecção das bordas dos

grãos ao se aplicar a máscara da fig.3-16b à fig.3-16a.

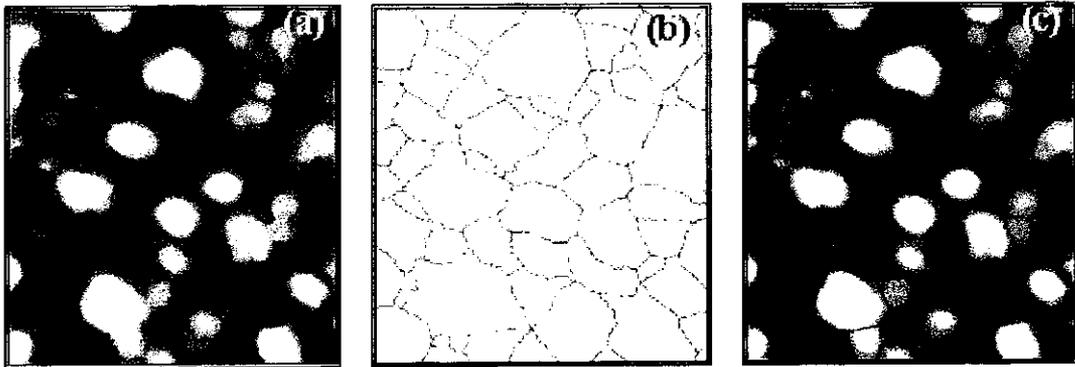


Figura 3-16: Detecção das bordas dos grãos: (a) imagem topográfica do *PZT*; (b) delimitação das bordas dos grãos; (c) máscara de *watershed* aplicada à imagem topográfica.

Então, é possível relacionar a máscara obtida com a imagem de polarização e, assim, obter a informação de como se encontra distribuída a polarização por grão a partir das informações quantitativas obtidas por meio de um *label* que numera cada grão da imagem, realizando a eliminação dos efeitos de borda. Isto pode ser visto da fig.3-17 onde a máscara de *watershed* foi aplicada nas imagens de topografia (fig.3-17a) e de polarização da (fig.3-17b) do *PZT*. Esta última imagem foi obtida ao se aplicar uma voltagem de amplitude $V_{ac} = 9 V$ e frequência $f = 13 kHz$, sem voltagem de contínua entre ponta e amostra. A identificação de cada grão pode ser observada na fig.3-17c.

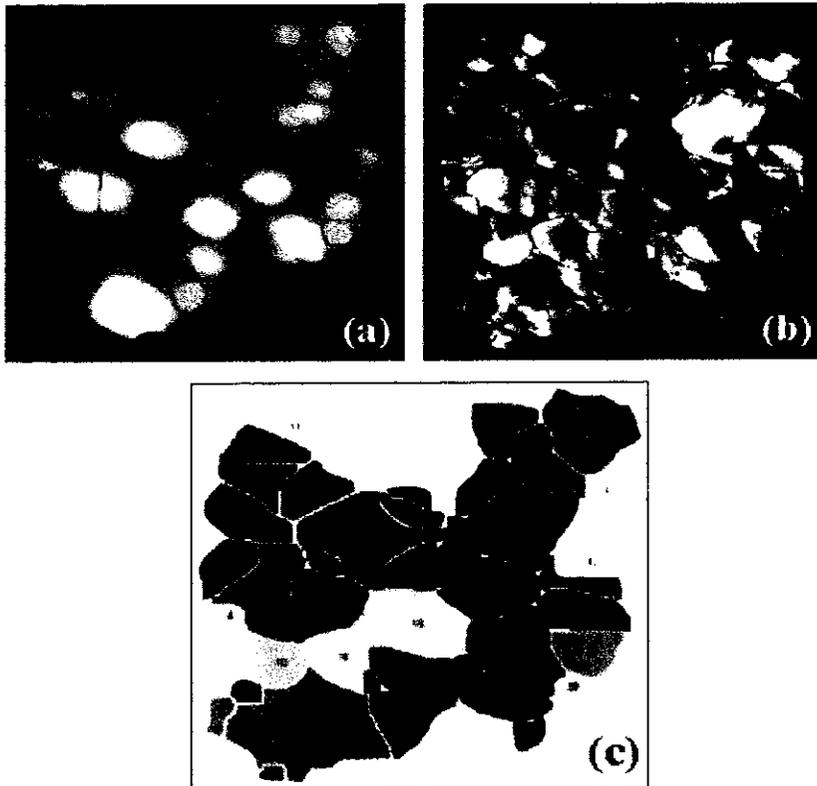


Figura 3-17: (a) Máscara de *watershed* aplicada à imagem topográfica, (b) imagem de polarização e (c) imagem etiquetada.

Desta forma identificamos o grão e quantificamos a sua polarização medindo a percentagem de brancos e pretos.

Seguindo essa linha de trabalho foi possível fazer uma análise da evolução da polarização por grão ao se aplicar uma voltagem $V_{ac} = 12 V$ com frequência $f = 11,5 kHz$ entre ponta e superfície e variando a voltagem de contínua entre 0 e 6V. A máscara de *watershed* aplicada às imagens de polarização são apresentadas na fig.3-18.

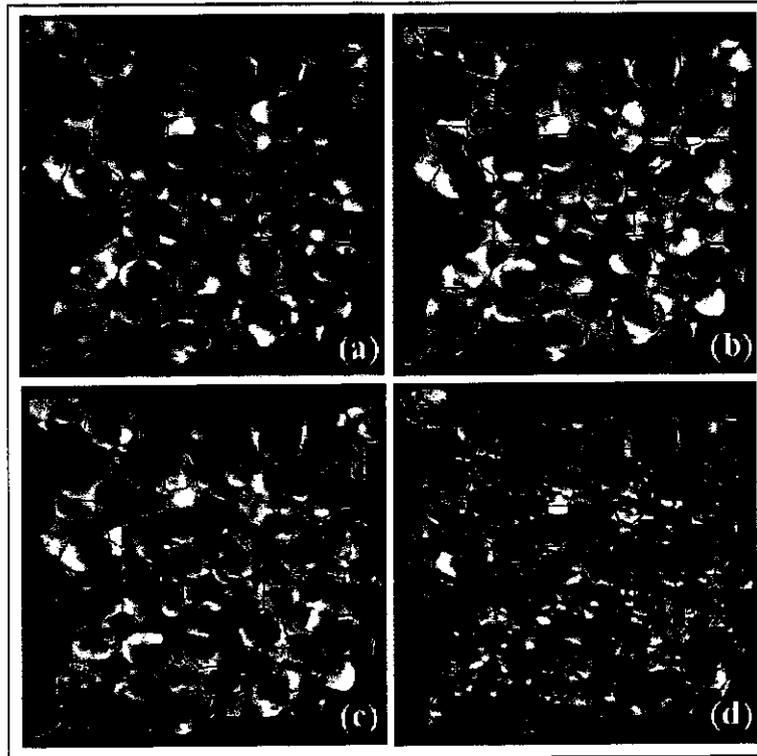


Figura 3-18: Máscara de *watershed* aplicada à imagem de polarização: (a) $V_{dc} = 0$; (b) $V_{dc} = 2V$; (c) $V_{dc} = 4V$; (d) $V_{dc} = 6V$.

Quantificando a polarização por grão através da diferença entre o número de pixels pretos e brancos podemos fazer uma análise gráfica da polarização em função da voltagem de contínua aplicada como mostra a fig.3-19. Na figura temos as polarizações dos grãos para 2, 4 e 6 V ordenadas em forma crescente da polarização a 2 V.

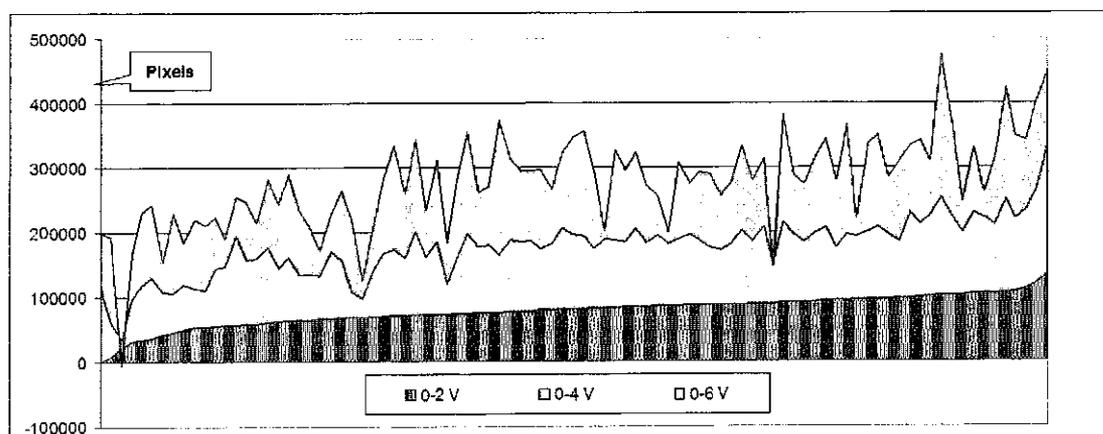


Figura 3-19: Distribuição da polarização por grão para 2, 4 e 6 V.

Da análise da fig.3-19 podemos concluir que a dispersão da polarização por grão aumenta com o aumento do campo aplicado. Este aumento pode dever-se a que com o aumento da voltagem são criados domínios de 180° que diminuem a polarização dos domínios de 90° .

O método de *watershed* também nos permite obter dados tribológicos da superfície, tal como a área média por grão que para o *PZT* utilizado resultou em $1,7 \mu m^2$.

3.3.2 Conclusões

A análise das imagens de piezoresposta usando a técnica de *watershed* resulta ser uma ferramenta poderosa para estabelecer a dinâmica da polarização de filmes finos ferroelétricos em função da variação da voltagem aplicada.

Capítulo 4

O Fenômeno de Histerese

4.1 Introdução

O fenômeno de histerese, como mencionado no Capítulo 1, aparece com mais frequência na física, como por exemplo na mecânica [43], no ferromagnetismo e na ferroeletricidade [44], em transições de fase [45], em hidrologia [46] e em supercondutividade [47], mas também são observados em economia [48].

O exemplo mais simples onde aparece a histerese é dado pelos sistemas bi-estáveis. Compostos de PZT , como o estudado nesta tese, são uniaxiais e, portanto, fazem parte da categoria de sistemas bi-estáveis. Este fato nos permite estudar o comportamento destes materiais sob a aplicação de campos elétricos com uma das ferramentas mais simples já desenvolvidas: o modelo escalar de Preisach, também chamado de modelo clássico de Preisach [49].

Primeiro devemos definir com precisão o significado do termo *fenômeno de histerese*. Consideremos um sistema sobre o qual atue uma ação externa que chamaremos de $E(t)$. O sistema responde a essa ação externa mudando seu estado. Esta mudança é monitorada observando-se a modificação de uma variável que chamaremos $P(t)$.

Dizemos que o material estudado tem histerese se $P(t)$ depende unicamente dos valores extremos de $E(t)$ e a qualificaremos de estática se $P(t)$ é independente da velocidade de variação de $E(t)$. Este tipo de fenômeno pode ser descrito, como dito anteriormente,

usando o modelo clássico de Preisach apresentado a seguir.

4.2 O modelo de Preisach

O modelo clássico de Preisach propõe que a resposta $P(t)$ correspondente à excitação $E(t)$ pode ser obtida calculando as seguintes integrais:

$$P(t) = \iint_{S^+(t)} \mu(\alpha, \beta) \hat{\gamma}_{\alpha\beta} E(t) d\alpha d\beta + \iint_{S^-(t)} \mu(\alpha, \beta) \hat{\gamma}_{\alpha\beta} E(t) d\alpha d\beta. \quad (4.1)$$

Por definição, $P_{\alpha\beta} = \hat{\gamma}_{\alpha\beta} E(t)$ é a polarização da partícula elementar do modelo e, portanto, deve valer $\hat{\gamma}_{\alpha\beta} E(t) = 1$ se $(\alpha, \beta) \in S^+(t)$ e $\hat{\gamma}_{\alpha\beta} E(t) = -1$ se $(\alpha, \beta) \in S^-(t)$. Usando esses resultados na eq.(4.1) obtemos

$$P(t) = \iint_{S^+(t)} \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta - \iint_{S^-(t)} \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta. \quad (4.2)$$

Podemos dar uma interpretação gráfica ao termo $\hat{\gamma}_{\alpha\beta} E(t)$ com o *loop* elementar mostrado na fig.4-1. Este *loop* de histerese é conhecido na literatura com o nome de histeron. Observe-se que pela definição do *loop* elementar, o cálculo de $P(t)$ não tem limitação de escala e por isso pode ser aplicado a qualquer sistema com número qualquer de partículas.

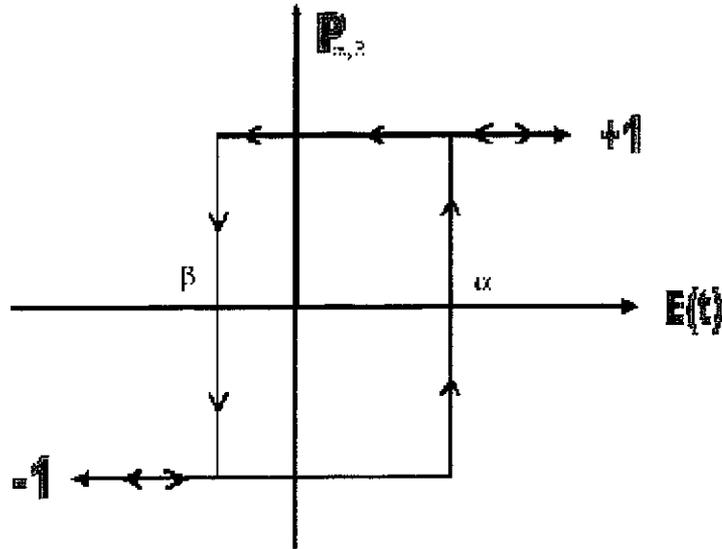


Figura 4-1: Loop elementar de histerese representando $P_{\alpha\beta}(t)$.

A função $\mu(\alpha, \beta)$, conhecida como função de Preisach, representa a distribuição estatística dos campos coercitivos à direita (α) e a esquerda (β) do histeron, razão pela qual μ deve ser nula para $\beta > \alpha$.

Supondo que a função μ é conhecida, o cálculo de $P(t)$ usando a eq.(4.1) só pode ser feito se conhecemos as regiões S^+ e S^- no semi-plano $\alpha \geq \beta$.

Seja $\mu = 0$ fora do triângulo \mathbf{T} de vértices (β_0, β_0) , (α_0, α_0) e (α_0, β_0) mostrado na fig.4-2. Tomando $E(t_0) < \beta_0$ teremos $\hat{\gamma}_{\alpha\beta}E(t) = -1$ e, conseqüentemente, todas as partículas estarão com polarização -1 no triângulo, resultando $S^- = \mathbf{T}$ e $S^+ = \{0\}$.

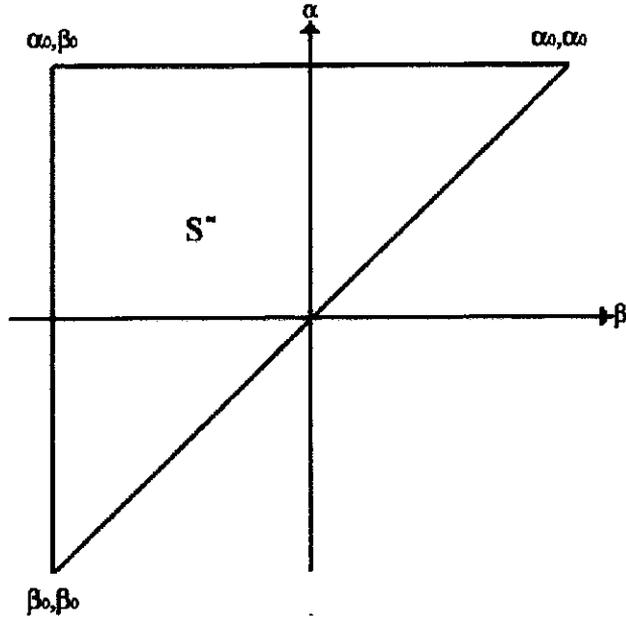


Figura 4-2: S^- é a região ocupada por partículas com $P_{\alpha\beta}(t_0)=-1$.

Se aumentarmos $E(t)$ até o valor $E(t_1)$ tal que $\beta_0 < E(t_1) < \alpha_0$, pela definição de *loop* elementar nos moveremos na direção positiva da coordenada α . O aumento do campo E inverte a polarização das partículas a partir do vértice inferior do triângulo T . O resultado é que o triângulo T fica dividido em duas regiões: uma $S^+(t_1)$, o triângulo de vértices (β_0, β_0) , $(E(t_1), E(t_1))$ e $(E(t_1), \beta_0)$, e outra $S^-(t_1) = T - S^+(t_1)$ mostradas na fig.4-3.

