

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades
dielétricas e não-ôhmicas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)**

RONALD TARARAM

Tese de Doutorado
2010

RONALD TARARAM

**Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades
dielétricas e não-ôhmicas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno

Araraquara
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

T176i Tararam, Ronald
Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades dielétricas e não-ôhmicas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) / Ronald Tararam. – Araraquara: [s.n], 2010
120 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Arana Varela
Co-orientador: Paulo Roberto Bueno

1. Físico-química. 2. Dielétrico. 3. RF sputtering. 4. EFM. 5. SPM. 6. Nanofios. I. Título.

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Ronald Tararam

E-mail: ronaldt@iq.unesp.br

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Rio das Pedras, SP

Filiação: José Nivaldo Tararam e Cecília Regina T. Tararam

Endereço Acadêmico: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
Instituto de Química, Departamento de Físico-Química.
Rua Professor Francisco Degni, s/nº
CEP 14800-900 - Araraquara, SP - Brasil
Telefone: (16) 33016643 Fax: (16) 33016692

2. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA NO PERÍODO

2.1. Artigos submetidos para publicação

TARARAM, R.; BDIKIN, I.; VARELA, J. A.; BUENO, P. R.; GRACIO, J.; KHOLKIN, A. Local electromechanical properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Materials Research Society**, 2010.

2.2. Artigos completos publicados em periódicos

RAMÍREZ, M. A.; BUENO, P. R.; TARARAM, R.; CAVALHEIRO, A. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Journal of Physics. D**, v. 42, p. 185503/1-185503/8, 2009.

BUENO, P. R.; TARARAM, R.; PARRA, R.; JOANNI, E.; RAMÍREZ, M. A.; RIBEIRO, W. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A polaronic stacking fault defect model for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features. **Journal of Physics D**, v. 42, p. 055404/1-055404/9, 2009.

BUENO, P. R.; SANTOS, M. A.; RAMÍREZ, M. A.; TARARAM, R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Relationship between grain-boundary capacitance and bulk shallow donors in SnO_2 polycrystalline semiconductor. **Physica Status Solidi A**, v. 205, p. 1694-1698, 2008.

PARRA, R.; JOANNI, E.; ESPINOSA, J. W. M.; TARARAM, R.; CILENSE, M.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescent $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based thin films synthesized by a sol-gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 4162-4164, 2008.

BRANKOVIC, Z.; BRANKOVIC, G.; VOKOTIC, V.; TARARAM, R.; VARELA, J. A. Mechanochemical synthesis of lead magnesium niobate ceramics in iron media. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, p. 875-879, 2008.

2.3. Resumos publicados em anais de congressos

TARARAM, R.; JOANNI, E.; SAVU, R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Growth and characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films deposited on Si/SiO₂/Ti/Pt substrates by RF magnetron sputtering. In: *Electroceramics XII, 2010, Trondheim. Electroceramics XII, 2010.*

TARARAM, R.; RAMIREZ, M. A.; LONGO, E.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Nature of potential barrier in polycrystal interfaces of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by electrostatic force microscopy. In: *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 2009, Cracow. 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 2009.*

TARARAM, R.; RIBEIRO, W. C.; RAMIREZ, M. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Detection of potential barriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline devices by electrostatic force microscopy. In: *VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Garujá. VII Encontro da SBPMat, 2008.*

FERNANDES-FILHO, R. B.; TARARAM, R.; PEREIRA, A.; PESSOA, R. S.; ABI-RACHED, R. S. G.; VAZ, L. G. Avaliação da rugosidade do titânio comercialmente puro após ação de fluoretos. In: *24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica e 2ª Reunião da Federação Latinoamericana, 2007, Atibaia. Brazilian Oral Research, 2007.*

PEREIRA, A.; FERNANDES-FILHO, R. B.; TARARAM, R.; ABI-RACHED, R. S. G.; CORREA, C. B.; VAZ, L. G. Influência do tempo de exposição de conjuntos implante-componente de titânio comercialmente puro (Ti c.p) em um meio fluoretado sobre a dureza. In: *24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica e 2ª Reunião da Federação Latinoamericana, 2007, Atibaia. Brazilian Oral Research, 2007.*

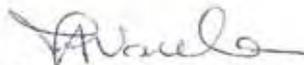
RAMIREZ, M. A.; TARARAM, R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Quantitative study of the potential barriers in metal oxide varistors (MOV) using electrostatic force microscopy (EFM). In: *VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal. VI Encontro da SBPMat, 2007.*

RONALD TARARAM

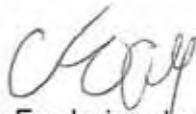
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 13 de agosto de 2010.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Arana Varela (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru



Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos



Prof. Dr. Reginaldo Muccillo
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - IPEN, São Paulo



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Ponta Grossa

*Aos meus pais,
pelo apoio na superação de mais esta etapa em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À minha família: meus pais, minha irmã e meus avós, pelo incentivo em cada momento deste trabalho. À Milena, pelo amor, carinho e compreensão que me dedica.

Aos Professores Dr. José Arana Varela e Dr. Elson Longo, pelas orientações, incentivo, conhecimentos compartilhados e pelo esforço conjunto.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno, pela atenção, enorme colaboração e amizade.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro e Prof^ª. Dr^ª. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza, pela excelente contribuição no exame de qualificação deste trabalho.

Ao Dr. Peter Hammer, pelas medidas de XPS e ensinamentos na técnica.

Aos amigos Ednan Joanni e Raluca Savu, pela grande ajuda com a técnica de RF sputtering.

Ao Dr. Miguel Ramírez, pela amizade, colaboração e longas discussões sobre o CCTO.

Aos amigos e companheiros do LIEC, sem exceções. Pessoas estas que sempre estarão presentes nos meus pensamentos.

Aos funcionários do Instituto de Química.

À FAPESP pelo financiamento.

RESUMO

A descoberta da alta constante dielétrica (κ) no $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) despertou grande interesse nesse material com estrutura tipo perovskita, principalmente por não apresentar uma transição de fase ferroelétrica ou comportamento relaxor comparado aos demais titanatos. O CCTO, sem adição de dopantes, apresenta também forte característica não-linear de corrente-tensão com possibilidade de aplicações em varistores. O comportamento elétrico do CCTO tem sido intensivamente discutido na literatura e tem sido atribuído a defeitos intrínsecos ou extrínsecos. Entretanto, não existe concordância na literatura em relação aos mecanismos que permitem explicar a origem dessas propriedades. O objetivo principal deste trabalho foi sinterizar cerâmicas de CCTO a 1100 °C por tempo variável e avaliar por Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X (XPS), Difração de Raios X (XRD), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia de Força Elétrica (EFM), e Microscopia de Varredura por Potencial de Superfície (SSPM) os defeitos cristalinos de grão e contorno de grão. Mecanismos de defeitos puntiformes do tipo substitucional e defeitos planares com falhas de empilhamento (*stacking faults*) foram discutidos para concordar com os resultados experimentais. Foi introduzindo o conceito de *polarons* na construção de um modelo para explicar a alta constante dielétrica do CCTO. Medidas elétricas em campo alternado, utilizando espectroscopia de impedância, enfatizaram os mecanismos de relaxação dos *polarons* no modelo proposto. No estudo de fenômenos de transporte em campo elétrico contínuo, para avaliar o comportamento não-ohmico do CCTO, foram realizadas medidas da densidade de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado (E). Essas medidas macroscópicas relacionam-se com medidas elétricas locais usando técnicas de EFM e SSPM. Com os resultados dessas técnicas, utilizadas no mapeamento de cargas espaciais e potenciais de superfície locais, foi possível propor um modelo de formação da barreira de potencial nos contornos de grãos do CCTO, influenciadas pela presença de defeitos cristalinos e *polarons*. Outro objetivo deste trabalho foi depositar filmes finos de CCTO em substratos de Si/SiO₂/Ti/Pt utilizando a técnica de *RF sputtering* em condições tais que o filme consistiu de nanofios alinhados de CCTO crescidos perpendiculares ao substrato. A morfologia dos filmes foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM) e por Microscopia de Força Atômica (AFM), mostrando que as dimensões dos nanofios dependem das condições de deposição (tempo e temperatura do substrato). A caracterização elétrica de um único nanofio ou de um microcapacitor desses nanofios mostrou uma resposta não linear de corrente-tensão, caracterizando dois estados de resistência para um mesmo potencial. Em função disto, foi sugerido um mecanismo para explicar esse comportamento de mudança de resistência, que está relacionado à formação e rompimento de caminhos de condução controlados pela polarização dos contornos de grãos. Esse efeito reprodutível torna possível o desenvolvimento de memórias resistivas não-voláteis.

Palavras-chave: Dielétrico. Varistor. CCTO. SPM. EFM. SSPM. Filmes finos. RF sputtering. Nanofios.

ABSTRACT

The discovery of high dielectric constant (κ) in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) generates a great scientific interest in this perovskite type of material mainly because it does not show ferroelectric phase transition or relaxor behavior compared with other titanates. The CCTO, with no dopants, displays also strong current-tension non-linear behavior with possibility to be used as varistor. The CCTO electrical behavior has been intensively discussed in the literature and has been attributed to intrinsic and extrinsic defects. However, there is no agreement in the literature about the mechanisms which allow explaining the origin of these properties. The main objective of this work was sintering CCTO ceramics at 1100 °C for different times and to evaluate by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-ray Diffraction (XRD), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Electrostatic Force Microscopy (EFM), and Scanning Surface Potential Microscopy (SSPM) the grain and grain boundary crystalline defects. Substitution point defects and planar stacking faults defects were discussed to agree with experimental results. The polaron concept was introduced in building a physical model to explain the high dielectric constant of CCTO. AC electrical measurements using impedance spectroscopy reinforced the polaron relaxation mechanisms of the proposed model. In the transport phenomena study in continuous electric field, to evaluate the CCTO non-ohmic behavior, measurements of current density (J) as function of electric field were carried out. These macroscopic measurements are related to the electric local measurements using EFM and SSPM. The obtained results based on these techniques, for mapping space charges and local surface potential, allowed to propose a model for potential barrier in the CCTO grain boundaries due to the presence of crystalline defects and polarons. Other objective of this work was to deposit CCTO thin films in Si/SiO₂/Ti/Pt substrates using the RF sputtering technique in such conditions that the films consisted of aligned nanorods of CCTO grown perpendicular to the substrates. Films morphology were characterized by Field Emission Scanning Microscopy (FE-SEM), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) and by Atomic Force Microscopy (AFM) and showed that nanorod dimensions depend on deposit conditions (time and substrate temperature). The electrical characterization of one nanorod or of the microcapacitor composed by these nanorods showed a non-linear current-tension, characterizing two states of resistive for the same potential. Based on this a mechanism to explain the resistive switching behavior was proposed and is related to the formation and breaking conduction paths controlled by the grain boundary polarization. This reproducible effect made possible the development of non-volatile resistive memory.

Keywords: Dielectric. Varistor. CCTO. SPM. EFM. SSPM. Thin films. RF sputtering. Nanorods.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com octaedros de TiO_6 destacados ⁽¹⁷⁾. 16
- Figura 2 - Ilustração das principais cadeias de *clusters* na rede do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Notar a simetria nos *clusters* $[\text{CaO}_{12}]$ e $[\text{TiO}_6]$ e assimetria nos *clusters* $[\text{CuO}_{12}]$. 17
- Figura 3 - Sistema completo do *magnetron sputtering* e b) sua câmara de vácuo, contendo os seguintes itens principais: canhões *RF* (1) e *DC* (2), suporte para substrato com aquecedor (3) e sistema de rotação da amostra (4). 28
- Figura 4 - Difractogramas do pó calcinado a 900 °C por 12 h e dos compactos sinterizados a 1100 °C por 3 h, 20 h e 72 h para o sistema policristalino $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. 30
- Figura 5 - Espectros de *XPS* para a) *Ca 2p*, b) *Ti 2p* e c) *Cu 2p* das cerâmicas de CCTO sinterizadas a 1100 °C por 3, 20 e 72 h. 32
- Figura 6 - Espectros de *XPS* para a) *Ti 2p* do óxido padrão CaTiO_3 e b) *Cu 2p* para os óxidos CuO e Cu_2O . 32
- Figura 7 - Análise termogravimétrica do CCTO calcinado a 900 °C por 12 h, utilizando condições usadas na sinterização. 35
- Figura 8 - Ilustração do mecanismo de formação de defeitos puntiformes no CCTO, envolvendo subestruturas correspondentes a 1/8 de sua célula unitária. Devido a tendência de redução do Cu^{+2} ocorre geração de *polarons* que distorcem os octaedros de TiO_6 . 38
- Figura 9 - a) Defeito planar observado em monocristal de CCTO e b) imagem de alta resolução mostrando deslocamento de $\frac{1}{4}[110]$ e modelo estrutural ao lado ⁽²⁸⁾. 42
- Figura 10 - a) Projeção do plano (001) mostrando estrutura cristalina ideal no CCTO e b) após deslocamento devido à *stacking fault*. c) Ilustração do arranjo planar de *polarons*. 43
- Figura 11 - a) Representação esquemática da condução entre os *polarons* ao longo do defeito planar e b) formação de região capacitiva constituindo nanobarreiras de potencial. 44

- Figura 12 - Diagramas capacitivos de Bode mostrando partes a) C' real e b) C'' imaginário em função da frequência para amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por 3 h, 20 h e 72 h. Constante dielétrica (κ) e perda dielétrica ($\tan\delta$) calculadas a 1 kHz. 46
- Figura 13 - Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para as amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por a) 3 h, b) 20 h e c) 72 h. Campo de ruptura (E_R) a 1 mA/cm², corrente de fuga (I_F) a 80 % de E_R e coeficiente de não-linearidade (α). 48
- Figura 14 - Imagens de microscopia ótica com processamento digital de contagem de grãos para determinar tamanho médio de grãos nas amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por a) 3 h, b) 20 h e c) 72 h. 51
- Figura 15 - Imagens topográficas de AFM para as amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por a) 3 h e b) 72 h, mostrando imperfeições no interior dos grãos. 52
- Figura 16 - Imagens topográficas de AFM (esquerda) e imagens de EFM (direita) para as amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por a) 3 h, b) 20 h e c) 72 h. Tensão DC aplicada de 6 V nas imagens de EFM. 56
- Figura 17 - Imagens tridimensionais de a) AFM e b) EFM para a amostra de CCTO sinterizada a 1100 °C por 72 h atacada termicamente em presença de O₂. 57
- Figura 18 - Imagens tridimensionais de a) AFM e b) EFM para a amostra de CCTO sinterizada a 1100 °C por 72 h atacada termicamente em atmosfera de N₂. 57
- Figura 19 - a) Imagem topográfica de AFM e b) imagem de SSPM obtida na amostra aterrada para CCTO sinterizado a 1100 °C por 3 h. 59
- Figura 20 - a) Imagem topográfica de AFM e b) imagem de SSPM obtida pela aplicação de tensão lateral DC na amostra de CCTO sinterizada a 1100 °C por 3 h. 60
- Figura 21 - Esquema ilustrativo mostrando mecanismo de formação de barreiras de potenciais nos contornos de grãos do CCTO. As setas indicam os portadores de carga móveis. 62
- Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando morfologia dos nanofios de CCTO obtidos por RF sputtering a 300 °C por 120 min. Observar que as extremidades dos fios contêm platina depositada por DC sputtering. 64

- Figura 23 - Seção transversal de filmes densos de CCTO depositados por *RF sputtering* em condições de a) baixa pressão (1.10^{-2} mbar) a 300 °C e b) temperatura maior (450 °C) a 2.10^{-2} mbar. 65
- Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a cristalinidade e preferencial orientação dos nanofios de CCTO depositados por *RF sputtering* a 300 °C por 120 min. 66
- Figura 25 - Característica *I-V* de nanofios individuais de CCTO mostrando ciclo de histerese. Medidas coletadas através do contato da sonda nas extremidades de nanofios depositados por *RF sputtering* a 300 °C por 120 min. 67
- Figura 26 - a) Microscopia eletrônica de varredura (*Field Emission Scanning Microscopy*), e b) microscopia de força atômica mostrando seção transversal e morfologia superficial dos nanofios de CCTO depositados por *RF sputtering* em condições ambientes por 15 min. 68
- Figura 27 - a) Curva característica *I-V* dos microcapacitores de nanofios de CCTO crescidos em temperatura ambiente por 15 min usando *RF sputtering* e b) teste de retenção de dados nos estados ON e OFF medido por longo período de tempo. 70
- Figura 28 - Ilustração do mecanismo proposto responsável pela mudança de resistência em nanofios de CCTO. Caminhos de condução são formados ou rompidos pela alteração da polarização direta ou inversa da barreira nos contornos de grão. 73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Propriedades Dielétricas e Não-ôhmicas do CCTO	15
1.2. Aplicações em Filmes Finos	20
2. OBJETIVOS	23
3. METODOLOGIA	24
3.1. Processamento Cerâmico do CCTO	24
3.1.1. Método de mistura de óxidos	24
3.1.2. Caracterização estrutural e química	24
3.1.3. Caracterização elétrica e microestrutural	25
3.2. Processamento dos Filmes Finos de CCTO	27
3.2.1. Método físico <i>RF magnetron sputtering</i>	27
3.2.2. Preparação do alvo de CCTO	28
3.2.3. Condições de deposição e caracterização dos filmes	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1. Cerâmica Sinterizada de CCTO	30
4.1.1. Mecanismos de formação de defeitos cristalinos	30
4.1.2. Influência dos defeitos nas propriedades elétricas	45
4.2. Filmes Finos de CCTO	63
4.2.1. Análise estrutural e morfológica de nanoestruturas	63
4.2.2. Propriedades não-ôhmicas e memória resistiva	66
5. CONCLUSÕES	74
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
REFERÊNCIAS	77
APÊNDICE A - Técnicas de SPM para Caracterização Elétrica	88

1. INTRODUÇÃO

Existe um grande interesse científico e tecnológico no estudo da química e física de óxidos cerâmicos, devido à ampla variedade de propriedades que podem exibir. Relações entre estrutura, carga, orbital e spin conduzem a propriedades semicondutoras, dielétricas, ferroelétricas, supercondutoras, magnetoresistivas, entre outras. Com isso, óxidos simples ou complexos encontram múltiplas aplicações comerciais em dispositivos como sensores, atuadores, transdutores, varistores, etc. Em supercapacitores e dispositivos de memória de acesso voláteis, os materiais utilizados necessariamente devem possuir uma excelente permissividade elétrica ou Alta Constante Dielétrica (ACD), $\kappa > 10^3$. Destaca-se com essa propriedade o óxido policristalino de composição $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ denominado CCTO, reportado por Subramanian *et al.* ⁽¹⁾

A cerâmica CCTO apresenta uma constante dielétrica elevada de aproximadamente 10^4 . Geralmente, materiais com $\kappa > 1000$ estão associados a materiais de comportamento ferroelétrico ou relaxor, os quais exibem momento de dipolo na ausência do campo elétrico externo aplicado. Isso não é o caso para o CCTO e desde sua descoberta têm despertado interesse científico na compreensão de suas propriedades. Contudo, Chung *et al.* ⁽²⁾ estudaram sua propriedade não-ôhmica com característica não-linear de corrente-tensão, revelando o comportamento varistor do material. Dá-se relevância à pesquisa do CCTO por sua viabilidade industrial no processamento, pois dispensa dopantes e o tratamento térmico não é complexo, contribuindo para sua utilização e miniaturização de dispositivos eletrônicos.