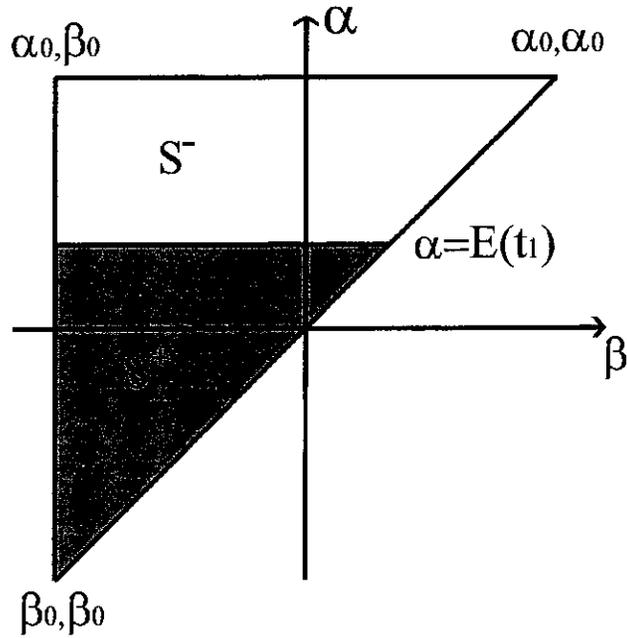


Figura 4-3: Regiões $S^+(t_1)$ e $S^-(t_2)$ formadas após aumentar o campo de E até $E(t_1)$.

Suponhamos agora que a partir de t_1 diminuimos $E(t)$ até o valor $E(t_2) > \beta_0$. Isto significa que nos movemos pela coordenada β e, portanto, a fronteira será uma reta paralela ao eixo α localizada em $\beta_0 = E(t_2)$. O resultado é que as partículas que ficam à direita desta fronteira terão novamente $P_{\alpha\beta} = -1$. As regiões formadas por esta nova fronteira são mostradas na fig.4-4.

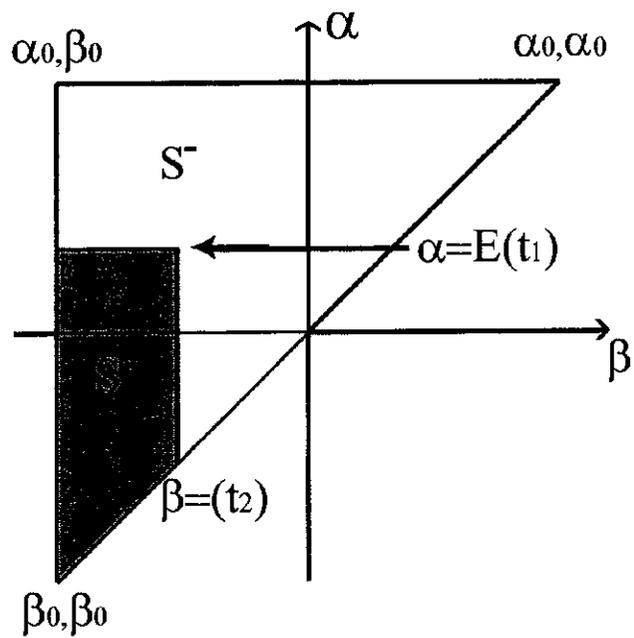


Figura 4-4: Regiões $S^+(t_2)$ e $S^-(t_2)$ formadas pela diminuição do campo E até $E(t_2)$ a partir do estado dado na fig.4-3.

Se novamente aumentarmos $E(t)$ a partir de $E(t_2)$ até o valor $E(t_3) < E(t_1)$ obtemos o resultado mostrado na fig.4-5.

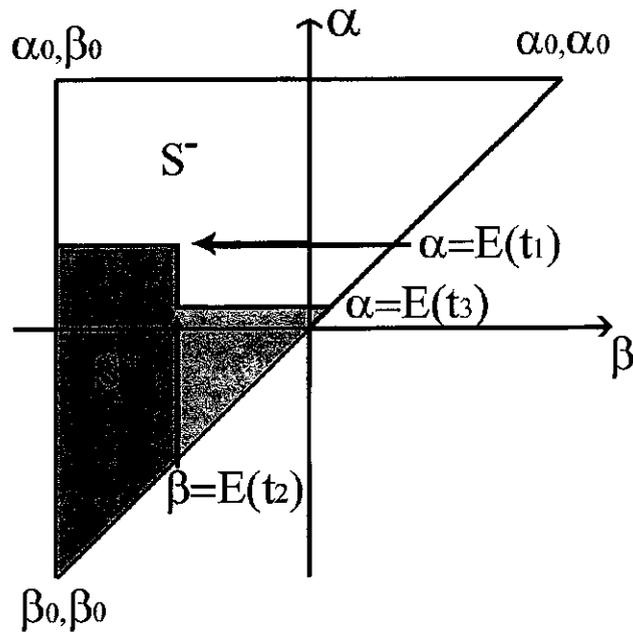


Figura 4-5: Regiões $S^+(t_3)$ e $S^-(t_3)$ formadas pelo aumento do campo E , partindo de $E(t_2)$ mostrado na fig.4-4 até $E(t_3)$.

Observe-se que se aumentássemos o valor $E(t)$ até o valor $E(t_3) \geq E(t_1)$, obteríamos uma fronteira plana como o mostrado na fig.4-3 para o valor $\alpha = E(t_1)$. Esta característica do modelo é chamada de *wiping-out*.

Da construção anterior podemos concluir que as regiões S^+ das partículas com $P_{\alpha\beta} = +1$ e S^- das partículas com $P_{\alpha\beta} = -1$, estarão sempre separadas por uma linha com forma de escada não ascendente na direção de β crescente. A forma desta linha representa no modelo a história de como foi polarizado o material.

4.3 O teorema da representação para obter a função

$$\mu(\alpha, \beta)$$

Obviamente, o modelo estaria incompleto sem um procedimento que permita obter a função $\mu(\alpha, \beta)$ a partir dos dados experimentais. Este procedimento recebe o nome de teorema da representação [44].

O cálculo é o seguinte: nos pontos α' e β , mostrados na fig.4-6, calculamos as polarizações e definimos a função:

$$F(\alpha', \beta) = P_{\alpha', \beta} - P_{\alpha'} = \int_{\beta}^{\alpha'} \left(\int_{\beta}^{\alpha'} \mu(\alpha, \beta) d\alpha \right) d\beta. \quad (4.3)$$

A integral na eq.(4.3) é conhecida como integral de Everett. Se derivamos a eq.(4.3), primeiro em relação a β e depois em relação a α' obtemos :

$$\mu(\alpha', \beta) = -\frac{\partial^2 F(\alpha', \beta)}{\partial \alpha' \partial \beta}. \quad (4.4)$$

Dois razões limitam o uso do teorema da representação. A primeira é que a aplicação de duas derivadas digitais aumenta o ruído e a segunda é que devemos medir sobre um grande número de pontos em *loops* interiores.

Na seção seguinte é apresentado um método desenvolvido como parte do trabalho de tese que só usa o *loop* mais externo de histerese chamado *loop* máximo ou *loop* saturado e, portanto, necessita somente uma derivada. Esse método também diminui o número de pontos experimentais necessários de n^2 para n , onde n é o número de pontos utilizados na varredura de E entre os valores extremos de $P(-\infty) = -P_{sat}$ e $P(\infty) = P_{sat}$.

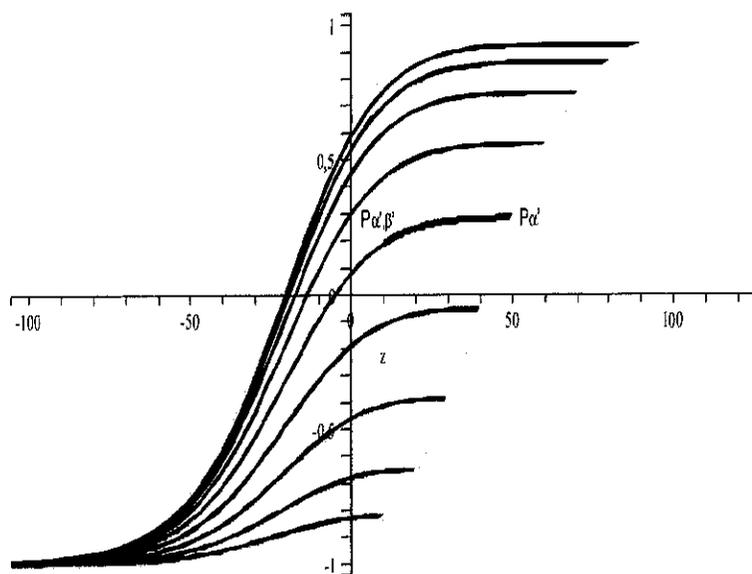


Figura 4-6: *Loops* usados para obter a função de Preisach.

4.4 O método para obter $\mu(\alpha, \beta)$

Uma questão importante é a seguinte: será possível, no caso de que a função de Preisach possa ser aproximada na forma $\mu(\alpha, \beta) = g(\alpha - E_{cp})g(\beta - E_{cm})$, determinar μ a partir de somente um dos ramos do *loop* máximo? Como a função g é supostamente uma função em forma de campana, os valores E_{cp} e E_{cm} resultam ser os campos nos quais estas funções são máximas. V. Meyer *et al* [41] propuseram o uso da derivada do ramo do *loop* máximo para a excitação crescente para calcular a função $g(E - E_{cp})$. Infelizmente, os parâmetros E_{cp} , E_{cm} e N (normalização de g), necessários à utilização da fórmula, não são conhecidos *a priori*.

Para solucionar este problema foi descoberto neste trabalho uma fórmula original exata que permite determinar μ a partir dos dados do *loop* saturado [50].

Quando a função de Preisach é dada na forma $\mu(\alpha, \beta) = g(\alpha - E_{cp})g(\beta - E_{cm})$, o ramo para o campo E crescente, que chamaremos $P_{up}(E)$, e o ramo para E decrescente, que chamaremos de $P_{dn}(E)$, podem ser calculados na forma seguinte.

Se na fig.4-3 tomamos $\alpha_0 \rightarrow \infty$, $\beta_0 \rightarrow -\infty$ e $E(t_1) = E$, vemos que a região S^+ toma a forma $-\infty \leq \alpha \leq E$ e $-\infty \leq \beta \leq \alpha$. Definindo $P_{sat} = \iint_{\mathbf{T}} \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$ com todas as partículas com $P = 1$ em \mathbf{T} na eq.(4.2) obtemos:

$$P_{up}(E) = 2 \int_{-\infty}^E g(\alpha - E_{cp}) d\alpha \int_{-\infty}^{\alpha} g(\beta - E_{cm}) d\beta - P_{sat}. \quad (4.5)$$

Um cálculo similar nos permite obter:

$$P_{dn}(E) = 2 \int_{-\infty}^E g(\beta - E_{cm}) d\beta \int_{\beta}^{\infty} g(\alpha - E_{cp}) d\alpha - P_{sat}, \quad (4.6)$$

onde $P_{sat} = P_{up}(\infty) = P_{dn}(\infty) = -P_{up}(-\infty) = -P_{dn}(-\infty)$.

Se na eq.(4.5) trocamos $\beta - E_{cm}$ por $\alpha - E_{cp}$ e posteriormente tomamos $\alpha = \delta - \tau$ obtemos a importante relação de simetria:

$$P_{dn}(E) = -P_{up}(\delta - E), \quad (4.7)$$

onde definimos $\delta = E_{cp} + E_{cm}$.

A eq.(4.7) nos mostra que apenas um dos ramos do *loop* máximo é suficiente para obter as propriedades da função de Preisach.

Por definição temos $P_{up}(ECP) = P_{dn}(ECM) = 0$, onde ECP é o campo coercitivo da direita do *loop* máximo e ECM o da esquerda. Aplicando a eq.(4.7) em $P_{dn}(ECM)$ obtemos: $P_{dn}(ECM) = -P_{up}(\delta - ECM) = 0$, mas como $P_{up}(E)$ é uma função monótona crescente ela só tem um zero e, portanto, $\delta - ECM$ deve ser ECP . Isto nos permite escrever

$$\delta = E_{cp} + E_{cm} = ECP + ECM. \quad (4.8)$$

A eq.(4.8) mostra que δ pode ser calculada como a soma dos campos coercitivos do *loop* máximo.

A perda de energia por ciclo num *loop* de histerese é dado pela integral

$$\oint_{loop} E \frac{dP(E)}{dE} dE = \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(E) E dE = \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(E) dE,$$

onde temos integrado por partes a integral de $\Theta(E)$ e definido que $\Theta(E) = P_{dn}(E) - P_{up}(E)$. No que segue veremos que a função $\Theta(E)$ joga um papel central na determinação da função g .

Usando as eq.(4.5) e (4.6) na definição de $\Theta(E)$ obtemos que

$$\Theta(E) = 2 \int \int_{S_{dn}^+} \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta - 2 \int \int_{S_{up}^+} \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$$

que pode ser reduzida a

$$\Theta(E) = 2 \int \int_{Q^+} \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta.$$

As regiões S_{dn}^+ , S_{up}^+ e Q^+ são mostradas na fig.4-7.

Devemos observar que porque as fronteiras da região Q^+ são paralelas às coordenadas

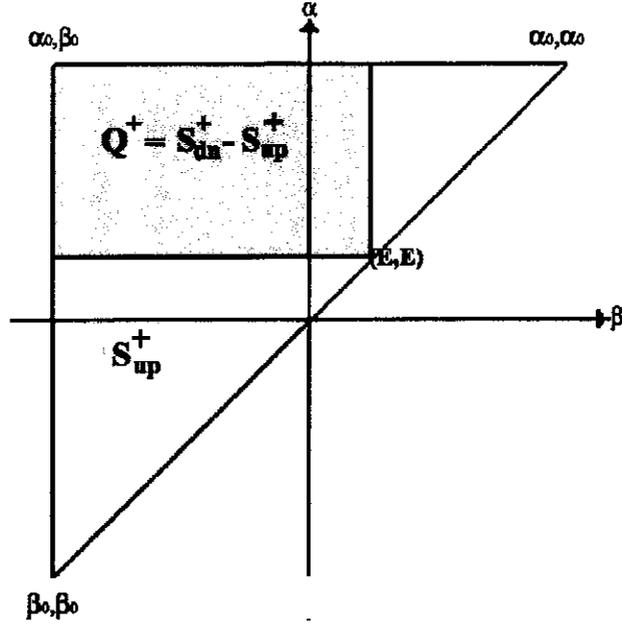


Figura 4-7: Região Q^+ corresponde a diferença entre S_{dn}^+ e S_{up}^+ .

α e β , a integral sobre esta região toma a forma:

$$\Theta(E) = 2 \int_E^\infty g(\alpha - E_{cp}) d\alpha \int_{\delta-E}^\infty g(\gamma - E_{cp}) d\gamma. \quad (4.9)$$

No que segue mostramos um procedimento simples que nos permita obter fórmulas algébricas para o cálculo de $\int_E^\infty g(\alpha - E_{cp}) d\alpha$ e da função $g(\alpha - E_{cp})$.

Para este propósito procuramos relações que nos permitam eliminar a segunda integral no segundo termo da eq.(4.9).

Obtemos uma primeira relação da normalização de g :

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\alpha - E_{cp}) = \int_{\delta-E}^\infty g(\gamma - E_{cp}) d\gamma + \int_{E+\Delta}^\infty g(\alpha - E_{cp}) d\alpha. \quad (4.10)$$

Se tomamos a eq.(4.9) para $E + \Delta$ obtemos:

$$\Theta(E + \Delta) = 2 \int_{E+\Delta}^{\infty} g(\alpha - E_{cp}) d\alpha \int_{2E_{cm}-E}^{\infty} g(\gamma - E_{cp}) d\gamma. \quad (4.11)$$

Por último, definindo $dP(E) = \frac{dP_{up}(E)}{dE}$ e usando a relação $g(\gamma) = g(-\gamma)$ na eq.(4.5) temos:

$$\frac{dP(\delta - E)}{dP(E + \Delta)} = \frac{\int_E^{\infty} g(\gamma - E_{cp}) d\gamma}{\int_{2E_{cm}-E}^{\infty} g(\alpha - E_{cp}) d\alpha}. \quad (4.12)$$

Combinando as eqs.(4.9), (4.10), (4.11) e (4.12) finalmente podemos escrever

$$\int_E^{\infty} g(\alpha - E_{cp}) d\alpha = \frac{1}{2N} \left\{ \Theta(E) + \Theta(E + \Delta) \frac{dP(\delta - E)}{dP(E + \Delta)} \right\} \quad (4.13)$$

Usando a fórmula da primeira derivada de $P_{up}(E)$ e a de $\Theta(E)$ na eq.(4.13) podemos escrever

$$g(E - E_{cp}) = \frac{dP(E)}{2N} \left\{ 1 + \frac{\Theta(E + \Delta)}{\Theta(E)} \frac{dP(\delta - E)}{dP(E + \Delta)} \right\} \quad (4.14)$$

Podemos agora obter uma fórmula para calcular E_{cp} . Derivando duas vezes a eq.(4.5) e levando em conta que para $E = E_{cp}$ a derivada de $g(E - E_{cp})$ é nula obtemos:

$$\Theta(E_{cp}) P''_{up}(E_{cp}) = P'_{up}(E_{cp}) P'_{up}(\delta - E_{cp}), \quad (4.15)$$

que define E_{cp} como a raiz de uma equação que só inclui dados experimentais.