Convenientemente, a maioria dos experimentos e aplicações são baseadas em cerâmicas e filmes policristalinos, que são caracterizados pela presença de maior densidade de contornos de grãos. No CCTO, os contornos de grãos contribuem para suas propriedades, pois na maioria dos casos, verifica-se que estão associados com barreiras de potencial na interface devido à presença de cargas, afetando significativamente as propriedades de transporte macroscópicas. O conhecimento das propriedades estruturais e controle dos contornos de grãos e interfaces em sistemas óxidos são importantes para o progresso nesse campo. Com isso,

desenvolveram-se técnicas empregando microscopia de varredura por sonda ou *SPM* (*Scanning Probe Microscopy*)⁽³⁻⁵⁾ para estudo local de propriedades de superfície e fenômenos de transporte eletrônico. Foi estabelecido neste trabalho uma aplicabilidade das principais técnicas de *SPM* na caracterização elétrica do sistema policristalino CCTO, colaborando com os resultados de caracterização estrutural e química na identificação de defeitos cristalinos que influenciam suas propriedades. Uma classificação geral das técnicas elétricas de *SPM* baseadas em diferentes regimes de operação estão apresentadas no APÊNDICE A, que também expõe aspectos críticos de formação da imagem nas principais modalidades utilizadas neste trabalho, *EFM* (*Electrostatic Force Microscopy*)⁽⁶⁻¹⁰⁾ e *SSPM* (*Scanning Surface Potential Microscopy*)^(7-9, 11, 12). Os importantes resultados obtidos são discutidos quanto ao entendimento das propriedades dielétricas e não-lineares de corrente-tensão no CCTO.

1.1. Propriedades Dielétricas e Não-ôhmicas do CCTO

Recente atividade de pesquisa concentra-se no material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) desde a descoberta de sua alta constante dielétrica ($\kappa = 10^4\text{-}10^5$)⁽¹⁾. Constantes dielétricas tão elevadas são características e geralmente só se verificam em materiais ferroelétricos normais ou relaxores. O comportamento relaxor é caracterizado pela dispersão da frequência com o máximo da constante dielétrica^(13, 14). Mas até agora, nenhuma evidência direta para transição de fase ferroelétrica em CCTO foi verificada através de medidas de difração de elétrons, nêutrons ou espectroscopia Raman⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. Sua estrutura cristalina cúbica centrossimétrica não se altera em amplo intervalo de temperatura^(18, 19). Esta característica torna o material interessante para várias aplicações tecnológicas na área da microeletrônica. Um material ferroelétrico ou um relaxor não apresentam, em geral, ausência de dependência entre temperatura e constante dielétrica.

A estrutura cristalina do CCTO mostrada na Figura 1 foi identificada no final da década de 70. Os átomos de cálcio formam uma estrutura cúbica de corpo centrado (grupo espacial $Im\bar{3}$), com átomos de cobre localizados no centro das arestas

e das faces ^(20, 21). Sua célula unitária está relacionada à estrutura perovskita de fórmula geral ABO_3 , com íons de Ca^{+2} e Cu^{+2} ocupando o sítio A e íons Ti^{+4} ocupando posições centro simétricas em sítios octaedros. Os octaedros de TiO_6 encontram-se inclinados a 141° devido efeito de distorção *Jahn Teller* ⁽²²⁻²⁴⁾ promovido pelos íons Cu^{+2} (configuração d^9), com elétrons d preenchidos assimetricamente causando deformação axial na nuvem eletrônica do cobre. Também é verificado que materiais do tipo perovskita consistem de uma rede de octaedros interligados incluindo largas cavidades com sítios de 12 coordenações, resultando em um arranjo de *clusters* octaedros e dodecaedros. A Figura 2 ilustra a formação da rede no CCTO constituída de *clusters* $[TiO_6]$ interligando duas diferentes cadeias em três direções cristalográficas: $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Uma das cadeias contém *clusters* assimétricos de cobre $[CuO_{12}]$ e *clusters* simétricos de cálcio $[CaO_{12}]$ intercalados e outra cadeia contém somente *clusters* de cobre. Rearranjos estruturais durante processos de aquecimento evoluem para distorções através desses *clusters*, com quebra da simetria ao longo da rede após resfriamento. Muitas das propriedades obtidas nos materiais resultam de algum tipo de ordem-desordem com polarização da rede cristalina.

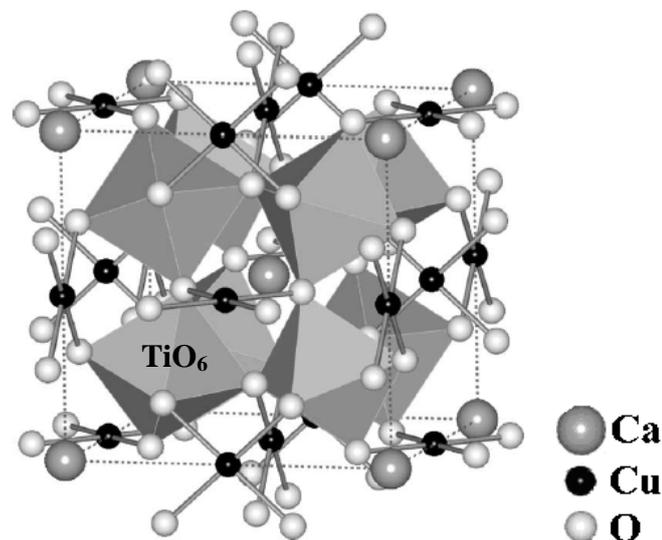


Figura 1. Estrutura do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com octaedros de TiO_6 destacados ⁽¹⁷⁾.

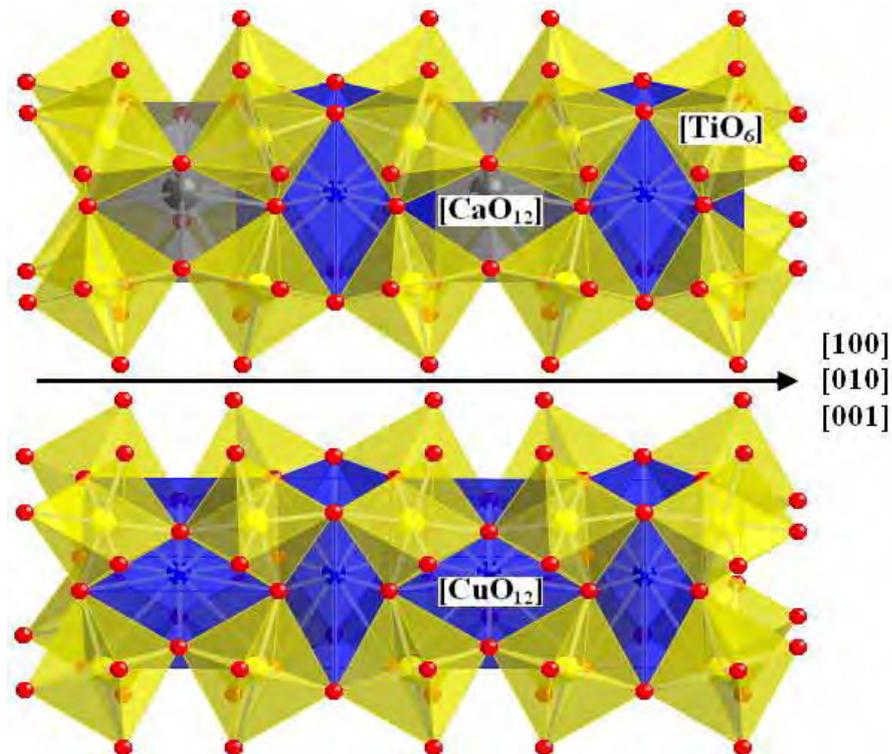


Figura 2. Ilustração das principais cadeias de *clusters* na rede do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Notar a simetria nos *clusters* $[\text{CaO}_{12}]$ e $[\text{TiO}_6]$ e assimetria nos *clusters* $[\text{CuO}_{12}]$.

Ramírez *et al.* ⁽²⁵⁾ mostraram por meio de uma metodologia simples de processamento (mistura dos reagentes em almofariz, calcinação do pó a 1000 °C durante 12 horas e sinterização de corpos cerâmicos a 1100 °C por 24 horas), que cerâmicas policristalinas de CCTO apresentam elevada constante dielétrica. Os autores mostraram também variações nos valores de κ para amostras com diferentes tamanhos médios de grão, parâmetro este que afeta a densidade relativa de contornos de grão e conseqüentemente o valor de κ , supondo válido um comportamento do tipo *IBLC* (*Internal Barrier Layer Capacitance*) ^(26, 27). O modelo *IBLC* é suportado por observações de defeitos no CCTO dentro de monocristais ⁽²⁸⁾, grãos policristalinos ^(21, 29, 30) e medidas de espectroscopia de impedância ⁽³¹⁾. Entretanto, o CCTO parece ser muito sensível ao processamento ⁽²⁹⁾, sendo reportados valores de κ desde 478 até 300.000 ⁽³²⁾. O efeito das variáveis de processamento nas propriedades dielétricas e não-ôhmicas do CCTO ainda não são bem entendidas.

Os primeiros pesquisadores que reportaram o efeito da alta permissividade dielétrica no CCTO atribuíram a origem a vários efeitos intrínsecos, como deslocamento do *Ti* no centro dos octaedros de *TiO₆*, deslocamento dos átomos de *Ca*

ou distorções do próprio TiO_6 (1, 19, 25). Empregando técnica de difração de elétrons, Liu *et al.* (33) verificaram evidências de nanoestruturas polares no CCTO, e com refinamento dos parâmetros sugeriram momento de dipolo local associado ao deslocamento unidirecional dos íons Ti dentro do octaedro TiO_6 . O deslocamento medido na direção [001] de $\sim 0,04 \text{ \AA}$ à temperatura ambiente é significativo se comparado com outras medidas de $\sim 0,10 \text{ \AA}$ em ferroelétricos. Com isso, foi sugerido um comportamento ferroelétrico incipiente, pois a torção dos octaedros de TiO_6 na estrutura do CCTO, requerida para acomodar os íons Cu^{+2} , resulta em rede cristalina rígida que dificulta o estado ferroelétrico ordenado a longas distâncias. Compostos isoestruturais ao CCTO à base de titanatos não apresentam elevado κ , gerando dificuldades para entender o fenômeno da alta permissividade dielétrica baseada na origem intrínseca e em modelos teóricos (16, 33-37). Isso levou muitos pesquisadores a estudar a origem extrínseca: defeitos puntiformes e lineares, contornos antifase, contornos de macla, contornos de grão e a microestrutura em geral, como os mecanismos mais prováveis para explicar o fenômeno (38-42). Outros defeitos extrínsecos, relacionados com fenômenos da interface eletrodo-amostra, onde se forma uma camada de depleção com alta resistência, também foram relatados (43).

O tipo de defeito e sua relação com as propriedades dielétricas é um tema polêmico na literatura. Homes *et al.* (21) propuseram os contornos de macla como defeitos superficiais mais prováveis. Kolev *et al.* (16) mostraram através de espectros Raman não haver evidência de transição de fase no intervalo de temperatura de 20 a 600 K, porém detectou pico característico a baixas temperaturas que associou à vibração de octaedros distorcidos de TiO_6 , consistente com a existência de domínios de diferentes arranjos atômicos, possivelmente em defeitos como maclas. Chung *et al.* (2) utilizaram microscopia eletrônica de transmissão para mostrar que de fato os citados defeitos existem. Segundo Ramírez *et al.* (25), a presença de maclas poderia dar uma explicação satisfatória sobre a origem da elevada permissividade dielétrica em monocristais de CCTO. Estudos em monocristais mostram uma alta densidade de discordâncias cristalinas e regiões com desordem de cátions no plano (110) (17, 28). A resposta dielétrica do CCTO pode ser atribuída a defeitos superficiais (discordâncias cristalinas no caso de monocristais e contornos de grão reoxidados ou presença de

fases secundárias no caso de amostras policristalinas), os quais geram uma resposta elétrica diferente no grão devido à formação de uma camada capacitiva (32, 39).

A química de defeitos no CCTO ainda não é bem conhecida. Em muitas perovskitas do tipo $ACu_3Ti_4O_{12}$ existem defeitos tais como: vacâncias de cátions e ânions. Vacâncias de cátions são prováveis devido à presença de elementos voláteis, como o cobre em CCTO. Defeitos em estruturas do tipo perovskita são muito complexos como consequência de modificações dos diferentes sítios da rede cristalina. Fang *et al.* (44) mostraram a existência de domínios dentro dos grãos com morfologia tipo terraço e bordas claramente definidas. Zhang e colaboradores (45) especularam sobre a origem da morfologia dos respectivos domínios, gerados pelo crescimento de cristais rodeados por discordâncias cristalinas.

Além da propriedade dielétrica no CCTO, Chung *et al.* (2) revelaram sua propriedade não-ôhmica, ou seja, uma forte característica não-linear de corrente-tensão, indicada pelo elevado valor do coeficiente de não-linearidade α , o qual apresentou valores próximos a 900 para amostras sinterizadas a 1100 °C durante 3 e 20 h. Uma barreira eletrostática intrínseca localizada principalmente nos contornos de grão é a responsável pelo comportamento não-ôhmico observado. As barreiras servem como obstáculos para o fluxo de corrente no interior dos grãos, os quais são relativamente condutores quando comparados aos contornos. Os autores, mediante deposição de microeletrodos de ouro, fizeram análises de corrente-tensão para caracterizar a resposta não-linear dos grãos e contornos de grãos. Medidas qualitativas com microscopia de força atômica no modo Kelvin e medidas I - V realizadas no contorno levaram a concluir que a origem não-ôhmica é principalmente uma propriedade de contorno, com alguma contribuição de defeitos superficiais.

Chung *et al.* (46), em trabalho posterior, mostraram que usando pequenas quantidades de cátions do bloco d (Ni , Co , Cr e Fe) a permissividade dielétrica é reduzida em um fator de 10^3 a temperatura ambiente, devido os cátions atuarem como aceitadores afetando a barreira de potencial no contorno de grão. Lin *et al.* (47) estudaram o efeito do enriquecimento com TiO_2 nas propriedades dielétricas e não-ôhmicas no CCTO, mostrando que este excesso melhora o α e aumenta o campo elétrico de ruptura. Ramirez *et al.* (48) mostraram que o excesso de cálcio melhora as

propriedades não-ôhmicas, porém degrada as propriedades dielétricas. É necessário, portanto, uma pesquisa mais detalhada para estudar os defeitos estruturais e os mecanismos envolvidos na formação da barreira de potencial. O uso das principais técnicas elétricas de *SPM* contribuiu com medidas locais das interfaces eletroativas, para entendimento das propriedades não-ôhmicas verificadas no CCTO.

1.2. Aplicações em Filmes Finos

Em adição à intrigante propriedade dielétrica do CCTO, é verificada também uma forte característica não-linear de corrente-tensão resultante da existência de barreiras de potencial em cerâmicas policristalinas. Como resultado, características não usuais do CCTO recentemente reportadas podem conduzir para novas aplicações, como em sensores de gás ⁽⁴⁹⁾, materiais fotoluminescentes ⁽⁵⁰⁾ e operações de chaveamento (*switching*) do comportamento resistivo ⁽⁵¹⁾.

Embora a maioria dos resultados publicados mostre estudos em *bulk*, espera-se que a grande aplicação do CCTO surja na forma de filmes finos, devido ao desenvolvimento da microeletrônica e processos de obtenção de nanoestruturas. Por isso, diversas técnicas vêm sendo empregadas no crescimento de filmes densos ou porosos de CCTO, como por exemplo, usando deposição química de vapor ⁽⁵²⁾ e sol-gel ⁽⁵³⁾, métodos físicos de deposição por laser pulsado ⁽⁵⁴⁾ e *sputtering* ⁽⁵⁵⁾.

Poucos são os trabalhos reportados na literatura usando métodos físicos de deposição para crescimento de filmes de CCTO. Dentre estes trabalhos, destaca-se o crescimento epitaxial de filmes de CCTO em substratos óxidos usando deposição por laser pulsado (*PLD, Pulsed-Laser Deposition*) ^(56, 57). Os filmes obtidos apresentaram estrutura cristalina orientada e permissividade dielétrica superior a 1500. Fang *et al.* ⁽⁵⁸⁾ também reportaram deposição por *PLD* de filmes de CCTO sobre substratos de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si). Os autores obtiveram orientação preferencial na direção [110] com permissividade dielétrica em torno de 2000 a 10 kHz. O método *RF-magnetron-sputtering*, muito semelhante ao *PLD*, apresenta melhores vantagens devido à deposição em maiores áreas com garantia de boa uniformidade e densidade

dos filmes. Variações nas condições de deposição permitem obter filmes densos ou porosos.

Uma grande variedade de métodos químicos e físicos com diferentes estratégias de síntese também pode ser usada no crescimento de nanoestruturas unidimensionais ^(59, 60), com principal interesse na possível exploração de novos efeitos que ocorrem em escala nanométrica. Joanni *et al.* ⁽⁶¹⁾ reportou o crescimento de nanofios policristalinos de CCTO em baixas temperaturas usando *RF magnetron sputtering*, discutindo variáveis do processo de fabricação como: distância alvo-substrato e pressão de deposição. O método de preparação empregado mostrou-se reprodutível e abre espaço para obtenção de nanofios policristalinos altamente alinhados usando outros óxidos precursores. Procedimento semelhante na obtenção de nanofios de CCTO foi usado neste trabalho para explorar suas propriedades não-ôhmicas, que revelou interessante comportamento de mudança de resistência dependendo do campo elétrico aplicado.