Para finalizar devemos obter uma fórmula para N . Se tomamos $E = E_{cp}$ na eq.(4.13), o primeiro termo resulta igual a $N/2$, logo temos:

$$N = \left\{ \Theta(E_{cp}) + \Theta(E_{cp} + \Delta) \frac{dP(\delta - E_{cp})}{dP(E_{cp} + \Delta)} \right\}^{1/2}. \quad (4.16)$$

No anexo II damos um programa em Maple V que testa as eqs. (4.9) a (4.15) usando funções integráveis muito similares a Gaussianas.

No anexo III apresentamos o programa que permite calcular um *loop* saturado a partir

do estado de polarização nula.

Para caracterizar as regiões \mathbf{S}^+ e \mathbf{S}^- que definem um estado com $P = 0$, faremos uso de uma simetria de $\mu(\alpha, \beta)$. Se escrevemos $\mu(\alpha, \beta) = g(\alpha - E_{cp})g(\beta + E_{cm} - \delta)$, é simples verificar que $\alpha = \delta - \beta$ como é um eixo de simetria de μ . Portanto, podemos construir o estado com $P = 0$ se tomamos a região \mathbf{S}^+ definida pelas desigualdades $\mathbf{S}^+ = \{\alpha < -\beta + \delta, \alpha > \beta\}$.

Quando aumentamos E a partir de $\alpha = \delta/2$, somente as partículas no triângulo de vértices $(\delta/2, \delta/2)$, (E, E) e $(\delta - E, E)$ trocam de polarização $(-)$ para $(+)$, que nos permite escrever

$$P_0 = 2 \int_{\delta/2}^E g(\alpha - E_{cp})d\alpha \int_{\delta-\alpha}^{\alpha} g(\beta - E_{cm})d\beta \quad (4.17)$$

A construção do *loop* completo pode então ser feita com as equações (4.5),(4.7) e (4.17).

Cabe ressaltar que nossa definição do estado $P = 0$ para $\delta \neq 0$ generaliza o estado de $P = 0$ com $\delta = 0$ tratado em [41].

4.5 Discussão

Uma questão importante deve ser colocada. Suponhamos que obtivemos a função g dos dados do *loop* máximo. Se calcularmos $P(E)$ usando o modelo estático de Preisach para a função μ obtida, os *loops* interiores necessariamente cumprirão com as propriedades de *wiping-out* e congruência. Mas se os dados experimentais não cumprirem com as mencionadas propriedades, devemos abandonar este cálculo da função μ ? Várias modificações ao modelo clássico de Preisach foram introduzidas para explicar a falta de uma ou das duas propriedades mencionadas [44]. Mas a eq.(4.11) foi obtida usando o modelo de Preisach clássico e, é nesse contexto, que devemos discutir as limitações dos resultados.

A falta de congruência dos *loops* interiores se deve a que o campo que atua sobre cada *hysteron* é a soma do campo externo com o campo médio instantâneo dado pelos

outros *histerons* da amostra [51]. Neste caso, no cálculo de P pode ser usada a função g obtida, mas deve-se corrigir a excitação $E(t)$ somando um conveniente campo médio para reproduzir o comportamento dos *loops* interiores.

A perda da propriedade de *wiping-out* pelos *loops* interiores se deve a falta de acomodação rápida desses mesmos campos locais. Portanto, os resultados obtidos usando a função μ no modelo de Preisach só coincidirão com os dados experimentais correspondentes a *loops* interiores estabilizados pela aplicação de uma excitação cíclica.

4.6 Conclusões

A solução obtida para calcular a função g usando os dados do *loop* saturado resulta numa drástica simplificação da aplicação do teorema da representação, no caso em que a função de Preisach μ pode ser expressa como o produto $g(\alpha - E_{cp})g(\beta - E_{cm})$. Esperamos que esta contribuição permita facilitar a introdução do cálculo de Preisach nos simuladores de circuitos que possuam capacitores ferroelétricos como material dielétrico.

Capítulo 5

O Movimento do *Cantilever* no Modo Dinâmico de Operação de um *AFM*

5.1 Introdução

O *AFM* no modo de detecção *AC* pode ser operado em não-contato ou *tapping* dependendo do valor da amplitude de oscilação do *cantilever* em relação à distância média d entre ponta e amostra [20]. Se a_∞ é a amplitude de oscilação do *cantilever* vibrando longe da superfície, o modo de operação é definido como não-contato para $d > a_\infty$ e não-contato ou *tapping* para $d < a_\infty$. Em ambos os casos, a solução estacionária da equação de movimento do *cantilever* pode ser escrita como $a(d) \cos[\omega t + \phi(d)]$ [52], [53] sendo a a amplitude de oscilação, ω a frequência de vibração e ϕ a fase.

Vários autores [54], [55] mostraram que $a(d)$ e $\phi(d)$ são funções descontínuas de d e que se d_i é o valor de d onde aparece a descontinuidade, isto determina a fronteira entre trabalhar no modo de *tapping* [$a(d) > d, d < d_i$] ou no modo de não-contato [$a(d) < d, d > d_i$].

Neste capítulo é apresentada a continuação do trabalho desenvolvido durante o meu

mestrado [56]. A extensão desse estudo possibilitou compreender melhor a transição entre o modo de não-contato e *tapping*, em função da elasticidade do sistema ponteira-amostra, do fator de qualidade do *cantilever* e ainda estudar o comportamento do sistema em função altura da camada de contaminação.

5.2 O modelo numérico

Seja $u_0 + A \cos(\omega t)$ a distância entre a amostra e a extremidade fixa do *cantilever*. A força de interação $f(z)$ entre a ponta e a amostra, é dada pela equação de movimento do *cantilever*

$$f(z) = m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + k[z - (u_0 - h + A \cos(\omega t))], \quad (5.1)$$

onde m e ω_0 são a massa e a frequência de ressonância do *cantilever*, respectivamente, Q é seu fator de qualidade, k sua constante elástica e h é o comprimento da ponta.

Fazendo $z = A_0 u + d$, $d = A_0 \tilde{d}$, $\tau = \omega_0 t$, $\omega_0^2 = k/m$, $\Omega = \omega/\omega_0$, $G(\Omega)^2 = (1 - \Omega^2)Q^2 + \Omega^2$ e $A = A_0 G(\Omega)$ a eq.(5.1) torna-se

$$\ddot{u} + \frac{\dot{u}}{Q} + u - G(\Omega) \cos(\Omega\tau) = \frac{f(A_0[u + \tilde{d}]) - f(A_0\tilde{d})}{A_0 k}, \quad (5.2)$$

e

$$d = \left(u_0 - h + \frac{f(d)}{k} \right). \quad (5.3)$$

A solução estacionária da eq.(5.2) pode ser aproximada por

$$u(\tau) = [a(d)/A_0] \cos[\Omega\tau + \phi(d)]. \quad (5.4)$$

Se $d \rightarrow \infty$, a eq.(5.2), transforma-se na equação do oscilador harmônico forçado. Então, conclui-se que $a(\infty) = A_0$ e $\phi(\infty) = \varphi$, onde $\tan(\varphi) = Q(1 - \Omega^2)/\Omega$.

Recentemente, Gostmann et al. [58] propuseram a seguinte expressão para a força de

interação entre ponta e superfície ao se trabalhar em ultra alto vácuo (*UHV*)

$$f_{UHV}(u) = \Theta(u - \tilde{a}_0) \frac{HR}{6z^2} \left[\left(\frac{\tilde{a}_0}{u} \right)^6 - 1 \right] + \Theta(\tilde{a}_0 - u) K \sqrt{R} (\tilde{a}_0 - u)^{1.5} \quad (5.5)$$

onde o primeiro termo da equação é a força de Lennard-Jones f_{LJ} e o segundo a força elástica f_K que aparece quando a ponta toca a superfície. H é a constante de Hamaker, R o raio da ponta, $a_0 = A_0 \tilde{a}_0$ define a posição da superfície e K é a constante elástica para o sistema ponta-amostra. A função de Heaviside $\Theta(x)$ ($= 1$ para $x \geq 0$ e 0 para $x < 0$) define os subespaços onde agem cada componente de $f(u)$.

Ao se trabalhar em ambiente haverá sempre uma camada de contaminação sobre a superfície da amostra formada por água e poluentes com altura igual a $B_0 = A_0 \tilde{B}_0$ sobre a superfície da amostra. Devido a ela, é necessário acrescentar a força de adesão f_{ad} proveniente da tensão superficial ao redor da ponteira [59] tal que a força total fica expressa por

$$f(u) = f_{UHV}(u) - \Theta(\tilde{B}_0 + \tilde{a}_0 - u) 2\pi R \chi \quad (5.6)$$

onde χ é a constante da adesão de Dupré.

Redimensionando com A_0 os três termos de $f(u)$ obtemos

$$f_{LJ}(A_0 u, A_0 \tilde{a}_0) = f_{LJ}(u, \tilde{a}_0) / A_0^2 \quad (5.7)$$

$$f_K(A_0 u, A_0 \tilde{a}_0) = A_0^{3/2} f_K(u, \tilde{a}_0) \quad (5.8)$$

$$f_{ad}(A_0 u, A_0 \tilde{B}_0) = f_{ad}(u, \tilde{B}_0). \quad (5.9)$$

No anexo IV mostramos que é possível reduzir a eq.(5.1) à equação do oscilador harmônico forçado com coeficientes dependentes da amplitude de oscilação. Neste caso, as soluções da amplitude e da fase são funções algébricas dos primeiros termos do desenvolvimento de Fourier da força incluindo o termo de amortecimento.

Fora a elegância do método, ele permite obter uma equação compacta para a variação

da fase com a amplitude que foi explorada nas referências [60] e [61]. O cálculo da amplitude resulta numa equação implícita, de modo que sua solução envolve complexidades numéricas equivalentes à solução numérica da equação de movimento.

Para a integração da equação de movimento foi utilizado a rotina *odeint* do *Numerical Recipes Software*. Cada valor de μ foi calculado no tempo $2QT$ para obter somente soluções estacionárias. T é o período de oscilação.

5.3 Resultados experimentais e numéricos

As curvas de experimentais de aproximação foram obtidas num microscópio *Nanoscope III* da Digital operado no modo dinâmico de detecção em condição ambiente no Laboratório de Nanoscopia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ) coordenado pelo Prof. Dr. Rodrigo Prioli. Foram utilizadas como amostras filmes finos de carbono amorfo, vidro e polímeros de alta e baixa densidade, isto é, *HDPE* (*high density polyethylene*) e *LDPE* (*low density polyethylene*). A velocidade de aproximação da ponta em relação a superfície ficou fixa em 100 nm/s e cada ponto sobre a curva levou 2 ms .

Para a simulação foram fixadas as seguintes constantes: $a_0 = 1,4 \text{ \AA}$; $\chi = 0,3 \text{ N/m}$; $H = 10^{-19} \text{ J}$; $k = 67 \text{ N/m}$, $\Omega = \omega/\omega_0 = 0,9995, 1 \text{ e } 1,0005$; $Q = 415, 3; 526, 1 \text{ e } 560$; $R = 10 \text{ nm}$. Os valores em *GPa* para o módulo de Young são 500 (a-C), 8 (vidro), 0,86(*HDPE*), 0,21(*LDPE*) e $E_p = 47$ para a ponta de silício. O módulo de Young efetivo para o sistema ponteira-amostra é dado por $1/K = 3(1/E_p + 1/E_s)/4$.

A fig.5-1 mostra as curvas de amplitude obtidas experimentalmente e por simulação ao aproximar e afastar a ponta da superfície do filme de carbono para três diferentes valores de Ω . A amplitude livre do *cantilever* longe da superfície foi fixada em $a_\infty = 80 \text{ nm}$. O valor da altura ($B_0 = 8 \text{ nm}$) da camada de contaminação utilizado nas curvas da fig.5-1 foi obtida por comparação entre curvas experimentais e simuladas feitas para diferentes alturas.

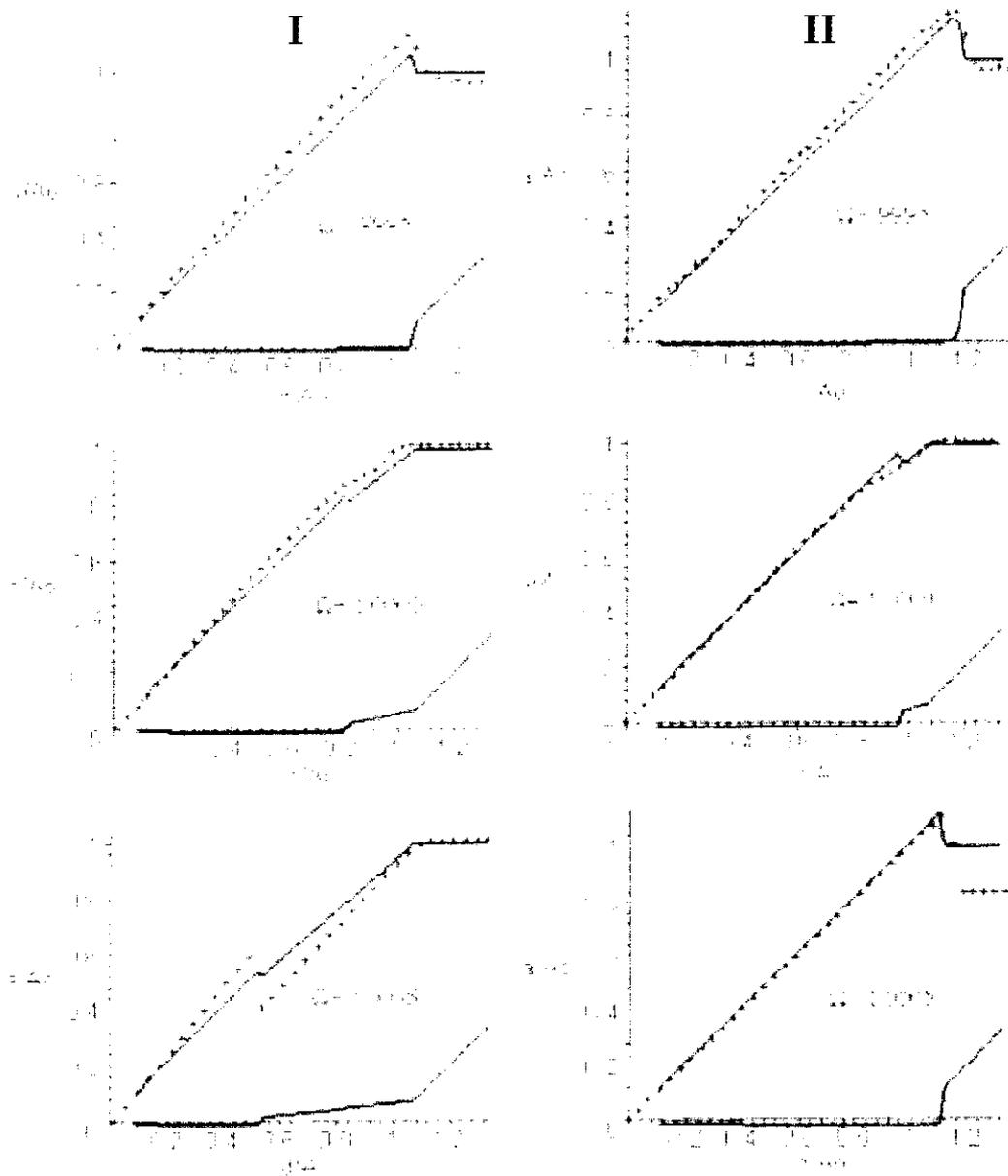


Figura 5-1: Curvas de amplitude experimentais (×) e simuladas numericamente (—). Na coluna I estão representadas as curvas de aproximação e na coluna II de retração da ponteira. As curvas inferiores em cada gráfico representam o movimento do ponto de inversão do ciclo de oscilação perto da superfície.

As curvas embaixo de cada gráfico representam o movimento do ponto de inversão de cada ciclo da oscilação próxima a superfície. Esta superfície é definida como o plano onde a força de *Lennard-Jones* é nula. Então, é fácil determinar com essas curvas adicionais se o microscópio está trabalhando em não-contato (valor positivo do ponto de retorno) ou em *tapping* (valor negativo do ponto de retorno). Resultados similares foram obtidos para o para o vidro e para o *HDPE*.