Diversos óxidos tipo perovskita ⁽⁶²⁾ e óxidos de metal de transição ⁽⁶³⁻⁶⁵⁾, apresentam características de corrente-tensão (*I-V*) com mudanças drásticas na resistência, entre um estado de alta resistência ou baixa resistência, que podem permanecer por longos períodos de tempo. Esse fenômeno reprodutível tem recebido especial atenção para potenciais aplicações em memórias resistivas de acesso aleatório (*ReRAM*). O desenvolvimento de memórias não-voláteis *ReRAM* resulta de suas propriedades superiores, devido à alta velocidade de operação, estrutura simples com alta densidade, baixo custo e consumo de energia ⁽⁶⁶⁾.

Os esforços para explorar a origem dos fenômenos de mudança de resistência em diversos materiais, resultam ainda em mecanismos divergentes e não são claramente entendidos. De acordo com as observações experimentais, o mecanismo comumente citado descreve a formação e rompimento de filamentos de condução. O alinhamento de defeitos de carga elétrica dependente do campo elétrico aplicado pode originar de defeitos na rede cristalina, impurezas, migração de vacâncias de oxigênio (ou difusão de oxigênio) e condução por pólarons ⁽⁶⁷⁻⁷¹⁾. Outros mecanismos originam na interface do eletrodo com alterações na barreira *Schottky* por efeito de

aprisionamento de carga ⁽⁷²⁾ e migração eletroquímica induzida por campo elétrico ⁽⁷³⁾.

Em relação a óxidos complexos como o CCTO, intensa investigação é necessária para entendimento físico do seu comportamento de mudança na resistência elétrica. Com isso, foi introduzido nesse trabalho um modelo para ajudar a compreender os estados de alta e baixa resistência em nanofios de CCTO, e basea-se nos mecanismos já reportados na literatura sobre formação de caminhos de condução, barreira *Schottky* e também nas discussões deste trabalho (Bueno *et al.* ⁽⁷⁴⁾), envolvendo transporte polarônico entre espécies doadoras e receptoras provenientes de defeitos cristalinos no CCTO.

2. OBJETIVOS

Preparar pelo método de mistura dos óxidos precursores a cerâmica sinterizada $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, para caracterizar suas propriedades estruturais, utilizando técnicas específicas na identificação de defeitos cristalinos, propriedades microestruturais e elétricas locais dos grãos e contornos de grãos por meio de técnicas avançadas de microscopia (*EFM* e *SSPM*), e assim estabelecer correlações com as propriedades elétricas macroscópicas para compreender os mecanismos envolvidos na elevada resposta dielétrica e comportamento não-ôhmico do material.

Obter filmes de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ depositados em substratos condutores pelo processo físico *RF-sputtering* para estudar suas propriedades microestruturais e elétricas influenciadas pelas barreiras de potencial dos contornos de grãos.

3. METODOLOGIA

3.1. Processamento Cerâmico do CCTO

3.1.1. Método de mistura de óxidos

As amostras foram preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos, partindo-se da quantidade adequada dos precursores CaCO_3 (Aldrich - 99%), TiO_2 (Aldrich - 99,8%) e CuO (Riedel - 99,9%) de acordo com a estequiometria do CCTO. Os pós foram moídos e homogeneizados durante 24 h em moinho de bolas utilizando meio úmido (álcool isopropílico), com esferas de zircônia estabilizada com ítrio. Em seguida, a suspensão com pó dos óxidos ficou na estufa por 2 h a 100 °C para secagem, e posteriormente desagregado em almofariz e granulado em peneira de 200 *mesh*. O pó foi então calcinado a 900 °C por 12 h para eliminar carbonatos e formar a fase cristalina CCTO. Na conformação dos corpos cerâmicos para sinterização, o pó foi prensado uniaxialmente a 15 MPa utilizando moldes de aço para obter dimensões da cerâmica a verde com 10 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura aproximadamente. Em seguida esses compactos foram prensados isostaticamente a 210 MPa, com o objetivo de melhorar a sua densidade a verde. Um forno tubular foi utilizado para sinterizar as amostras em atmosfera ambiente (ar) com patamares a 1100 °C durante 3, 20 e 72 h. A taxa de aquecimento e resfriamento foi 5 °C/min⁽²⁾.

3.1.2. Caracterização estrutural e química

Padrão de difração de raios X (*Rigaku Rint 2000*) em temperatura ambiente usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ foi obtido para estudo de composição de fase nas amostras sinterizadas e polidas. Espectroscopia fotoelétrica de raios X (*XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy, VG-Escalab*) com radiação $\text{Al K}\alpha$ foi utilizada para obter espectros $\text{Ca } 2p$, $\text{Ti } 2p$ e $\text{Cu } 2p$ do CCTO, comparando com padrões de CaTiO_3 , CuO e Cu_2O . Essa análise superficial para revelar desordem estrutural local para *Ca* e *Ti* e

variações no estado de oxidação do cobre foi feita nas amostras de CCTO polidas. A escala de energia de ligação foi ajustada usando $C1s$ de 284,6 eV. Análise termogravimétrica (*Netzsch - Thermische Analyse*) com padrão de alfa alumina (α - Al_2O_3) e termopar TIPO S ($Pt/Pt-Rh$ 10%) permitiu acompanhar perda de massa durante aquecimento, que reflete nas variações estequiométricas do CCTO durante sinterização. Os resultados apresentados por essas técnicas contribuíram para identificação de defeitos cristalinos no CCTO.

3.1.3. Caracterização elétrica e microestrutural

Para medidas elétricas do *bulk* nas cerâmicas sinterizadas, as amostras foram lixadas de modo a se obter o paralelismo entre as faces para deposição de eletrodos de ouro. Foram realizadas medidas em campo alternado usando Espectroscopia de Impedância. O analisador de impedância *Agilent HP 4294A* em varredura de 40 Hz a 110 MHz forneceu informações da capacitância no plano complexo, constante dielétrica (κ) e perda dielétrica ($\tan\delta$) em função da frequência à temperatura ambiente. A conversão das partes real e imaginária da impedância Z' e Z'' para a capacitância real e imaginária C' e C'' é dada pela Equação 1, sendo $|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$. A constante dielétrica foi calculada a partir da capacitância real e variáveis geométricas da amostra (d - espessura e A - área do eletrodo), através da Equação 2. A perda dielétrica foi determinada pela relação $\tan\delta = -Z'/Z''$.

$$C' = \frac{Z''}{2\pi \cdot f \cdot |Z|} \quad C'' = \frac{Z'}{2\pi \cdot f \cdot |Z|} \quad (1)$$

$$\kappa = \frac{C' \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (2)$$

Nas medidas em campo contínuo para estudo das propriedades não-lineares de corrente-tensão, curvas características J vs E em temperatura ambiente foram obtidas usando fonte de tensão *Keithley 6430*. A densidade de corrente (J) e o campo elétrico

(E) são obtidos a partir da corrente elétrica (I) gerada quando as amostras são submetidas a uma diferença de potencial (V):

$$J = \frac{I}{A} \quad E = \frac{V}{d} \quad (3)$$

, onde: J = densidade de corrente em mA/cm²; E = campo elétrico em volt/cm; I = corrente elétrica em mA; V = tensão em volt; A = área do eletrodo em cm²; d = espessura da amostra em cm.

Valores dos coeficientes de não linearidade (α) foram obtidos por regressão linear nos pontos de densidade de corrente entre 1 mA/cm² e 10 mA/cm². O campo elétrico de ruptura (E_r) foi determinado usando densidade de corrente igual a 1 mA/cm² e a corrente de fuga (I_F) foi obtida na situação onde o campo elétrico é igual a 80% do campo elétrico de ruptura.

Na caracterização microestrutural para obter informações topográficas foi empregado o microscópio de força atômica (*AFM, Nanoscope IIIa*)⁽⁷⁵⁾ nos modos de operação em contato e contato intermitente. Rigoroso polimento das amostras sinterizadas utilizando sílica coloidal 0,04 μ m foi necessário para acabamento final da superfície. Microscopia ótica também foi utilizada na determinação do tamanho médio de grãos para as amostras sinterizadas.

Nas análises de *EFM* e *SSPM* foram utilizadas sondas condutoras *NanoWorld* (*cantilevers* de silício recobertos com *PtIr*, comprimento de 225 μ m e frequência de ressonância em torno de 75 kHz). As amostras polidas foram cuidadosamente fixadas no porta-amostra do *AFM* usando tinta condutora de prata. Em *EFM* foi aplicada tensão na sonda com a amostra aterrada. Em *SSPM*, pontas de prova de uma fonte de tensão externa são presas em contatos apropriados na amostra. Para operação normal, deve-se assegurar que não existirá qualquer conexão elétrica da amostra com o porta-amostra. Desta forma, medidas *in situ* podem ser realizadas pela variação da tensão lateral externa aplicada na amostra durante varredura. Os tipos de configurações e mecanismos de obtenção das imagens dessas técnicas elétricas de *SPM* podem ser vistos com maiores detalhes no APÊNDICE A.