A fig.5-2 mostra o polinômio de segunda ordem em $\tilde{B}_0/A_0^{1.5}$ obtido por mínimos quadrados calculando $d_i(A_0, B_0, K, \Omega)$ das simulações para diferentes valores de A_0, B_0, K e Ω . O erro quadrático médio é menor que 0,03 para cada curva. Isto é compatível com passo de 0,025 utilizado nos cálculos. O baixo valor da dispersão obtido para cada curva permite concluir que d_i depende de $(A_0/B_0)^{2.5}$, K e Ω . Na fig.5-2 também podemos ver os valores experimentais para o filme de carbono, vidro e *HDPE*, que estão em muito bom acordo com os cálculos.

Para amostras com elasticidade maior que 1 *MPa* e espessura da camada de contaminação menor que 100 *nm* o modelo apresentado prediz valores de d_i muito similares àqueles mostrados na fig.5-2. Entretanto, as curvas de amplitude experimentais para amostras com $K < 100$ *MPa* mostram que não há transição de não-contato para *tapping*, ou seja, a ponta não toca a superfície da amostra. Este fato está de acordo com as observações realizadas por São Paulo e Garcia [62] para um elastrômetro.

Também foi realizada uma análise da descontinuidade d_i em função do fator de qualidade do *cantilever*. Os valores de Q na simulação variaram entre 400 e 1200 para duas amostras com módulo de Young de 50 *GPa* e 500 *MPa*. A fig.5-3 mostra a dependência de d_i em função de $B_0/A_0^{2.5}$ para valores diferentes de Q .

Da fig.5-3 vemos que um aumento no valor do fator de qualidade gera um rápido decaimento de d_i . Logo, para evitar instabilidades no momento da medida o ideal é que se trabalhe com um Q tão baixo quanto possível. Outro dado que pode ser obtido das simulações é que para um $Q \geq 1200$ o microscópio operará sempre no modo de *tapping*. A discussão disto pode ser encontrada na íntegra na referência [57].

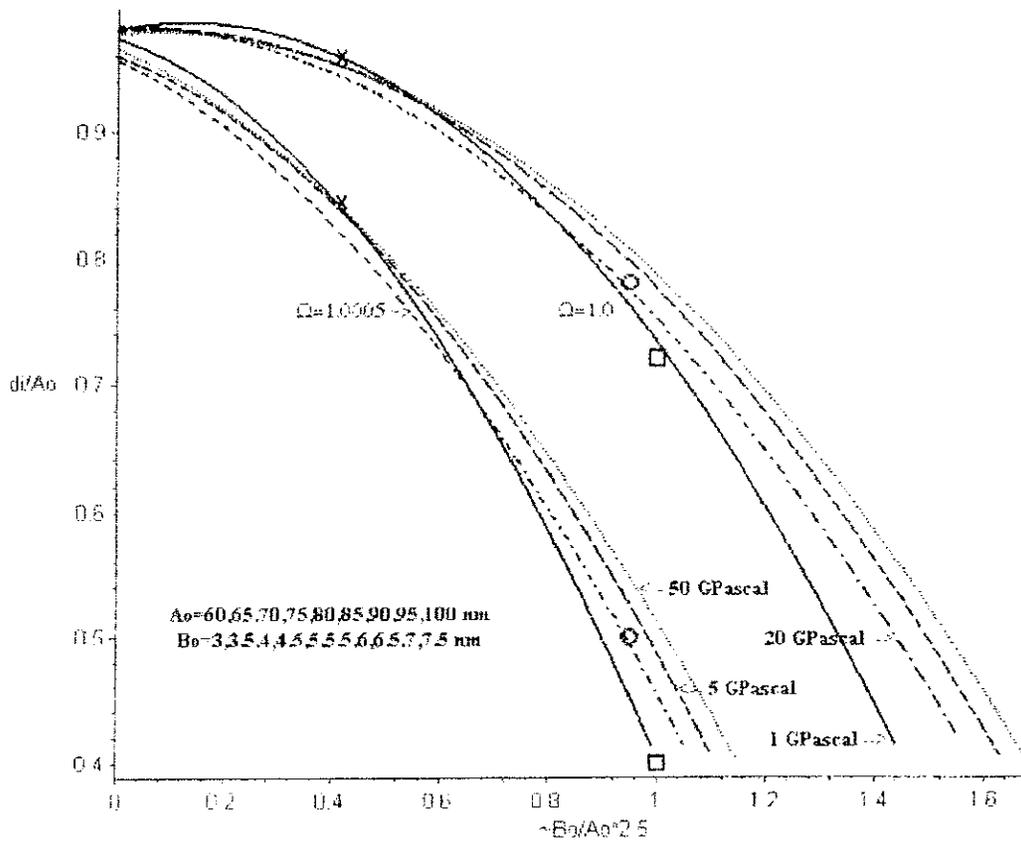


Figura 5-2: Posicionamento de d_i para diferentes valores de B_0/A_0 , Ω e K e valores experimentais para o filme fino de carbono (○), vidro (×) e HDPE (□).

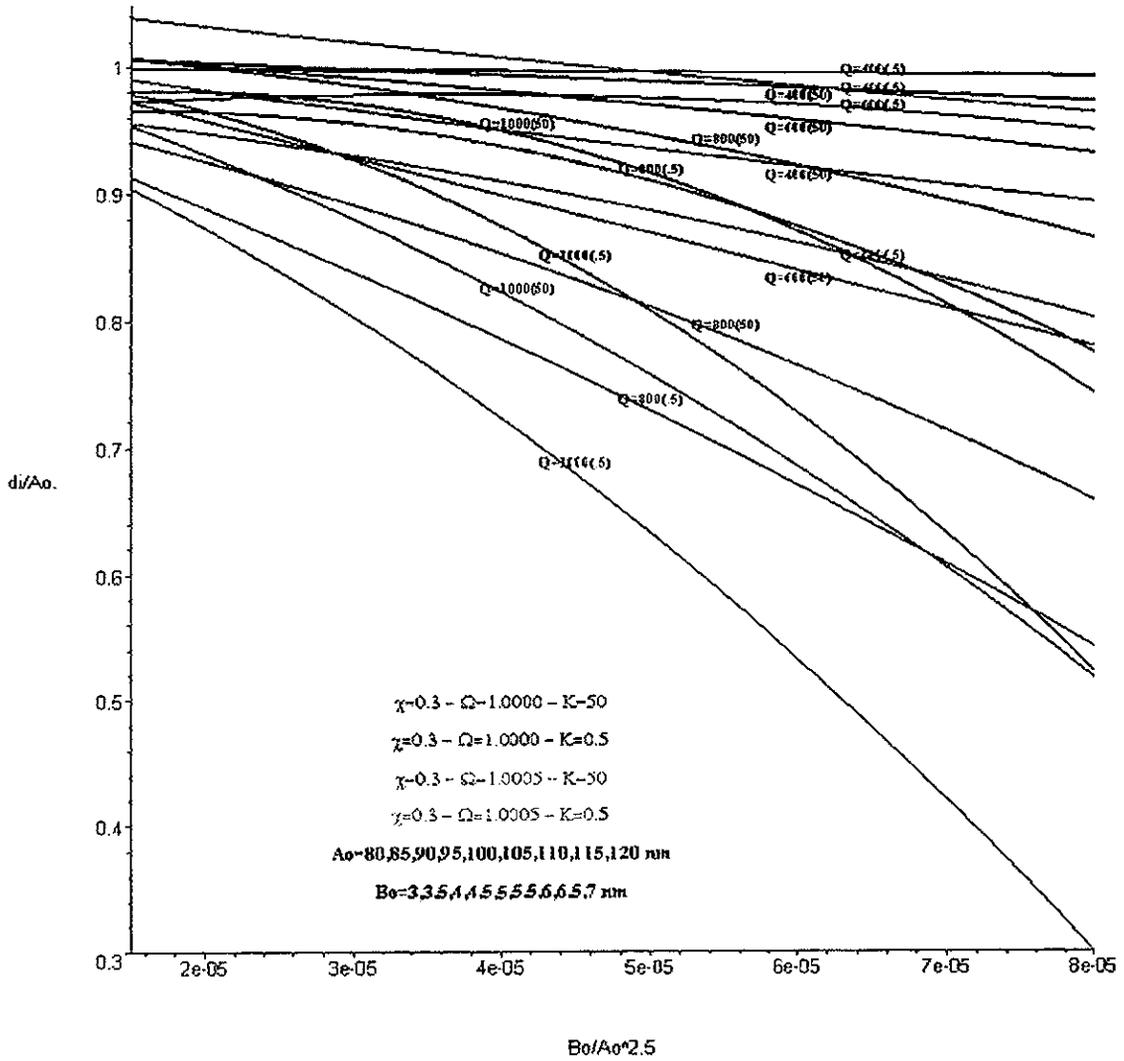


Figura 5-3: Posicionamento de d_i para diferentes valores de Ω , K e Q .

5.4 Discussão

Quando começamos a desenvolver as ferramentas necessárias para estudar domínios ferroelétricos, o método mais usado em *AFM* naquele momento era o *EFM*. Neste método a ponta oscila a uma distância da ordem de 100 a 200 *nm* da superfície. Mas usando o *AFM* em ambiente devemos esperar uma camada de contaminação de aproximadamente 100 *nm*. Isto nos leva a que a ponta estará sujeita a forças de capilaridade provocadas pela camada de contaminação, de forma que deveríamos esperar que o *AFM* operasse em não-contato ou *tapping*. Nesses últimos anos se popularizou o método de piezoresposta que opera no modo de contato e permite medir polarizações normais e paralelas à superfície da amostra. Essa é a razão por termos usado este último método nesta tese em lugar do *EFM*.

O trabalho desenvolvido neste capítulo é um estudo relevante de como se pode obter na imagem de topografia de uma superfície, contrastes diferentes para regiões de diferentes módulos de elasticidade. Para compreender a necessidade de nossos cálculos, suponhamos que temos uma superfície com regiões com módulos de elasticidade $K_1 < K_2$. Neste caso, podemos fazer uma aproximação da ponteira de modo que a distância média d entre ponta e superfície cumpra com a relação $d_1 < d < d_2$. Então, teremos que a região de módulo K_1 será explorada no modo de *tapping* e a de módulo K_2 no modo de não-contato. Com este artifício a imagem topográfica da superfície mostrará as regiões de módulo K_1 com diferente contraste das de K_2 .

Cabe destacar finalmente, que a equação diferencial que descreve o movimento da ponteira é válida para qualquer valor da distância média entre ponta e amostra. Isto significa que é possível obter soluções para distâncias de poucos nanômetros que simulam muito bem o comportamento de uma ponteira oscilando em contato. Portanto, o desenvolvimento deste capítulo pode ser usado também para simular a força de piezoresposta e assim determinar melhor os parâmetros experimentais que maximizam o contraste.

5.5 Conclusões

As simulações realizadas para compreender o movimento do *cantilever* no modo dinâmico mostram que para garantir que o microscópio opere no modo de *tapping* é conveniente trabalhar com frequências menores que a frequência de ressonância do *cantilever* e com valores elevados de amplitude de vibração. Entretanto, caso se deseje alternar entre o modo de não-contato e *tapping* deve-se assegurar que o *cantilever* vibre a frequências maiores que a frequência de ressonância e selecionar a amplitude apropriada para cada modo de operação. A espessura da camada de contaminação e o valor do fator de qualidade exercem uma influência determinante sobre o sistema. Para evitar o surgimento de instabilidades no sistema durante a medida é necessário trabalhar com fator de qualidade pequeno, suficiente apenas para que o *cantilever* tenha energia de restituição e não fique preso a camada de contaminação. Se a altura da camada de contaminação for muito grande, a ponta não penetra até a superfície amostra. Logo, é necessário um controle da umidade ambiente caso seja necessário trabalhar no modo de *tapping*.

Capítulo 6

Conclusões

A investigação dos filmes de Bi_4TiO_3 através de *AFM* revela que os filmes possuem uma superfície lisa com rugosidade menor que 10 nm e uma densidade elevada de grãos por μm^2 . O incremento da temperatura de cristalização de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ levou a um aumento linear médio do perímetro do grão de 163 para 434 nm . Para os filmes de $PbTiO_3$ depositados com temperatura de cristalização entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se que o filme cristalizado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta um perímetro de grão aproximadamente 641 nm , maior que o medido a $700\text{ }^\circ\text{C}$, e com uma microestrutura mais densa e uniforme que os filmes cristalizados às outras temperaturas. Esse fato provavelmente está relacionado a cinética de cristalização que favorece o surgimento de PbO no filme cristalizado a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Esses filmes também apresentaram uma superfície lisa com rugosidade menor que 9 nm .

Os dados obtidos no estudo de $PbTiO_3$, mostram que a tribologia das superfícies, em conjunto com outras técnicas de análise, fornecem resultados que mostram que em certas circunstâncias a cristalização dos filmes não segue o comportamento previsto nos modelos de crescimento.

A *PFM* implementada para estudar compostos ferroelétricos nesta tese, conseguiu atingir os resultados esperados. Com ela é possível obter imagens da polarização da superfície dos materiais ferroelétricos, controlar a polarização e obter curvas de histerese

local.

As medidas realizadas com esta técnica em filmes de *PZT* demonstram que os filmes têm domínios c^+ e c^- , fato que está de acordo com a fase tetragonal a temperatura ambiente. Também foi possível observar que a maioria dos grãos apresenta uma estrutura complexa de domínios e que uma mesma estrutura de domínios pode conter mais de um grão.

A técnica de *watershed* aplicada às imagens de polarização permite analisar a polarização de cada grão individualmente com grande precisão. A análise da variação da polarização dos filmes de *PZT* por grão, em função do potencial V_{dc} variando entre 0 e 6 V, mostra que para certos grãos a polarização aumenta muito menos que a polarização média. Interpreta-se este resultado como sendo consequência da criação de domínios *a* na superfície da amostra. Isto é suportado pela aparição na topografia de subestruturas de grãos como a observada na referência [63].

No caso dos filmes de *LiNbO₃* cristalizados 500 °C e 600 °C, a análise da polarização mostra que em ambos os filmes os grãos apresentam uma estrutura de domínios *a* e *c* e que esses grãos têm na sua maioria monodomínios. Essa estrutura de domínios apresentada pelos filmes de *LiNbO₃* está de acordo com a sua estrutura cristalina romboédrica na fase ferroelétrica a temperatura ambiente. As imagens de topografia dos filme não permitiram interpretar os dados destas amostras usando a técnica de *watershed*.

Futuramente se pretende aplicar a técnica de *PFM* a uma grande variedade de filmes finos ferroelétricos. Com esta técnica será possível estudar a estrutura de domínios em função dos diferentes parâmetros físicos que influenciam a cristalização dos filmes finos.

A automatização do sistema para aquisição de curvas de histerese, já testado, permitirá obter um número maior de curvas em menos tempo e com menor ruído. Com estes resultados, e usando o modelo clássico de Preisach, é possível determinar os parâmetros físicos que influenciam na variação da função de distribuição de Preisach. Para este fim foi desenvolvido um procedimento que permite obter com precisão a função de Preisach a partir dos dados experimentais do *loop* saturado. A análise sistemática de micro *loops* de histerese permitirá também avaliar a necessidade de usar modelos mais sofisticados

do que o modelo clássico de Preisach para a interpretação dos dados.

As simulações realizadas para compreender o movimento do *cantilever* no modo dinâmico revelam que, para determinar o modo de operação no qual se deseja trabalhar, é necessário escolher a frequência de excitação mais apropriada. Logo, para garantir que o microscópio opere no modo de *tapping* é conveniente trabalhar com frequências menores que a frequência de ressonância do *cantilever* e com valores elevados da amplitude de vibração. Entretanto, caso se deseje alternar entre o modo de não-contato e *tapping* deve-se assegurar que o *cantilever* vibre a frequências maiores do que a frequência de ressonância, devendo escolher-se a amplitude apropriada para cada modo de operação. A espessura da camada de contaminação e o valor do fator de qualidade exercem uma influência determinante sobre o sistema. Para evitar o surgimento de instabilidades no sistema durante a medida é necessário trabalhar com fator de qualidade pequeno, suficiente apenas para que o *cantilever* possua energia de restauração para não ficar preso na camada de contaminação. É fundamental um controle das condições ambientes de trabalho, já que camadas de contaminação elevadas impedem que a ponta entre em contato com a superfície da amostra. O método de simulação usado para estudar o comportamento dinâmico do *cantilever* no modo *ac*, pode ser usado para o caso em que a ponta está em contato com a superfície. Este fato permitirá desenvolver simulações dinâmicas para a técnica de *PFM*. Com estas simulações será possível determinar a influência da frequência de V_{ac} , do Q e do k do *cantilever*, assim como do K do sistema amostra-ponteira no contraste das imagens obtidas.