3.2. Processamento dos Filmes Finos de CCTO

3.2.1. Método físico *RF magnetron sputtering*

O método *RF magnetron sputtering* baseia-se na transferência física de átomos de um determinado alvo para o substrato (Figura 3). Essa transferência por força mecânica origina da colisão provocada por plasma de argônio criado por radio frequência (*RF*) dentro de uma câmara de pressão controlada. *Magnetron sputtering* pode ser usado também em modo *DC*, mas apenas para materiais condutores, diferente do modo *RF*, aplicado para ambos materiais condutores e não-condutores. A deposição de filmes ocorre devido ao bombardeamento de um alvo por íons formados por um plasma de argônio. Os íons são acelerados e colidem com o alvo despreendendo átomos, os quais são lançados sobre o substrato, obtendo assim uma camada fina e firmemente aderida ao substrato por forças mecânicas. Ímãs permanentes são posicionados no alvo para conter o plasma, aumentando as taxas de deposição.

O método *RF sputtering* está bem estabelecido para a fabricação de filmes de óxidos simples, mas filmes de óxidos complexos também têm sido produzidos com sucesso para aplicações dielétricas ⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾. As condições que cercam a construção do alvo definem a taxa para a contribuição de cada átomo para a formação do plasma, mas o crescimento do filme sobre o substrato depende também de outros fatores como: a mistura controlada de gases que compõem a atmosfera; pressão, temperatura e natureza do substrato, entre outras. O método permite controlar a transferência dos átomos do alvo cerâmico para o substrato, onde haverá a formação do filme com crescimento em nível atômico. A composição estequiométrica dos materiais depositados pode ser mantida durante transferência da fonte (alvo) para o substrato. As vantagens desta técnica são as maiores velocidades de deposição dependendo do alvo, baixas temperaturas para a cristalização, boa adesão filme-substrato com morfologia adequada, deposição uniforme em multi-camadas com a utilização de alvos múltiplos, e ainda possibilidade de crescimento de filmes orientados ^(79, 80). Entretanto, a técnica possui algumas desvantagens, que envolvem

alto custo dependendo do equipamento, a taxa de deposição de alguns materiais pode ser extremamente baixa, e ainda existe materiais que podem degradar pelo bombardeamento de partículas de alta energia.

Na situação específica de deposição usando alvo de CCTO, a técnica foi reproduzível na obtenção de filmes finos homogêneos e nanoestruturados.

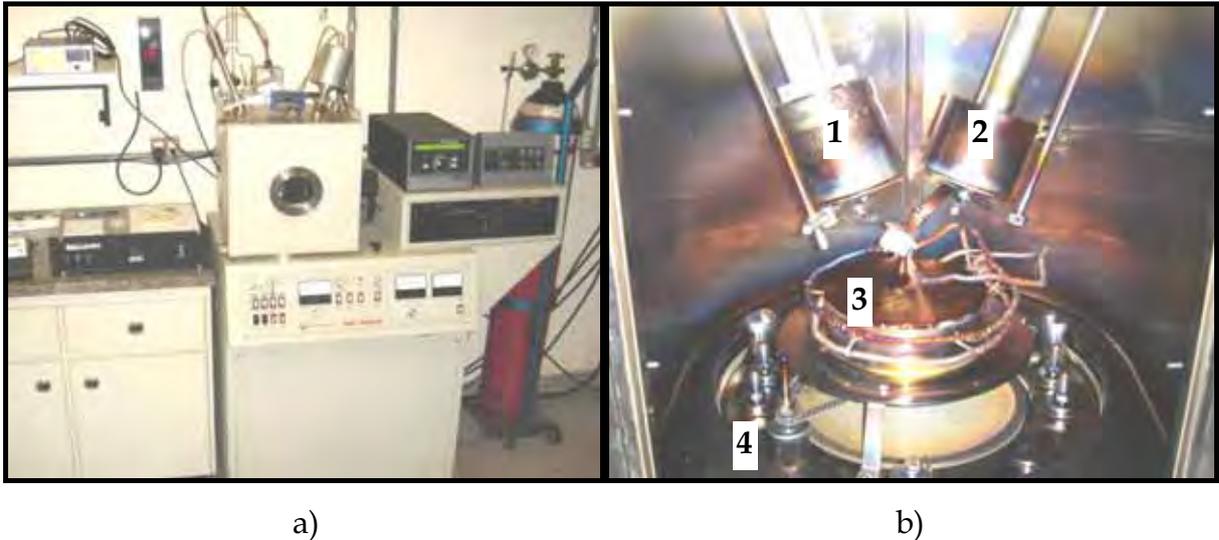


Figura 3. Sistema completo do *magnetron sputtering* e b) sua câmara de vácuo, contendo os seguintes itens principais: canhões *RF* (1) e *DC* (2), suporte para substrato com aquecedor (3) e sistema de rotação da amostra (4).

3.2.2. Preparação do alvo de CCTO

A metodologia de preparação do alvo cerâmico para utilização no *RF-sputtering* seguiu semelhante procedimento da mistura de óxidos. Consistiu em etapas de moagem dos precursores, secagem e desaglomeração em almofariz, calcinação e novo processo de moagem. Posterior mistura do pó com solução PVA (3%) para prensagem em moldes de aço (51 mm) resultou em corpos cerâmicos a verde. As condições de tratamento térmico para sinterização foram: primeiro patamar de 450°/60 min (eliminar orgânicos, 2°/min) e segundo patamar de 1000 °C/60 min (sinterização, 5 °C/min). O alvo foi lixado para tornar as faces paralelas.

3.2.3. Condições de deposição e caracterização dos filmes

Filmes nanoestruturados de CCTO (nanofios) crescidos em substratos condutores de Si/SiO₂/Ti/Pt foram depositados usando potência *RF* de 150 W em atmosfera de argônio a $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, partindo da pressão de base a $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. O alvo da cerâmica CCTO foi mantido a distância constante de 15 cm do substrato e diferentes condições de tempo de deposição e temperatura do substrato foram utilizadas. Variada distribuição morfológica dos nanofios e espessura dos filmes de CCTO foi verificada, em duas condições: temperatura de 300 °C por 120 min e temperatura ambiente por 15 min. Os filmes foram analisados por difração de raios X (*Rigaku Rint 2000*), microscopia de força atômica (*Nanoscope IIIa*)⁽⁷⁵⁾, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Zeiss Supra 35*) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*Jeol JEM 2100*).

Para medidas elétricas, eletrodos superiores de *Pt* foram depositados por *DC sputtering* usando máscara de orifícios circulares de 172 μm de diâmetro. Para avaliação na mudança de resistência, curvas características de corrente-tensão (*I-V*) foram medidas em temperatura ambiente usando picoamperímetro (*Keithley 6430*) com configuração de duas pontas. A tensão aplicada foi varrida na sequência 0 V → +V_{MÁX} → 0 V → -V_{MÁX} → 0 V com passo de 20 mV para medidas de histerese *I-V*. A distribuição local de corrente em nanofios individuais foi medida usando microscópio de força atômica para posicionamento da sonda condutora de *PtIr* (*EFM-NanoWorld*) na extremidade superior do fio com *Pt*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Cerâmica Sinterizada de CCTO

4.1.1. Mecanismos de formação de defeitos cristalinos

É importante destacar inicialmente que o procedimento simples de mistura de óxidos mostrou-se eficiente na preparação de cerâmicas monofásicas de CCTO. Os difratogramas da Figura 4 não indicam a presença de fases secundárias detectáveis, somente picos característicos da estrutura cristalina $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, mesmo para o pó calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}/12\text{h}$ e cerâmicas sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, 20 h e 72 h. A temperatura de sinterização foi escolhida usando referência da literatura ⁽²⁾ para garantir maior densidade, que variou de 93-95% em relação à densidade teórica, mas respeitando uma margem de segurança para evitar formação de fase líquida e fusão das amostras em aproximadamente $1150\text{ }^\circ\text{C}$. O tempo de sinterização foi alterado para avaliar seu efeito nas propriedades elétricas e microestruturais.

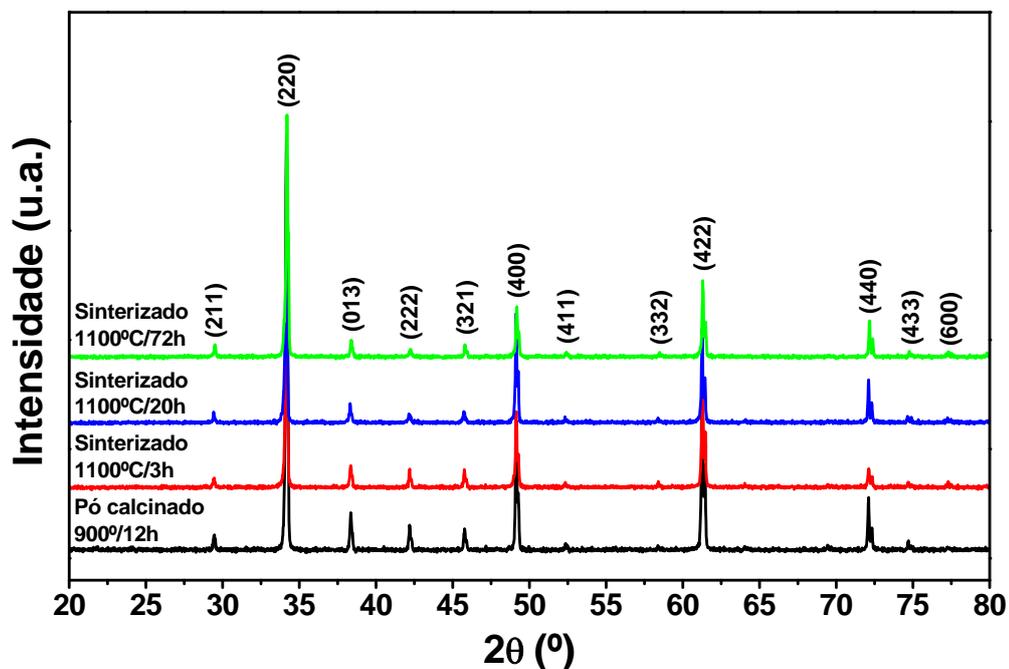


Figura 4. Difratogramas do pó calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e dos compactos sinterizados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, 20 h e 72 h para o sistema policristalino $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Resultados de espectroscopia fotoelétrica de raios X (*XPS*) são apresentados na Figura 5 para amostras de CCTO sinterizadas por tempos diferentes. Verifica-se o potencial da técnica em detectar pequenas variações na densidade de carga do elemento, podendo-se determinar estados de oxidação (efeitos intra-atômicos) e também revelar diferentes ambientes químicos locais (efeitos inter-atômicos) para verificar desordem estrutural. Apesar da técnica conter em sua maioria informações superficiais, dados representativos do *bulk* também são possíveis.