Anexo I - *Loop* de Histerese

Simulação de um loop saturado microscópico

usando o modelo de Preisach

```
> restart:with(plots):
```

Função integrável muito similar a uma Gaussiana.

```
> phi:=(x,d)->exp(-x/d)/(1+exp(-x/d))^2;
```

```
> plot(phi(x,10),x=-100..100);
```

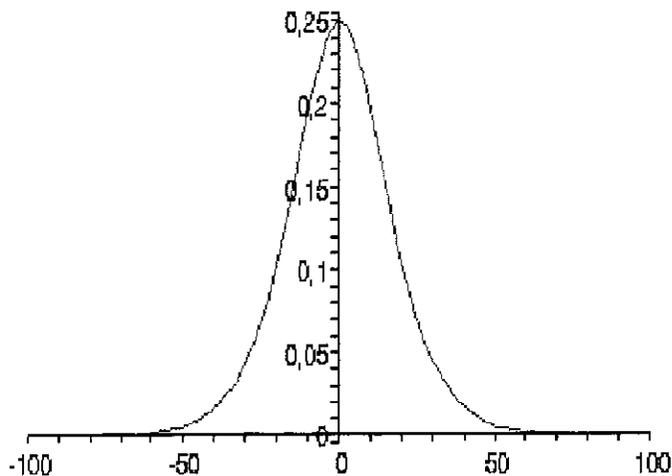


Figura I-1: Gráfico de uma função gaussiana.

Cálculo de alguns valores importantes de ϕ .

```
> phiEcm:=beta->A*exp(-(beta-Ecm)/sigma)/
```

$(1+\exp(-(\text{beta}-\text{Ecm})/\text{sigma}))^2$:

Calcula o valor da coordenada do máximo.

> CoordMax:=solve(diff(phiEcm(y),y),y):

Calcula o valor do máximo.

> Máximo:=phiEcm(CoordMax):

Calcula a largura de linha a altura metade.

> AlturaMedia:=solve(phiEcm(x)=Máximo/2,x):

> Largura:=evalf(AlturaMedia[2]-AlturaMedia[1]):

Calcula a integral de phiEcm.

> IphiEcm:=y->int(phiEcm(y),y):

Usa o resultado anterior para definir IphiEcm.

Integral definida IphiEcm entre -infinto e

E (o valor em -infinito é =0).

> IphiEcm:=y->A*sigma/(1+exp(-(y-Ecm)/sigma)):IphiEcm(alpha):

Normalização de phiEcm. Resulta de calcular

IphiEcm(infinity)-IphiEcm(-infinity)

> N:=A*sigma:

Cálculo do ramo do loop para E aumentando.

Integral indefinida de phiEcm.

> IphiEcm:=y->A*sigma/(1+exp(-(y-Ecm)/sigma)):IphiEcm(alpha):

Limite inferior da integral anterior. O limite superior é zero.

> LimInfIPup:=-A*sigma^2*exp(Ecp/sigma)^2/((-exp(Ecm/sigma)+
exp(Ecp/sigma))*exp(Ecp/sigma))+A*sigma^2*exp(Ecp/sigma)*
exp(Ecm/sigma)*(Ecp/sigma)/(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2-
A*sigma^2*exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*(Ecm/sigma)/
(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2:

Polarização do ramo ascendente

> Pup:=E->2*(-A*sigma^2*exp(Ecp/sigma)^2/((-exp(Ecm/sigma)+
exp(Ecp/sigma))*(exp(E/sigma)+exp(Ecp/sigma)))+A*sigma^2*

$$\frac{\exp(E_{cp}/\sigma) \cdot \exp(E_{cm}/\sigma) \cdot \ln(\exp(E/\sigma) + \exp(E_{cp}/\sigma))}{(-\exp(E_{cm}/\sigma) + \exp(E_{cp}/\sigma))^2 - A \cdot \sigma^2 \cdot \exp(E_{cp}/\sigma) \cdot \exp(E_{cm}/\sigma) \cdot \ln(\exp(E/\sigma) + \exp(E_{cm}/\sigma))} / (-\exp(E_{cm}/\sigma) + \exp(E_{cp}/\sigma))^2 - \text{LimInfFPup}:$$

Cálculo do ramo do loop com E diminuindo.

> phiEcp:=alpha->A*exp(-(alpha-Ecp)/sigma)/
 (1+exp(-(alpha-Ecp)/sigma))^2:

Calcula o valor da coordenada do máximo.

> CoordMax:=solve(diff(phiEcp(y),y),y):

Calcula o valor do máximo.

> Máximo:=phiEcp(CoordMax):

Calcula a largura de linha a altura metade.

> AlturaMedia:=solve(phiEcp(x)=Máximo/2,x):

> Largura:=evalf(AlturaMedia[2]-AlturaMedia[1]):

Calcula a integral indefinida de phiEcm.

> IphiEcp:=y->-A*sigma*exp(-(y-Ecp)/sigma)/
 (1+exp(-(y-Ecp)/sigma)):IphiEcp(beta):

Polarização do ramo descendente

> Pdn:=E->-2*(A*sigma^2*exp(Ecm/sigma)*exp(Ecp/sigma)/
 ((-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))*(exp(E/sigma)+
 exp(Ecm/sigma)))-A*sigma^2*exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*
 ln(exp(E/sigma)+exp(Ecp/sigma)))/(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2+
 A*sigma^2*exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*ln(exp(E/sigma)+
 exp(Ecm/sigma)))/(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2)-LimInfFPup:

Pontos experimentais.

Espesura do filme

> d1:=520E-9:

Dados do loop

> Inv:=[-20,-14],[-15,-14],[-10,-12],[-05,-12],[0,-09],

```

[5,-4],[10,4],[15,06],[20,12]:
> Inf:=NULL: # Loop ascendente
> for j from 1 to nops([Infv]) do
> Inf:=Inf,[Infv[j][1]/d1,Infv[j][2]/10]:od:
> GrfInf:=pointplot([Inf],symbol=BOX,style=LINE,thickness=2):
> Supv:=[-25,-13],[-20,-12],[-15,-09],[-10,-04],[-5,02],
[0,09],[5,10],[10,11],[15,13],[20,14],[25,16]:
> Sup:=NULL: # Loop descendente
> for j from 1 to nops([Supv]) do
> Sup:=Sup,[Supv[j][1]/d1,Supv[j][2]/10]:od:
> GrfSup:=pointplot([Sup],symbol=BOX,style=LINE,thickness=2):
>Pontos:=pointplot([Inf,Sup],symbol=BOX,labels=
["V/m","A.U"]): # Gráfico dos pontos experimentais

```

Valores das constantes para o loop

```

> n:=7:# Valores extremos para o gráfico.
> A:=d1^2/24:
> sigma:=6.4/d1:
> Ecp:=4.7/d1;
> Ecm:=-3.5/d1;
> ECP:=fsolve(Pup(x)=0,x);
> LarguraDeLinha:=Largura;

```

Gráfico completo

```

>Linear:=alpha->8.854E-12*635*alpha:
>GLinear:=plot(Linear(alpha),alpha=(n+1)*Ecm..n*Ecp,color=blue): >
GrfDown:=plot(evalf(Pdn(alpha))+Linear(alpha),alpha=(n+1)*Ecm..
n*Ecp,color=black,thickness=2):
>GrfUp:=plot(evalf(Pup(alpha))+Linear(alpha),alpha=(n+1)*Ecm..
n*Ecp,color=black,thickness=2):
>Gphi:=plot(phiEcp(x)/phiEcp(Ecp),x=n*Ecm..n*Ecp,

```

```
color=gray, filled=true):
```

```
> display(Pontos, GrfInf, GrfSup, GrfUp, GrfDown, Gphi);
```

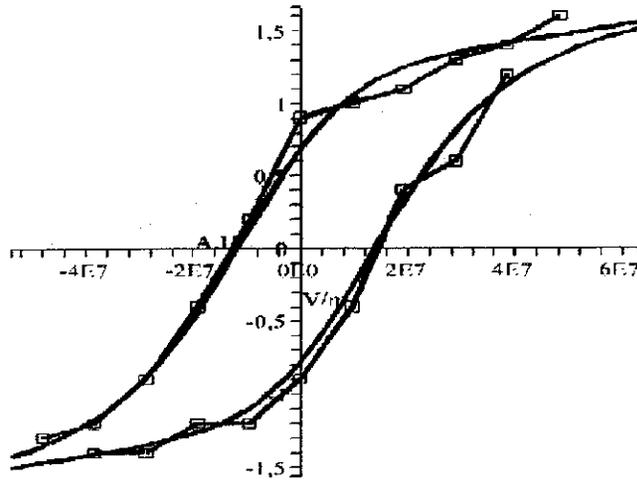


Figura I-2: Curva de histerese experimental ($-\square$); *fitting* da curva usando o modelo de Preisach ($-$); função utilizada para obter o *fitting* (em cinza).

Anexo II - Modelo de Preisach

```
> restart:with(plots):
```

```
===== > Este Módulo cria os dados
```

Valores iniciais para calcular o loop. (dimension = número de pontos, é importante para a precisão do resultado final)

```
> Phi:=beta->A*exp(-beta/sigma)/(1+exp(-beta/sigma))^2:
```

```
> IPhi:=unapply(int(Phi(x-Ecm),x),x):
```

```
> #printf(" Dados para a simulação\n");
```

```
> A:=1: sigma:=150: N:=evalf(A*sigma):
```

```
> delta:=20: Ecp:=40: Ecm:=delta-Ecp: Delta:=Ecp-Ecm:
```

```
dimension:=10*evalf(-ln(3-8^(1/2))*sigma):
```

Definição de dPup e Pup

```
> dPup:=E->2*A^2*sigma*exp(-(E-Ecp)/sigma)/(1+exp(-(E-Ecp)/sigma))^2/(1+exp(-(E-Ecm)/sigma)):
```

```
> Iup:=alpha->A^2*sigma^2*(exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*ln(exp(alpha/sigma)+exp(Ecp/sigma)))/(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2-exp(Ecp/sigma)^2/((-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))*(exp(alpha/sigma)+exp(Ecp/sigma))-exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*ln(exp(alpha/sigma)+exp(Ecm/sigma)))/(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2):
```

```
> Psat:=evalf(Iup(-infinity)):
```

```
> ECP:=fsolve(Pup(z),z=3*Ecp):
```

Fórmulas (4.5) e (4.6) Loop máximo normalizado

```
> Pup:=E->2*evalf(Iup(E))+Psat: # fórmula (5)
> G1:=plot(Pup(z)/Psat,z=-dimension..dimension+delta,color=red,
axes=NORMAL,thickness=2):
> G2:=plot(-Pup(delta-z)/Psat,z=-dimension..dimension+delta,color=blue,
axes=NORMAL,thickness=2):
> G3:=PLOT(CURVES([[delta,Pup(delta)/Psat],[delta,-Pup(0)/Psat]]),
COLOR(HUE,0),THICKNESS(2)):# delta Vermelho
> G4:=PLOT(CURVES([[Ecp,Pup(Ecp)/Psat],[Ecp,-Pup(delta-Ecp)/Psat]]),
COLOR(HUE,0.7),THICKNESS(2)):# Ecp Azul
> display(G1,G2,G3,G4);
```

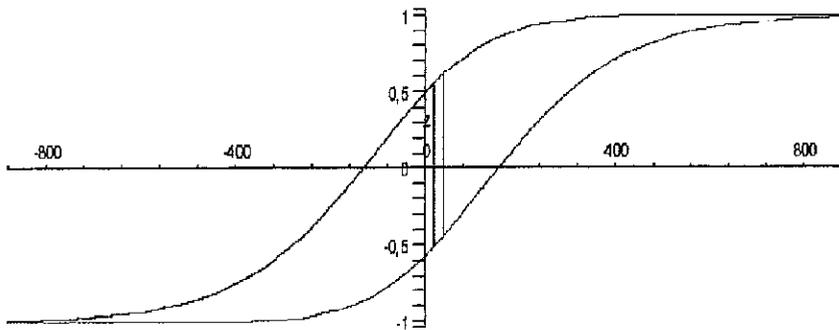


Figura II-1: Gráfico do *loop* de histerese simulado.

Fórmula (4.10) $\Rightarrow N = \text{IntPhi}(\delta-E) + \text{IntPhi}(E+\Delta)$

```
> G3:=plot(evalf(N),z=-dimension..dimension,color=yellow,
filled=true,axes=FRAMED):
> G4:=plot([IntPhi(delta-z)+IntPhi(z+Delta)],z=-dimension..
dimension,color=blue):
> G5:=PLOT(CURVES([[delta/2,0],[delta/2,-2*evalf(Pup(delta/2))]])):
> display(G3,G4);
```

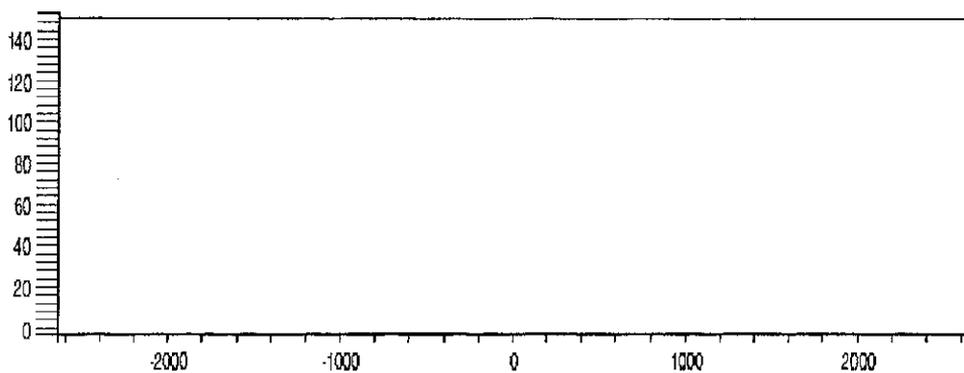


Figura II-3: Gráfico da fórmula 4.10.

Fórmula (4.11) $\Rightarrow \Theta(E+\Delta) = 2*\text{IntPhi}(E)*\text{IntPhi}(\delta-E)$

IntPhi(E) é a integral desde E até o infinito de Phi(E-Ecp)

```
> IntPhi:=E->A*sigma*(1-1/(1+exp(-(E-Ecp)/sigma))):
> G5:=plot(Teta(z+Delta),z=-dimension/2..dimension/2,
color=blue,axes=FRAMED):
> G6:=plot(2*IntPhi(z+Delta)*IntPhi(2*Ecm-z),z=-dimension/2..
dimension/2,color=yellow,filled=true):
> G7:=PLOT(CURVES([[delta/2-Delta,0],[delta/2-Delta,
Teta(delta/2)]])):
> display(G5,G6,G7);
```

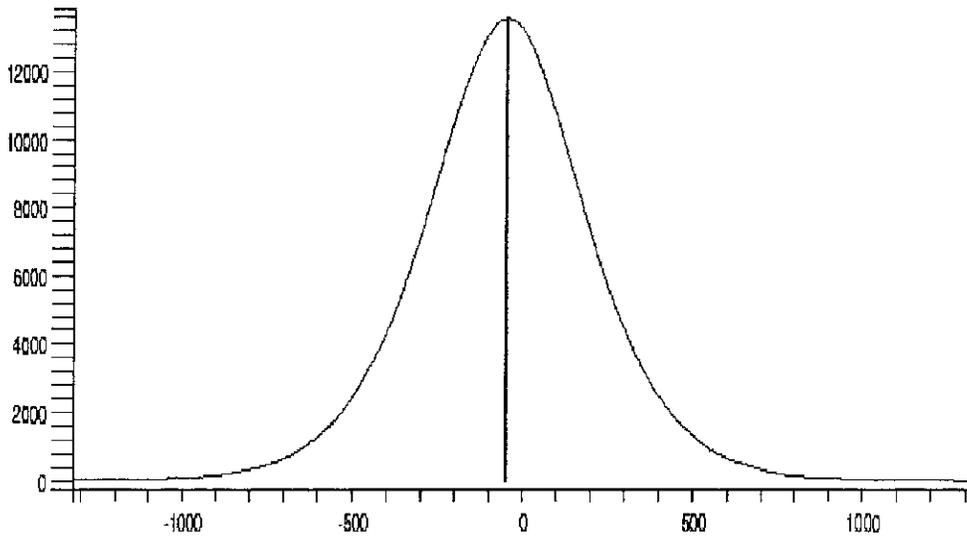


Figura II-4: Gráfico da fórmula 4.11.