Na análise do espectro do cálcio (Figura 5a), observa-se assimetria do pico *Ca 2p_{3/2}*, seguindo ajuste de curvas *Gaussianas-Lorentzianas*, que gerou uma componente principal referente a Ca^{+2} em 346 eV e outra componente incomum de maior energia de ligação, que será identificado como pico HBE_{Ca} (*high binding energy*). Esse pico não está relacionado ao estado de oxidação do cálcio (elemento alcalino). Os resultados inéditos de *XPS* para *Ca 2p_{3/2}* obtidos nesse trabalho já foram publicados para o CCTO ⁽⁷⁴⁾, e ainda existem poucos trabalhos relatados na literatura envolvendo análises de *XPS* para o titânio e o cobre. O pico HBE_{Ca} pode ser explicado levando em consideração o trabalho de Van der Heide ⁽⁸¹⁾ no estudo de titanatos de cálcio, estrôncio e bário usando *XPS*. HBE_{Ca} está relacionado à variação da energia de ligação dos átomos de cálcio na superfície, os quais apresentam menor estabilidade do ambiente químico produzido pela abrupta terminação da estrutura cristalina, comparado com os átomos do *bulk*. Não são observados picos de *Ca 2p_{3/2}* assimétricos para óxido de cálcio (*CaO*) com *Ca* hexacoordenado. Porém, para átomos de *Ca* coordenados a 12 oxigênios (*clusters* de [*CaO*₁₂]), como no *CaTiO₃*, a assimetria ocorre e origina-se do aumento da instabilidade de sítios de baixa coordenação (subcoordenado) do cálcio na superfície. Em *XPS*, a energia de ligação é função da estabilidade concedida pela rede cristalina e os átomos na superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos, estando em um estado de maior energia do que os átomos nas posições internas. O mesmo princípio pode ser aplicado para os *clusters* de cálcio no CCTO. Porém, é interessante notar um aumento considerável na instensidade da componente HBE_{Ca} com o maior tempo de sinterização das amostras, significando que a resposta não é somente superficial, mas existe também um fenômeno de *bulk*, pois as amostras foram lixadas e polidas de forma semelhante.

Portanto, sugere-se a presença no *bulk* de espécies de *Ca* subcoordenadas (Ca^*) ou *clusters* de $[CaO_{12-x}]$ associados a vacâncias de oxigênios, que certamente contribuem para as propriedades diferenciadas no CCTO.

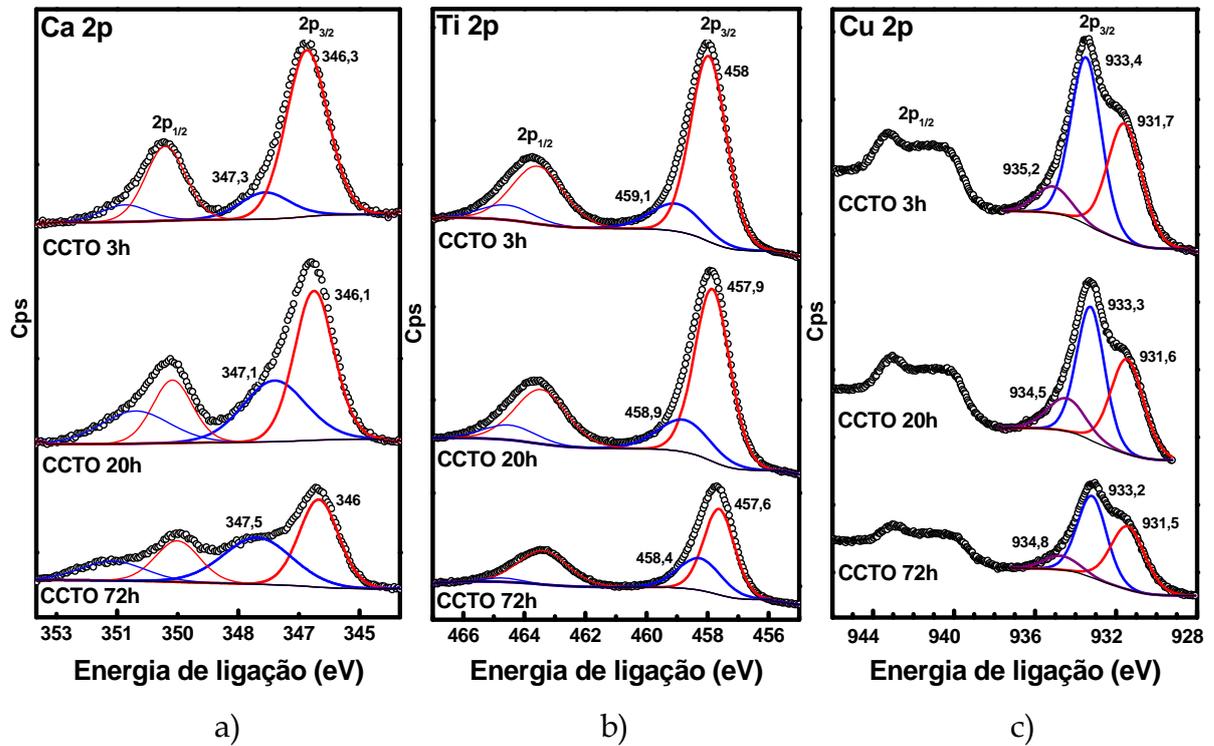


Figura 5. Espectros de XPS para a) Ca 2p, b) Ti 2p e c) Cu 2p das cerâmicas de CCTO sinterizadas a 1100 °C por 3, 20 e 72 h.

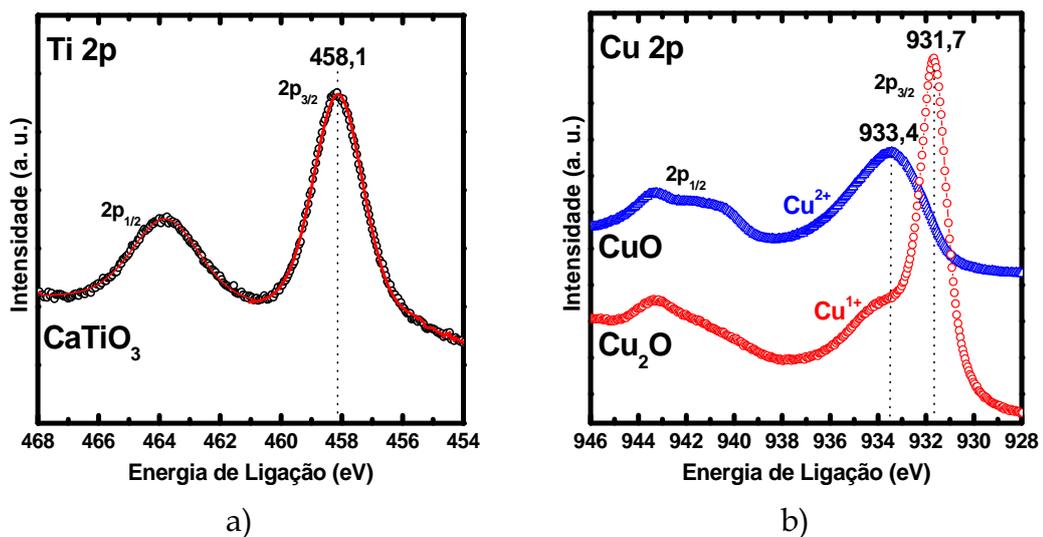


Figura 6. Espectros de XPS para a) Ti 2p do óxido padrão $CaTiO_3$ e b) Cu 2p para os óxidos CuO e Cu_2O .