Fórmula (4.12) \Rightarrow $dPup(\delta-E)/dPup(E+\Delta) =$

$IntPhi(E)/IntPhi(2*Ecm-E)$

> G3:=plot(IntPhi(2*Ecm-z)*dPup(delta-z),z=-dimension/4..

dimension/4,color=yellow,filled=true,axes=FRAMED):

> G4:=plot([IntPhi(z)*dPup(z+Delta)],z=-dimension/4..

dimension/4,color=blue):

> G5:=PLOT(CURVES([[[-delta,0],[-delta,evalf(IntPhi(Ecm)*dPup(Ecp))]]]]):

> display(G3,G4,G5);

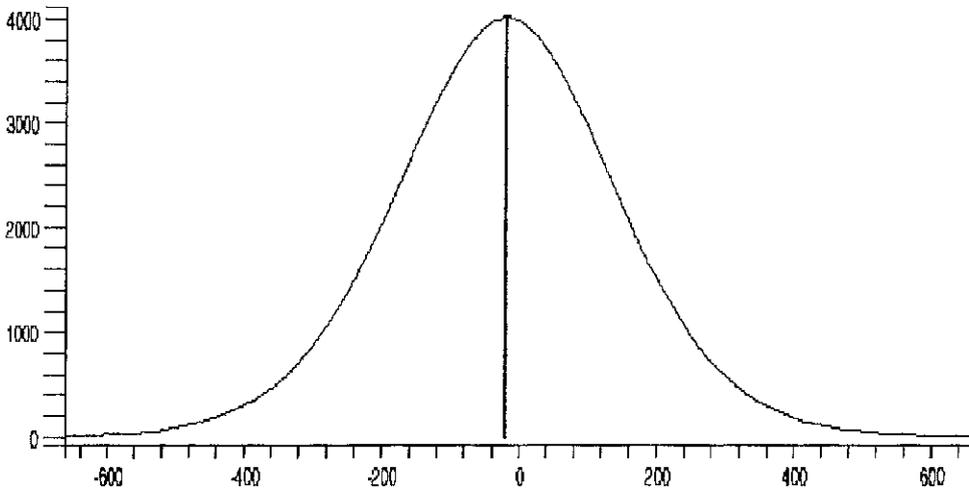


Figura II-5: Gráfico da fórmula 4.12.

**Passo 1 (obtida de (4.10) e (4.11)) $\Rightarrow \Theta(E+\Delta) =$
 $(N - \text{IntPhi}(\delta - E)) * \text{IntPhi}(2 * E_{cm} - E)$**

```
> G7:=plot('Teta(z+Delta),z=-dimension/4..dimension/4,
color=black,axes=FRAMED):
```

```
> G8:=plot(2*(evalf(N)-IntPhi(delta-z))*IntPhi(2*Ecm-z),
z=-dimension/4..dimension/4,
color=yellow,filled=true,axes=FRAMED):
```

```
> G9:=PLOT(CURVES([[ -Delta+delta/2,0],[ -Delta+delta/2,
Teta(delta/2)]))):
```

```
> display(G7,G8,G9);
```

**Passo 2 \Rightarrow a partir do passo 1 e (4.12) $\Rightarrow \Theta(E+\Delta) =$
 $2 * (N - \text{IntPhi}(\delta - E)) * \text{IntPhi}(E) * dP(E+\Delta) / dP(\delta - E)$**

```
> G7:=plot('Teta(z+Delta),z=-dimension-Delta..dimension,
color=black,axes=FRAMED):
```

```
> G8:=plot(2*(evalf(N)-IntPhi(delta-z))*IntPhi(z)*dPup(z+Delta)/
```

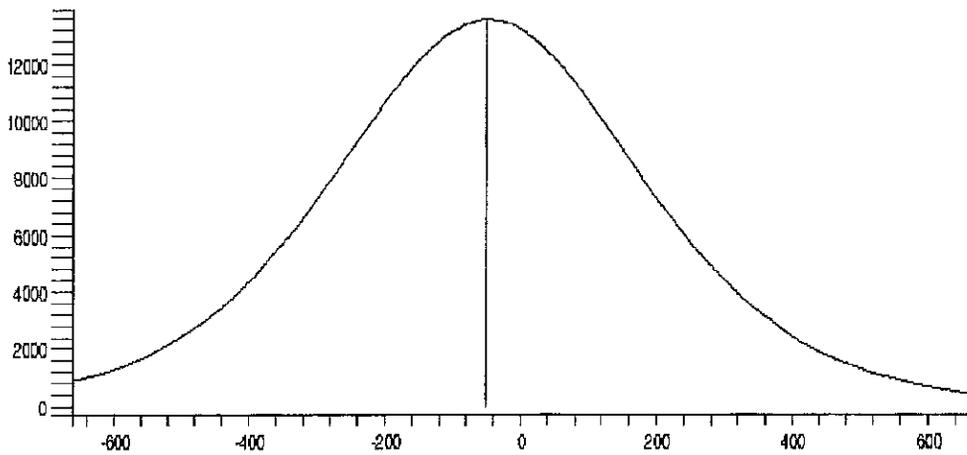


Figura II-6: Gráfico do passo 1.

```
dPup(delta-z),
z=-dimension-Delta..dimension,color=yellow,filled=true,
axes=FRAMED):
> G9:=PLOT(CURVES([[[-Delta+delta/2,0],[-Delta+delta/2,
Teta(delta/2)]]]]):
> display(G7,G8,G9);
```

**Passo 3 reordenando o passo 2 $\Rightarrow \Theta(\mathbf{E}+\Delta)*dP(\delta-\mathbf{E}) / dP(\mathbf{E}+\Delta)=$
 $2*N*IntPhi(\mathbf{E})-\Theta(\mathbf{E})$**

```
> G7:=plot(Teta(z+Delta)*dPup(delta-z)/dPup(Delta+z),z=-dimension..
dimension,color=black,axes=FRAMED):
> G8:=plot(2*evalf(N)*IntPhi(z)-Teta(z),z=-dimension..
dimension,color=yellow,filled=true,axes=FRAMED):
> display(G7,G8);
```

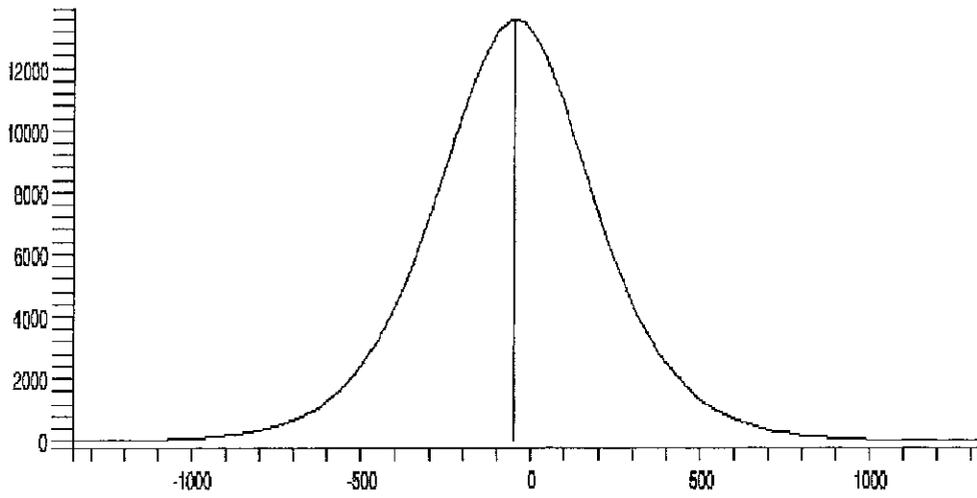


Figura II-7: Gráfico do passo 2.

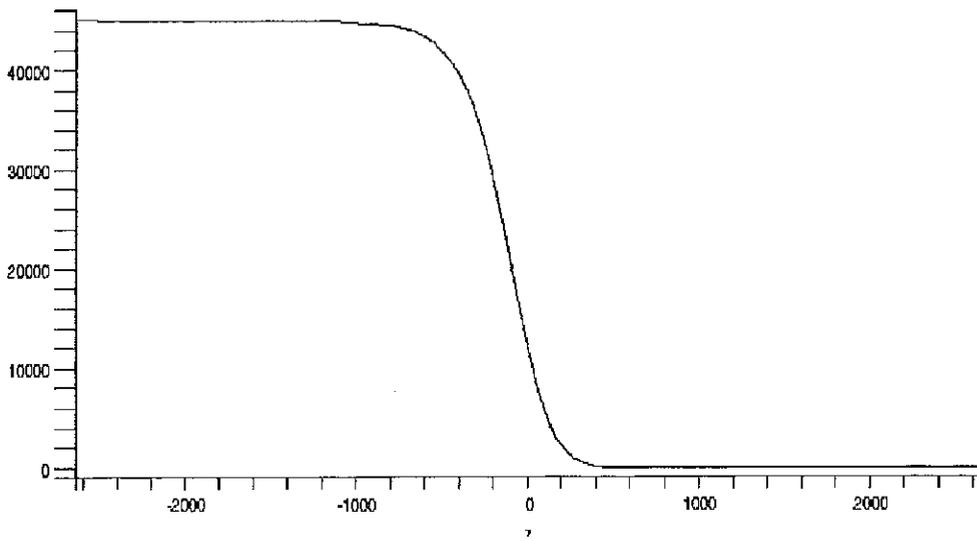


Figura II-8: Gráfico do passo 3.

Fórmula FINAL (4.13) $\Rightarrow \text{IntPhi}(E) = (\Theta(E) + \Theta(E + \Delta)) * dP(\delta - E) / dP(E + \Delta) / 2 / N$

```
> G7:=plot(IntPhi(z),z=-dimension..dimension,color=black,
axes=FRAMED):
>G8:=plot(((Teta(z)+Teta(z+Delta)*dPup(delta-z)/dPup(Delta+z))/2/evalf(N),
z=-dimension..
dimension,color=yellow,filled=true,axes=FRAMED):
> display(G7,G8);
```

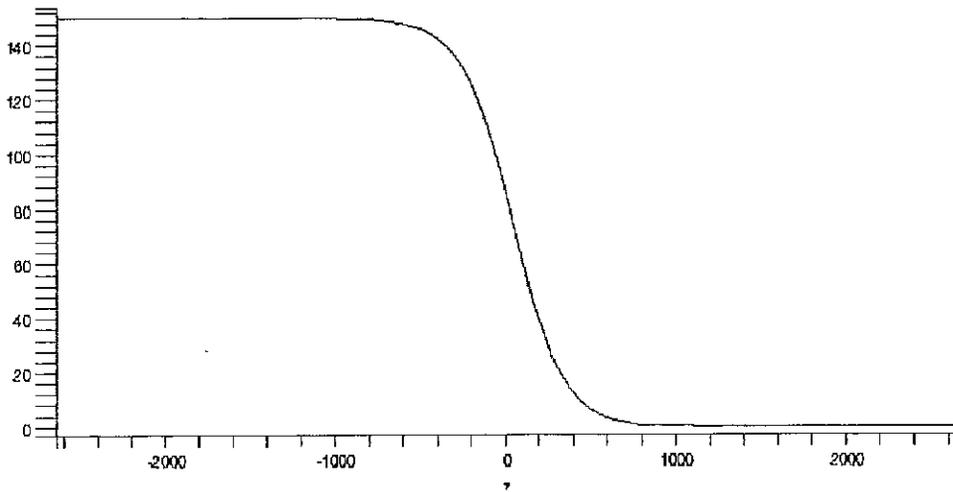


Figura II-9: Gráfico da fórmula 4.13.

Fórmula FINAL (4.14) $\Rightarrow g(E - E_{cp}) = dP(E) * (1 + [\Theta(E + \Delta) / \Theta(E)] * [dP(\delta - E) / dP(E + \Delta)]) / (2 * N)$

```
> G7:=plot(Phi(z-Ecp),z=-dimension/2..dimension/2,
color=black,axes=FRAMED):
>G8:=plot(dPup(z)*(1+(Teta(z+Delta)/Teta(z))*
(dPup(delta-z)/dPup(Delta+z)))/2/evalf(N),
z=-dimension/2..dimension/2,color=yellow,filled=true,
```

```

axes=FRAMED):
> G9:=PLOT(CURVES([[Ecp,0],[Ecp,Phi(0)]))):
> display(G7,G8,G9);

```

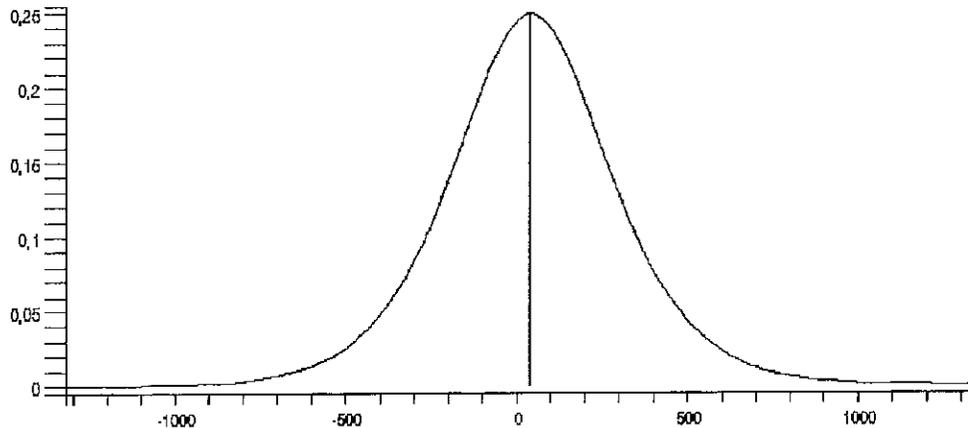


Figura II-10: Gráfico da fórmula 4.14.

Fórmula 4.15 para calcular Ecp

```

> ddPup:=unapply(diff(dPup(x),x),x):
> G13:=plot(Teta(z)*ddPup(z),z=-dimension/4..dimension/4,color=red,
axes=NORMAL,thickness=2):
> G14:=plot(dPup(z)*dPup(delta-z),z=-dimension/4..dimension/4,
color=blue,thickness=2):
> G15:=PLOT(CURVES([[Ecp,0],[Ecp,evalf(Teta(Ecp)*ddPup(Ecp))]]),
THICKNESS(2)):
> printf(" Dados para a simulação\n");
> printf(" A=%2.0f sigma=%3.0f delta=%3.2f Ecp=%5.2f Ecm=%5.2f
Delta=%5.2f N=%5.0f ECP=%5.2f \n",A,sigma,delta,Ecp,Ecm,Delta,N,ECP);
> display(G13,G14,G15);
> eqn:=x->evalf(Teta(x)*ddPup(x)=dPup(x)*dPup(delta-x)):

```

```
> Ecp1:=fsolve(eqn(x),x=ECP);
```

Dados para a simulação

A= 1 sigma=150 delta=20.00 Ecp=40.00 Ecm=-20.00

Delta=60.00 N= 150 ECP=152.98

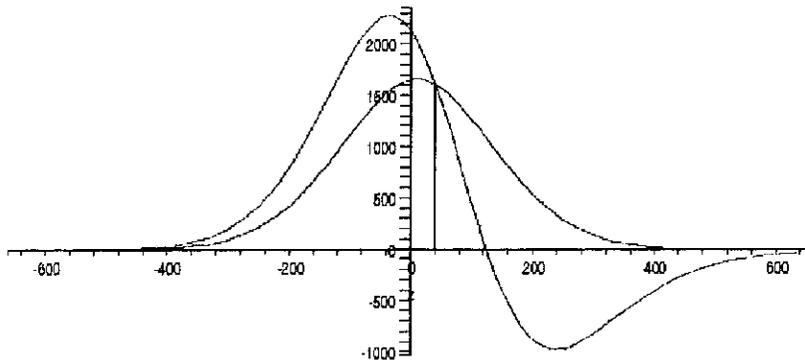


Figura II-11: Gráfico da fórmula 4.15.

```
Ecp1 := 40.00000008
```

Fórmula 4.16 para calcular N

```
> N1:=(Teta(Ecp1)+Teta(Ecp1+Delta))*
```

```
dPup(delta-Ecp1)/dPup(Delta+Ecp1))^(1/2);
```

```
N1 := 149.9999997
```

Anexo III - Cálculo do *loop* de histerese saturado a partir de $P = 0$

Este programa calcula o *loop* de histerese saturado a partir do estado com $P=0$. Também calcula os *loops* interiores usados pelo teorema da representação para obter $\mu(\alpha, \beta)$.

> restart:with(plots):

Definição da função g

> Phi:=beta->A*exp(-beta/sigma)/(1+exp(-beta/sigma))^2:

Dados para o cálculo

> A:=1: sigma:=15: N:=evalf(A*sigma):

> delta:=20: Ecp:=40: Ecm:=delta-Ecp: Delta:=Ecp-Ecm:

dimension:=5*evalf(-ln(3-8^(1/2))*sigma):

Definição: $P_{up}(E) = 2I_{up}(E) - P_{sat}$

> Iup:=alpha->A^2*sigma^2*(exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*

ln(exp(alpha/sigma)+exp(Ecp/sigma))/(-exp(Ecm/sigma)+

exp(Ecp/sigma))^2-exp(Ecp/sigma)^2/((-exp(Ecm/sigma)+

exp(Ecp/sigma))*(exp(alpha/sigma)+exp(Ecp/sigma)))-

exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*ln(exp(alpha/sigma)+

exp(Ecm/sigma))/(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2):

Calcula a polarização a partir do estado de polarização zero

> Pzero:=E->A*sigma*Int(Phi(x-Ecp)*(1/(1+exp(-(x-Ecm)/sigma)))-

$1/(1+\exp(-(-x-E_{cm}+\delta)/\sigma))), x=\delta/2..E):$

Calcula a polarização de saturação

```
> Psat:=-evalf(A^2*sigma^2*(exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*
Ecp/(sigma*(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2)-exp(Ecp/sigma)/
(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))-exp(Ecp/sigma)*exp(Ecm/sigma)*
Ecm/(sigma*(-exp(Ecm/sigma)+exp(Ecp/sigma))^2))):
```

Calcula Pup(E)

```
> Pup:=E->2*evalf(Iup(E))+Psat:
```

Calcula o campo coercitivo a direita

```
> ECP:=fsolve(Pup(z),z=3*Ecp):
```

Grafica em cinza a região que troca de S^- para S^+ quando E aumenta a partir de $\delta/2=10$ até 40.

```
> Gregiao:=inequal( {alpha>beta,alpha>-beta+20,alpha<40},
beta=-60..80, alpha=-60..80,optionsfeasible=(color=gray),
optionsopen=(color=black,thickness=2), optionsclosed=
(color=red, thickness=3),optionsexcluded=(color=white) ):
> Gtx1:=textplot([ 76, 4,'b'],font=[symbol,12]):
> Gtx2:=textplot([ 4,78,'a'],font=[symbol,12]):
> Gtx3:=textplot([ 46,36,"(E,E)"],font=[symbol,12]):
> Gtx4:=textplot([ 26,10,"(d/2,d/2)"],font=[symbol,12]):
> Gtx5:=textplot([-32,36,"(E,d-E)"],font=[SYMBOL,12]):
Gtx5a:=textplot([-29,36,"-"],font=[ARIAL,BOLD,14]):
> Gtx6:=textplot([ 10,60,"S-"],font=[ARIAL,BOLD,14]):
> Gtx7:=textplot([-34,20,"S+"],font=[ARIAL,BOLD,14]):
> Gtx8:=textplot([ 10,30,"S+"],font=[ARIAL,BOLD,14]):
> Gtx9:=textplot([ 75,64,"(a=b)"],font=[symbol,12]):
> Gtx10:=textplot([-27,64,"(a=d-b)"],font=[symbol,12]):
Gtx10a:=textplot([-23,64,"-"],font=[ARIAL,BOLD,14]):
```

```
> display(Gregiao,Gtx1,Gtx2,Gtx3,Gtx4,Gtx5,Gtx5a,
Gtx6,Gtx7,Gtx8,Gtx9,Gtx10,Gtx10a);
```

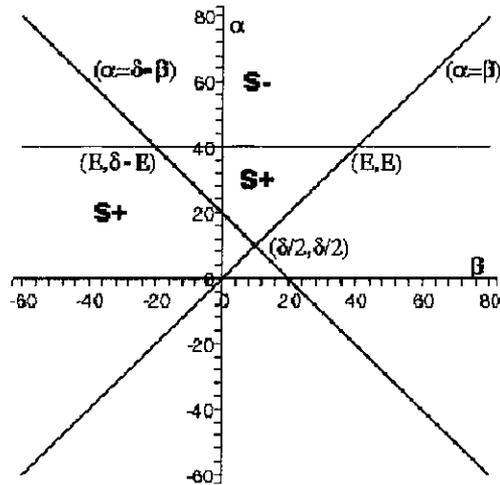


Figura III-1: Região para cálculo da polarização a partir do estado com $P = 0$.

Grafica os resultados

```
> G1:=plot(Pup(z)/Psat,z=-dimension..dimension+delta,
color=black,axes=NORMAL,thickness=3):
> G2:=plot(-Pup(delta-z)/Psat,z=-dimension..dimension+delta,
color=black,axes=NORMAL,thickness=3):
> G3:=plot(2*evalf(Pzero(y))/Psat,y=delta/2..dimension,
color=black,thickness=3):
> #display(G1,G2,G3);
```

Grafica os loops interiores necessários para implementar o teorema da representação

```
> Everett:=beta->A*sigma*(-A*exp(Ecm/sigma)*sigma/
((1+exp(Ecp/sigma)/exp(Es/sigma))*(exp(beta/sigma)+
```

```

exp(Ecm/sigma))) + A * exp(Ecm/sigma) ^ 2 * sigma / ((-exp(Ecp/sigma) +
exp(Ecm/sigma)) * (exp(beta/sigma) + exp(Ecm/sigma))) +
A * exp(Ecm/sigma) * sigma * exp(Ecp/sigma) * ln(exp(beta/sigma) +
exp(Ecp/sigma)) / (-exp(Ecp/sigma) + exp(Ecm/sigma)) ^ 2 -
A * exp(Ecm/sigma) * sigma * exp(Ecp/sigma) * ln(exp(beta/sigma) +
exp(Ecm/sigma)) / (-exp(Ecp/sigma) + exp(Ecm/sigma)) ^ 2):

```

```
> LoopsInteriores:=NULL:
```

```
> for Es from 10 to 90 by 10 do
```

```
> LoopsInteriores:=LoopsInteriores,plot((Pup(Es)-
2*(Everett(Es)-Everett(z)))/Psat,z=-dimension..Es,
color=red,thickness=2):od:
```

```
> Eo:=10:Es:=50:Gab:=plot((Pup(Es)-2*(Everett(Es)-
Everett(z)))/Psat,z=Eo..Es,color=blue,thickness=3):
```

```
> GP:=plot([Pup(z),-Pup(delta-z)],z=-dimension..dimension+
delta,color=blue,thickness=2):
```

```
> Gtx9:=textplot([60,0.28,"P(Es)"],font=[ARIAL,BOLD,10]):
```

```
> Gtx10:=textplot([8,0.28,"P(Eo)"],font=[ARIAL,BOLD,10]):
```

```
> display([LoopsInteriores],G1,G2,G3,Gab,Gtx9,Gtx10);
```

O loop de histerese começa com $E = \delta/2$ e finda em E_f tal que $P(E_f) = P_{sat}$.

Logo E é diminuído até $-E_f$. A partir deste ponto construímos os loops interiores aumentando E até E_s e depois decrescendo E até $-E_f$.

O processo é repetido para $E_s = 10, 20, \dots, 90$.

O segmento mostrado em azul começa em $P\alpha' = P(E_s)$ e finda em $P\alpha\beta = P(E_o)$.

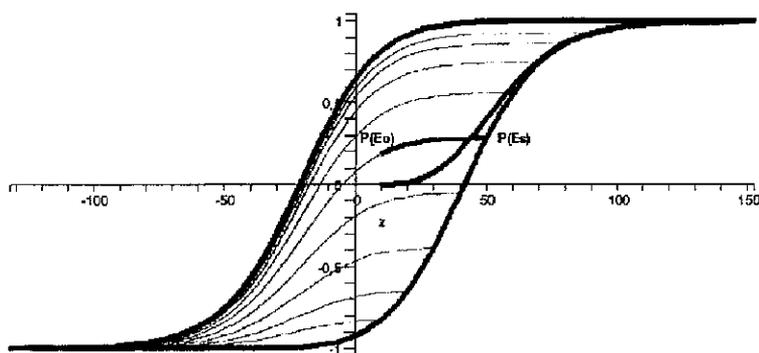


Figura III-2: *Loops interiores.*

Anexo IV - Equações diferenciais utilizadas no modo de *tapping*

Sistemas autônomos

Seja a equação diferencial

$$\begin{aligned}m\ddot{x} + kx &= \mu f(x, \dot{x}) = 0, \\k &= m\omega^2.\end{aligned}$$

Suporemos que o estado estacionário é dado pelas soluções:

$$\begin{aligned}x &= a \cos(\psi) \\ \dot{x} &= -a\omega \sin(\psi) \\ a &= a(t) \\ \psi &= \omega t + \vartheta(t).\end{aligned}$$

Derivando x e igualando a \dot{x} obtemos:

$$\dot{a} \cos(\psi) - a\dot{\vartheta} \sin(\psi) = 0.$$

Derivando agora \dot{x} e substituindo esse resultado na equação diferencial obtemos:

$$-\dot{a}\omega \sin(\psi) - a\omega\dot{\vartheta} \cos(\psi) = \mu f [a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] / m$$

com estas relações podemos montar o seguinte sistema de equações algébricas:

$$\begin{pmatrix} \cos(\psi) & -a \sin(\psi) \\ -\omega \sin(\psi) & -a\omega \cos(\psi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{\vartheta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \mu f [a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] / m \end{pmatrix}$$

resolvendo obtemos:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{\vartheta} \end{pmatrix} = -\frac{1}{a\omega} \begin{pmatrix} -a\omega \cos(\psi) & a \sin(\psi) \\ \omega \sin(\psi) & \cos(\psi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \mu f [a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] / m \end{pmatrix}.$$

Devido a que $a(t)$ e $\vartheta(t)$ devem variar muito pouco no estado estacionário no intervalo de tempo de $2\pi/\omega$, podemos tomar a média temporal num período resultando:

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -\frac{\mu}{2\pi m\omega} \int_0^{2\pi} f [a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \sin(\psi) d\psi \\ \dot{\vartheta} &= \omega - \frac{\mu}{2\pi am\omega} \int_0^{2\pi} f [a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \cos(\psi) d\psi. \end{aligned}$$

Definindo

$$\begin{aligned} \lambda_e(a) &= \frac{\mu}{\pi a\omega} \int_0^{2\pi} f [a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \sin(\psi) d\psi \\ \omega_e^2(a) &= \omega^2 - \frac{\mu}{\pi am} \int_0^{2\pi} f [a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \cos(\psi) d\psi \\ k_e(a) &= k - \frac{\mu}{\pi a} \int_0^{2\pi} f [a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \cos(\psi) d\psi, \end{aligned}$$

podemos reescrever as derivadas na forma:

$$\dot{a} = -\lambda_e(a)a/2m$$

$$\dot{\psi} = \omega_e(a),$$

onde $\omega_e^2(a) = k_e(a)/m$. Com estas definições resulta que

$$\dot{x} = -a\frac{\lambda_e(a)}{2m}\cos(\psi) - a\omega_e(a)\sin(\psi).$$

Derivando esta expressão obtemos:

$$\begin{aligned}\ddot{x} &= -\dot{a}\frac{\lambda_e(a)}{2m}\cos(\psi) - \frac{a}{2m}\frac{d\lambda_e(a)}{da}\dot{a}\cos(\psi) + a\frac{\lambda_e(a)}{2m}\dot{\psi}\sin(\psi) \\ &\quad -\dot{a}\omega_e(a)\sin(\psi) - a\frac{d\omega_e(a)}{da}\dot{a}\sin(\psi) - a\omega_e(a)\dot{\psi}\cos(\psi).\end{aligned}$$

Levando em conta as relações

$$\begin{aligned}-\dot{a}\frac{\lambda_e(a)}{2m}\cos(\psi) &= \frac{\lambda_e^2(a)}{4m^2}a\cos(\psi) \quad (*) \quad O(\mu) \\ -\frac{a}{2m}\frac{d\lambda_e(a)}{da}\dot{a}\cos(\psi) &= \frac{\lambda_e(a)}{4m^2}\frac{d\lambda_e(a)}{da}a\cos(\psi) \quad O(\mu^2) \\ a\frac{\lambda_e(a)}{2m}\dot{\psi}\sin(\psi) &= \frac{\lambda_e(a)}{2m}\omega_e(a)a\sin(\psi) \quad (*) \quad O(\mu) \\ -\dot{a}\omega_e(a)\sin(\psi) &= \frac{\lambda_e(a)}{2m}\omega_e(a)a\sin(\psi) \quad (*) \quad O(\mu) \\ -a\frac{d\omega_e(a)}{da}\dot{a}\sin(\psi) &= \frac{\lambda_e(a)}{2m}\frac{d\omega_e(a)}{da}a^2\sin(\psi) \quad O(\mu^2) \\ -a\omega_e(a)\dot{\psi}\cos(\psi) &= -\omega_e^2(a) \quad O(\mu),\end{aligned}$$

os termos marcados com um (*) podem ser reordenados na forma:

$$\frac{\lambda_e^2(a)}{4m^2}a \cos(\psi) + \frac{\lambda_e(a)}{m}\omega_e(a)a \sin(\psi) =$$

$$\frac{\lambda_e(a)}{m} \left[\frac{\lambda_e(a)}{2m}a \cos(\psi) - a\omega_e(a) \sin(\psi) \right] - \frac{\lambda_e^2(a)}{4m}a \cos(\psi) = -\frac{\lambda_e(a)}{m}\dot{x} - \frac{\lambda_e^2(a)}{4m^2}a \cos(\psi).$$

Substituindo e reordenando obtemos a equação transformada:

$$m\ddot{x} + \lambda_e(a)\dot{x} + k_e(a)x = -\frac{\lambda_e^2(a)}{4m^2}xp + \frac{\lambda_e(a)}{2m}\frac{d\omega_e(a)}{da}a^2 \sin(\psi) + \frac{\lambda_e(a)}{4m^2}\frac{d\lambda_e(a)}{da}x = O(\mu^2)$$

que mostra que até a segunda ordem do parâmetro μ , a equação diferencial é a equação de um oscilador amortecido, com amortecimento e frequências dependentes da amplitude.

Interpretação de $\lambda_e(a)$

Vejamos uma interpretação para $\lambda_e(a)$ através do princípio de balanço de energia. Se comparamos as duas equações vemos que na equação não modificada a força tem a forma $\mu f(x, \dot{x}) - kx$ e, na equação modificada, $-\lambda_e(a)\dot{x} - k_e(a)x$. Se calculamos o trabalho destas forças num período, levando em conta que os termos em x e \dot{x} são nulos e que a e ϑ variam muito pouco no intervalo de tempo num período obtemos:

$$-\lambda_e(a) \int_0^T \dot{x}^2 dt = \mu \int_0^T f(x, \dot{x}) \dot{x} dt$$

$$-\lambda_e(a) \int_0^{2\pi/\omega} a^2 \omega^2 \sin(\omega t + \vartheta) dt = -a\omega \mu \int_0^{2\pi} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \sin(\psi) dt$$

$$\pi a \omega \lambda_e(a) = \mu \int_0^{2\pi} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \sin(\psi) dt.$$

Interpretação de $k_e(a)$

Se calculamos a potência reativa, isto é, tomamos $\dot{x}(t + \frac{T}{4})dt$ em lugar de $\dot{x}dt$ obtemos:

$$-k_e(a) \int x \dot{x}(t + \frac{T}{4}) dt = \mu \int_0^T f(x, \dot{x}) \dot{x}(t + \frac{T}{4}) dt$$

$$-k_e(a) \int_0^{2\pi} a \cos(\psi) [-a\omega \cos(\psi)] dt = \mu \int_0^T f(x, \dot{x}) [-a\omega \cos(\psi)] dt$$

$$-k_e(a) \int_0^{2\pi} a \cos^2(\psi) dt = \mu \int_0^{2\pi} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \cos(\psi) dt$$

$$-a\pi k_e(a) = \mu \int_0^{2\pi} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \cos(\psi) dt.$$

Sistemas não autônomos

A seguir vamos aplicar a mesma técnica para sistemas não autônomos como é o caso de oscilações forçadas. Seja a equação diferencial:

$$m\ddot{x} + kx = \mu f(x, \dot{x}) + \mu E \sin(\nu t).$$

$$k = m\omega^2$$

Supomos, como na secção anterior, que o estado estacionário é dado pelas soluções:

$$x = a \cos(\psi)$$

$$\dot{x} = -a\omega \sin(\psi)$$

$$a = a(t)$$

$$\psi = vt + \vartheta(t).$$

Derivando x e igualando a \dot{x} obtemos:

$$\frac{d}{dt}[a \cos(\psi)] = \dot{a} \cos(\psi) - a\dot{\vartheta} \sin(\psi) - av \sin(\psi) = -a\omega \sin(\psi),$$

que pode ser reescrita como:

$$\dot{a} \cos(\psi) - a \sin(\psi)\dot{\vartheta} = a(v - \omega) \sin(\psi).$$

Derivando \dot{x} resulta:

$$\ddot{x} = -\dot{a}\omega \sin(\psi) - a\omega\dot{\vartheta} \cos(\psi) - a\omega v \cos(\psi).$$

Substituindo este resultado na equação diferencial e dividindo por $m\omega$ obtemos:

$$-\sin(\psi)\dot{a} - a \cos(\psi)\dot{\vartheta} - a(v - \omega) \cos(\psi) = \frac{\mu}{m\omega} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] + \frac{\mu E}{m\omega} \sin(vt).$$

Com estas relações podemos resolver o seguinte sistema de equações algébricas:

$$\begin{pmatrix} \cos(\psi) & -a \sin(\psi) \\ -\sin(\psi) & -a \cos(\psi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{\vartheta} \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} a(v - \omega) \sin(\psi) \\ a(v - \omega) \cos(\psi) + \frac{\mu}{m\omega} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] + \frac{\mu E}{m\omega} \sin(vt) \end{pmatrix}.$$

A solução resulta:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{\vartheta} \end{pmatrix} = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} -a \cos(\psi) & a \sin(\psi) \\ \sin(\psi) & \cos(\psi) \end{pmatrix} \times$$

$$\begin{pmatrix} a(v - \omega) \sin(\psi) \\ a(v - \omega) \cos(\psi) + \frac{\mu}{m\omega} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] + \frac{\mu E}{m\omega} \sin(vt) \end{pmatrix}.$$

Se usamos a igualdade $\sin(vt) = \sin(\psi - \vartheta) = \sin(\psi) \cos(\vartheta) - \cos(\psi) \sin(\vartheta)$ e tomamos o valor médio no intervalo $(0, 2\pi)$ obtemos:

$$\dot{a} = -\frac{\mu}{2\pi m\omega} \int_0^{2\pi} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \sin(\psi) d\psi - \frac{\mu E}{2m\omega} \cos(\vartheta),$$

$$\dot{\psi} = \omega - \frac{\mu}{2\pi am\omega} \int_0^{2\pi} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \cos(\psi) d\psi + \frac{\mu E}{2m\omega a} \sin(\vartheta).$$

Estas equações podem ser escritas na forma:

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -\frac{\lambda_e(a)}{2m} a - \frac{\mu E}{2m\omega} \cos(\vartheta) \\ \dot{\psi} &= \omega_e(a) + \frac{\mu E}{2m\omega a} \sin(\vartheta) \end{aligned}$$

Novamente expressamos \dot{x} usando estas duas últimas equações e obtemos:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \dot{a} \cos(\psi) - \dot{\psi} \sin(\psi) \\ &= \left[-\frac{\lambda_e(a)}{2m} a - \frac{\mu E}{2m\omega} \cos(\vartheta) \right] \cos(\psi) - a \left[\omega_e(a) + \frac{\mu E}{2m\omega a} \sin(\vartheta) \right] \sin(\psi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\dot{x} &= -\frac{\lambda_e(a)}{2m}a \cos(\psi) - a\omega_e(a) \sin(\psi) - \frac{\mu E}{2m\omega} [\cos(\vartheta) \cos(\psi) + \sin(\vartheta) \sin(\psi)] \\ &= -\frac{\lambda_e(a)}{2m}a \cos(\psi) - a\omega_e(a) \sin(\psi) - \frac{\mu E}{2m\omega} \cos(vt).\end{aligned}$$

Comparando com o caso autônomo teremos:

$$\begin{aligned}\ddot{x} &= -\dot{a}\frac{\lambda_e(a)}{2m} \cos(\psi) - \frac{a}{2m} \frac{d\lambda_e(a)}{da} \dot{a} \cos(\psi) + a\frac{\lambda_e(a)}{2m} \dot{\psi} \sin(\psi) \\ &\quad -\dot{a}\omega_e(a) \sin(\psi) - a\frac{d\omega_e(a)}{da} \dot{a} \sin(\psi) - a\omega_e(a) \dot{\psi} \cos(\psi) + \frac{\mu E v}{2m\omega} \sin(vt),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}-\dot{a}\frac{\lambda_e(a)}{2m} \cos(\psi) &= \frac{\lambda_e(a)}{2m}a \frac{\lambda_e(a)}{2m} \cos(\psi) \quad (*) \quad \frac{\lambda_e(a)}{2m} \frac{\mu E}{2m\omega} \cos(\psi) \cos(\vartheta) \\ -\frac{a}{2m} \frac{d\lambda_e(a)}{da} \dot{a} \cos(\psi) &= \frac{a}{2m} \frac{d\lambda_e(a)}{da} \frac{\lambda_e(a)}{2m} a \cos(\psi) \frac{a}{2m} \frac{d\lambda_e(a)}{da} \frac{\mu E}{2m\omega} \cos(\psi) \cos(\vartheta) \\ a\frac{\lambda_e(a)}{2m} \dot{\psi} \sin(\psi) &= a\frac{\lambda_e(a)}{2m} \omega_e(a) \sin(\psi) \quad (*) \quad a\frac{\lambda_e(a)}{2m} \frac{\mu E}{2m\omega a} \sin(\psi) \sin(\vartheta) \\ -\dot{a}\omega_e(a) \sin(\psi) &= a\frac{\lambda_e(a)}{2m} \omega_e(a) \sin(\psi) \quad (*) \quad \omega_e(a) \frac{\mu E}{2m\omega} \sin(\psi) \cos(\vartheta) \quad (\boxtimes) \\ -a\frac{d\omega_e(a)}{da} \dot{a} \sin(\psi) &= a\frac{d\omega_e(a)}{da} \frac{\lambda_e(a)}{2m} a \sin(\psi) \quad a\frac{d\omega_e(a)}{da} \frac{\mu E}{2m\omega} \sin(\psi) \cos(\vartheta) \\ a\omega_e(a) \dot{\psi} \cos(\psi) &= a\omega_e^2(a) \dot{\psi} \cos(\psi) \quad -\omega_e(a) \frac{\mu E}{2m\omega} \cos(\psi) \cos(\vartheta) \quad (\boxtimes)\end{aligned}$$

A segunda coluna contém os termos que correspondem ao caso autônomo e a terceira coluna os termos que vêm da força de *drive*. Todos são de segunda ordem em μ salvo os termos marcados com o símbolo \boxtimes que são de primeira ordem em μ se tomamos $\omega_e(a) \approx \omega$. Neste caso, estes dois termos tomam a forma $\frac{\mu E}{2m} \sin(vt)$. Somando este termo ao termo $\frac{\mu E v}{2m\omega} \sin(vt) \approx \frac{\mu E}{2m} \sin(vt)$ obtemos a equação diferencial:

$$m\ddot{x} + \lambda_e(a)\dot{x} + k_e(a)x = \mu E \sin(vt) + O(\mu^2),$$

que mostra também que no caso forçado a equação pode ser reduzida àquela do oscilador forçado onde a força elástica e a frequência dependem da amplitude.

As soluções obtidas para a aproximação

Definimos o estado estacionário do oscilador como aquele no qual $\dot{a} = 0$ e $\dot{\vartheta} = 0$.

Neste caso, se

$$\Delta_e(a)a = \frac{\lambda_e(a)}{2m\omega}a,$$

obtemos

$$\Delta_e(a)a = -\frac{\mu E}{2k} \cos(\vartheta),$$

onde

$$\Delta_e(a) = -\frac{\mu}{2\pi k} \int_0^{2\pi} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \sin(\psi) d\psi,$$

$$[\Omega_e(a) - \Omega] a = -\frac{\mu E}{2k} \sin(\vartheta),$$

$$\Omega_e^2(a) = 1 - \frac{\mu}{\pi a k} \int_0^{2\pi} f[a \cos(\psi), -a\omega \sin(\psi)] \cos(\psi) d\psi,$$

$$\Omega = \frac{v}{\omega}.$$

Estas relações nos permitem calcular:

$$tg(\vartheta) = \frac{[\Omega_e(a) - \Omega]}{\Delta_e(a)}$$

$$a^2 = \frac{(E/k)^2}{4 \{[\Omega_e(a) - \Omega]^2 + \Delta_e^2(a)\}}.$$

O limite para $f(x, \frac{dx}{dt}) \implies -\frac{m\omega}{Q} \frac{dx}{dt}$

Neste limite, a equação diferencial é aquela correspondente ao oscilador harmônico forçado. Portanto, devemos obter as condições nas quais as soluções tenham este limite.

Com este propósito calculamos $\Delta_e(a)$ e $\Omega_e^2(a)$.

$$\Delta_e(a) = -\frac{\mu}{2\pi m a \omega^2} \int_0^{2\pi} -\frac{m\omega}{Q} [-a\omega \sin(\psi)] \sin(\psi) d\psi = -\frac{\mu}{2\pi Q} \int_0^{2\pi} \sin^2(\psi) d\psi = \frac{\mu}{2Q},$$

$$\Omega_e^2(a) = 1 - \frac{\mu}{\pi Q} \int_0^{2\pi} \sin(\psi) \cos(\psi) d\psi = 1.$$

Na tabela IV.1 comparamos o resultado da aproximação para $\Omega - 1 = \epsilon \ll 1$ com as soluções do oscilador harmônico forçado.

Soluções	Aproximação	Osc. Harm. Forçado
$tg(\vartheta) =$	$-2\epsilon Q$	$-2\epsilon Q$
$a^2 =$	$\frac{1}{4\epsilon^2 + Q^{-2}} \left(\frac{E}{k}\right)^2$	$\frac{1}{4\epsilon^2 + Q^{-2} + 4\epsilon Q^{-2}} \left(\frac{E}{k}\right)^2$

Tabela IV.1: Comparando resultados da aproximação com as soluções do oscilador harmônico forçado

Tipicamente $\epsilon = |\Omega - 1| \leq 0,001$ e $60 \leq Q \leq 600$ resultando que a diferença nos denominadores está acotada na forma $10^{-6} \leq 4\epsilon/Q^2 \leq 10^{-8}$.

Bibliografia

- [1] G. Binnig and H. Rohrer, *IBM Journal of Research and Development*, **30**(4), (1986).
- [2] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- [3] F. Saurenbach and B. D. Terris, *Appl. Phys. Lett.* **56** (17), 1703(1990).
- [4] R. Lüthi, H. Haefke, P. Grütter, H. -J. Güntherrodt, L. Szcześniak and K. -P. Meyer, *Surf. Sci. Lett***285**, L498-502 (1993).
- [5] J. Valasek, *Phys Rev.* **17**, 475-81 (1921).
- [6] J..M. Herbert, *Ferroelectric Transducers and Sensors*, Gordon and Beach, New York (1982).
- [7] O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh, *Phys. Today* [July], 22-27 (1998).
- [8] A. Gruverman, O. Auciello and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* **69**(21), 3191 (1996).
- [9] V. V. Shvartsman and A. L. Kholkin, *Phys. Rev. B.*, **69**(1), 14102 (2004).
- [10] A. Roelofs, Schneller, K. Szot and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(27), 5231 (2002).
- [11] G. Tarrach, P. Lagos L., R. Hermans Z., F. Schlaprof, Ch. Loppacher and L. M. Eng, *Appl. Phys. Lett.* **79**(19), 3152 (2001).
- [12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York (1996).
- [13] D. Schwarzenbach, *Cristallography*, John Wiley, New York (1996).

- [14] C. Z. Rosen, B. V. Hiremath, R. Newnham, *Piezoelectricity*, American Institute of Physics, New York (1992).
- [15] D. Damjanovic, *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 1267 (1998).
- [16] Walter C. Mccrone, Lucy B. Mccrone and Jonh Gustav Delly, *Polarized Light Microscopy*, Ann Arbor Science, ann Arbor (1978).
- [17] J. A. Hatano and W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **98**, 409 (1955)
- [18] I. M. Watt, *The Principles and Praticce of Electron Microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1985).
- [19] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscope and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [20] V. B. Nunes, *Estudo da Dinâmica do Sistema Ponta-superfície no Modo de Tapping em um Microscópio de Força Atômica*, Tese de mestrado, CBPF (2000).
- [21] C. Harnagea, A. Pignolet, M. Alexe, D. Hesse and U. Gösele, *Appl. Phys. A*, **70**, 261 (2000).
- [22] P. Paruch, T. Tybell and J. -M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(4), 530 (2001).
- [23] H.Birk, J. Glatz-Reichenbach, Li Jie, E. Schereck and K.Dransfeld, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(2), 1162 (1991).
- [24] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York (1993).
- [25] P.Güthner and K. Dransfeld, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1137 (1992).
- [26] K. Frank, J. Besold, W. Haessler and C. Seegebarth, *Surf. Sci. Lett.*, **302**, L283 (1994).
- [27] T. Hidaka, T. Maruyama, M. Saitoh, N. Mikoshiba, M. Shimizu, T. Shiosaki, L. A. Wills, R. Hiskes, S. A. Dicarolis and J. Amano, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2358 (1996).

- [28] S. V. Kalinin and D. A. Bonnell, *Phys. Rev. B.*, **65**, 125408 (2002).
- [29] E.B. Araújo and J.A. Eiras, *J. Mat. Science Letters* ,**17**(10), 833 (1998).
- [30] P. A. Lessing, *Ceramica Bulletin*, **68**(5), 1002-1007 (1989).
- [31] E.B. Araújo and J.A. Eiras, *J. European Ceram. Society*, **19**(7), 1453 (1999).
- [32] E. Dayalan, C. H. Peng, S. B. Desu, in: A. S. Bhalla, K. M. Nair (Eds), *Ceramic Transactions, Ferroelectr. Films*, **25**, 279 (1992).
- [33] E.B. Araújo, V. B. Nunes, S. I. Zanette and J.A. Eiras, *Materials Letters*, **49**, 108 (2001).
- [34] C. Ignácio, A. R. soares, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes, j. A. Malmonge, V. B. Nunes, S. I. Zanette, E. B. Araújo, *Materials Science and Engineering A*, **346**, 223 (1992).
- [35] C. A. Guarany, L. H. Z. Pelaio, E. B. Araújo, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes and J. A. Eiras, *J. Phys: Condens. Matter*, **15**, 4851 (2003).
- [36] L. M. Eng, M. Bammerlin, CH. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, R. Lüthi, E. Meyer, TH. Huser, H. Heinzelmann and H. -J. Güntherodt, *Ferroelectrics*, **222**, 153 (1999).
- [37] H. R. Zeng, G. R. Li, G. R. Yin, Z. K. Xu, *Appl. Phys. A*, **76**, 401(2003).
- [38] C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev*, **35**, 269 (1930).
- [39] E.B. Araújo and J.A. Eiras, *Cerâmica*, **47**(301), 9 (2001).
- [40] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. Up Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim and K. No, *J. Appl. Phys* **89**(2), 1379 (2001).
- [41] V. Meyer, J-M. Sallese, P. Fazan, D. Bard and F. Pecheux, *Solid-State Eletronics*, **47**, 1479 (2003).

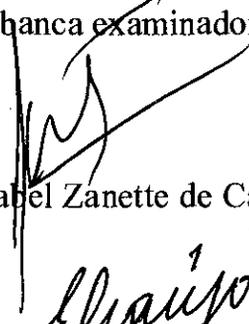
- [42] J. Serra, *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Academic Press, London (1988).
- [43] P. Krejci. and J. Sprekels , *Variations of domain and free-boundary problems in solid mechanics (Paris, 1997)*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (1999).
- [44] I.D. Mayergoyz. *Mathematical Models of Hysteresis*, Springer-Verlag (1991).
- [45] M. Brokate and J. Sprekels J, *Hysteresis and Phase Transitions*, Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [46] J. -Y. Parlange, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **12**, 77 (1980).
- [47] C. P. Bean,. *Phys.Rev.Lett.* **8**, 250 (1962).
- [48] R. Cross , Hysteresis, *The Handbook of Economic Methodology*, Edward Edgar (1995).
- [49] P. Preisach ,. *Zeitschrift für Physik*, **94**, 277 (1938).
- [50] V. B. Nunes, S. I. Zanette and A. O. Caride, submetido a *Solid-State Electronics*.
- [51] G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism*, Academic Press (1998).
- [52] N. Sasaki and M. Tsukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(15), L533 (1998).
- [53] J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid and V.B. Elings, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(15), 2613 (1998).
- [54] B. Anczykowski, J. P. Cleveland, D. Krüger, V. Elings and H. Fuchs, *Appl. Phys. A*, **66**, S885(1998).
- [55] Ricardo Garcia and Alvaro San Paulo, *Phys. Rev. B.*, **60**(7), 4961 (1999).
- [56] V. B. Nunes, S. I. Zanette, A. O. Caride, R. Prioli and A. M. F. Rivas, *Acta Microscopica*, **10**(1), 96 (2001).

- [57] V. B. Nunes, S. I. Zanette, A. O. Caride, R. Prioli, A. M. F. Rivas, *Materials Characterization*, **50**, 173 (2003)
- [58] B. Gostmann, C. Seidel, B. Anczykowski and H. Fuchs, *Phys. Rev. B.*, **60**(15), 11051 (1999).
- [59] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Capítulo 15, Academic Press, New York (1995).
- [60] L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(25), 3781 (1998).
- [61] L. Wang, *Surf. Science*, **429**, 178 (1999).
- [62] A. San Paulo and R. Garcia, *Ultramicroscopy*, **82**(10), 79 (2000).
- [63] C. Harnagea, *Local piezoelectric response and domain structure in ferroelectric thin films investigated by voltage-modulated force microscopy*, Ph. D. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg (2001).

**“ESTUDO DE FILMES FINOS FERROELÉTRICOS
UTILIZANDO MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA”**

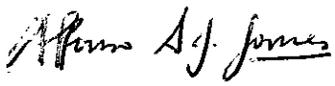
Valéria Batista Nunes

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Ministério da Ciência e Tecnologia, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:


Susana Isabel Zanette de Caride – Presidente/Orientador


Eudes Borges de Araújo


Fernando Lázaro Freire Junior


Affonso Augusto Guidão Gomes


Marcio Portes de Albuquerque

Rio de Janeiro, 09 de junho de 2004