No espectro $2p$ para o titânio (Figura 5b), identifica-se também pico $Ti\ 2p_{3/2}$ assimétrico com duas contribuições de energia, indicando mudança de ambiente químico no titânio. Verifica-se no espectro uma componente principal em 458 eV, correspondente ao Ti^{+4} (82), e uma componente de maior energia nomeada HBE_{Ti} em ~ 459 eV. Resultados semelhantes de XPS para $Ti\ 2p$ em CCTO (*bulk*) foram mostrados por Zhang *et al.* (35), porém as componentes foram atribuídas à mudanças no estado de oxidação do Ti , com a componente de menor energia de ligação associada a Ti^{+3} e maior energia associada a Ti^{+4} . O fato é que em XPS, a área das componentes ajustadas ao pico está diretamente relacionada com a quantidade das espécies presentes, e no trabalho de Zhang *et al.* (35) a intensidade da componente Ti^{+3} é maior comparada com Ti^{+4} , revelando uma densidade muito maior de espécies reduzidas de Ti na amostra, o que seria praticamente impossível nas condições de sinterização utilizadas pelo autor e também devido à dificuldade de redução do Ti . A presença de estados reduzidos Ti^{+3} em adição a Ti^{+4} é possível, e foi detectada no trabalho de Deng *et al.* (54), que prepararam filmes de CCTO por PLD. Nessa situação específica é aceitável que íons argônio de baixa energia alterem o espectro de $Ti\ 2p$ com aparecimento de espécies reduzidas de Ti , também demonstrado por Hashimoto *et al.* (83) para TiO_2 . Para explicar a componente HBE_{Ti} consideramos a existência de espécies subcoordenadas de *clusters* de titânio. Diferentemente do Ca em titanatos, o Ti não aceitaria perder oxigênio devido sua maior eletronegatividade, resultando em uma superfície contendo espécies estáveis de TiO_6 (81). Resultado complementar de XPS da Figura 6a mostra que para o óxido cristalino padrão $CaTiO_3$, preparado pelo método dos precursores poliméricos (84), o pico $Ti\ 2p_{3/2}$ é simétrico, com apenas uma componente. Isso não ocorre para o CCTO, significando que a resposta HBE_{Ti} envolve efeito de *bulk* e está associada a alguma desordem estrutural nas vizinhanças do titânio. Foi sugerida a existência de *clusters* $[TiO_5]$ associados a vacâncias de oxigênios ($TiO_5.V_o^\bullet$). Além disso, resultados de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) mostram desordem estrutural em titanatos, suportando a coexistência de diferentes vizinhanças para o Ti , como espécies TiO_5 e TiO_6 (85-87).

Para o espectro $2p$ de cobre (Figura 5c) são identificados três componentes no pico $Cu\ 2p_{3/2}$. A componente de menor energia de ligação em aproximadamente 932

eV corresponde a presença de Cu^{+1} em referência ao óxido de cobre I (Cu_2O)⁽⁸²⁾. Wang *et al.*⁽⁸⁸⁾, Liu *et al.*⁽³⁶⁾ e Ni *et al.*⁽⁸⁹⁾ também identificaram pico de baixa energia no CCTO atribuído a Cu^{+1} . Como principal componente em 933 eV detectamos Cu^{+2} em referência ao óxido de cobre II (CuO). Resultados complementares de XPS da Figura 6b mostram picos característicos para os óxidos padrões CuO (Riedel - 99,9%) e Cu_2O (Riedel - 99%), com as componentes referentes a Cu^{+2} e Cu^{+1} correspondendo para o CCTO. Para a componente de maior energia de ligação em ~935 eV foi atribuída a energia correspondente a carbonatos e hidróxidos de cobre⁽⁸²⁾, possivelmente presentes na superfície pela adsorção química de CO_2 . É conhecido que tratamento térmico de CuO acima de 1025 °C em atmosfera de ar resulte na formação de alguma quantidade de Cu_2O ^(90, 91), isso devido à tendência de redução a altas temperaturas. Os resultados de difração de raios x não mostraram fases secundárias detectáveis de Cu_2O , permitindo sugerir que Cu^{+1} está incorporado na rede do CCTO e provavelmente substitui parte de Cu^{+2} para formar espécies Cu'_{Cu} , ou seja, inevitavelmente ocorre alguma perda da estequiometria durante calcinação ou sinterização, provocando desordem estrutural no CCTO.

Uma investigação através da análise termogravimétrica (TGA - *Thermal Gravimetric Analysis*) em atmosfera oxidante (ar) e de nitrogênio foi feita para o pó de CCTO calcinado a 900 °C por 12 h. Trata-se do pó com fase cristalina de CCTO utilizado para prensagem e sinterização. As condições da TGA simularam o processo de sinterização usado na preparação do CCTO, com a temperatura aumentando a uma taxa de 5 °C/min até 1100 °C, seguido de patamar nessa temperatura durante 3 h. A curva TGA da Figura 7 mostra que o pó inicial usado para sinterização já contém alguma quantidade de material reduzido, certamente Cu^{+1} . Isso porque observa-se ganho de massa até ~800 °C em atmosfera oxidante, diferente para atmosfera de nitrogênio, onde não há ganho de massa. Como o pó de CCTO foi calcinado a 900 °C, pequena quantidade de Cu^{+1} foi formada e permanece mesmo após resfriamento. Com o tratamento térmico até 800 °C, Cu^{+1} é oxidado. Ganho de massa de aproximadamente 1% de O_2 significa que o pó apresenta uma quantidade significativa de ~4% em massa de Cu^{+1} , que pode alterar as propriedades no CCTO. Temperaturas superiores a 800 °C favorecem a redução do cobre com consequente

perda de massa verificada na curva TGA. Essa perda de massa é muito mais pronunciada em atmosfera de N_2 . A isoterma de 3h a 1100 °C indica ainda que a perda de massa continua mesmo durante sinterização, e para tempos de sinterização prolongados a quantidade de Cu^{+1} formada será maior.

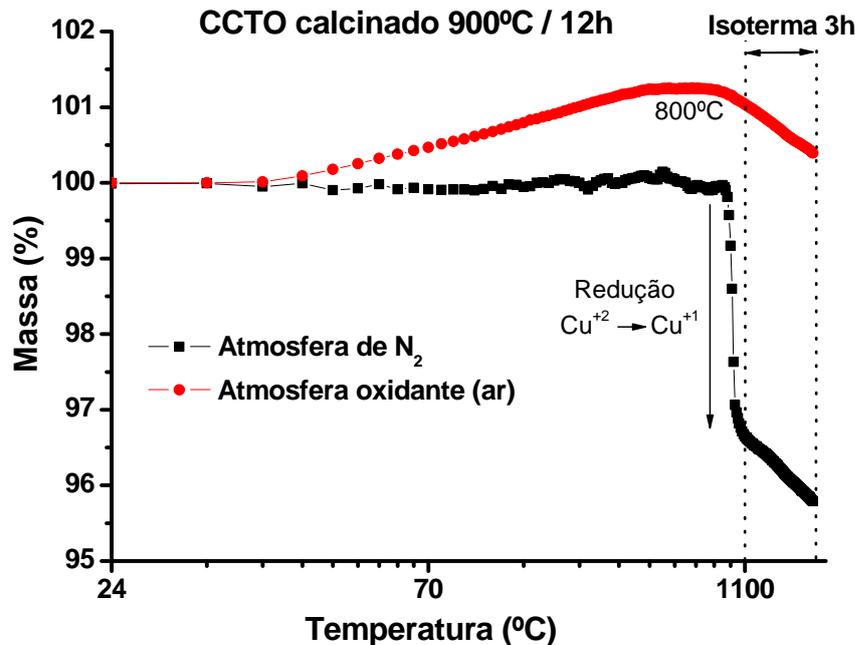


Figura 7. Análise termogravimétrica do CCTO calcinado a 900 °C por 12 h, utilizando condições usadas na sinterização.

A resposta da constante dielétrica no CCTO mostra-se muito sensível para as condições de processamento ⁽²⁹⁾, onde alterações no tempo e atmosfera de sinterização resultam em espécies químicas que afetam consideravelmente as propriedades elétricas do material. Será observado nas caracterizações elétricas que o maior tempo de sinterização contribui para o aumento expressivo na permissividade elétrica, porém com diminuição significativa na resistividade.

Portanto, verifica-se no CCTO um mecanismo de geração de defeitos polarizáveis, mas com forte contribuição extrínseca relacionada à quantidade das espécies químicas resultantes, que são afetadas pelas condições de processamento. Mecanismo de formação desses defeitos foi proposto para explicar a origem da elevada constante dielétrica no CCTO, com evidências suportadas por técnica espectroscópica (XPS) e análise termogravimétrica, além de observações microestruturais. Foram propostos dois mecanismos explicando os fenômenos

químicos e físicos da geração de defeitos no CCTO, resultando nas espécies detectadas por XPS, e como se correlacionam com as propriedades dielétricas e não-ôhmicas. Os mecanismos envolvem defeitos puntiformes e planares, que permitem compreender os processos de relaxação dielétrica e formação de barreiras de potencial.

O mecanismo de defeitos puntiformes no CCTO baseou-se nos trabalhos de Cavalcante *et al.* ⁽⁹²⁾, de Lazaro *et al.* ⁽⁸⁷⁾ e Longo *et al.* ⁽⁸⁶⁾, que relatam resultados experimentais e teóricos de desordem estrutural com deslocamentos atômicos e geração de vacâncias de oxigênio (V_o^\bullet), para explicar comportamento fotoluminescente em materiais tipo perovskita. Baseou-se também nos trabalhos de Schirmer *et al.* ^(93, 94), Eglitis *et al.* ⁽⁹⁵⁾ e Kovaleva *et al.* ⁽⁹⁶⁾, que reportam defeitos intrínsecos de vacâncias de cátions e espécies aceitadoras em perovskitas, gerando ânions paramagnéticos de O^- que diminuem a simetria local no sítio do oxigênio, com confirmações de elétrons desemparelhados usando espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Ambos os trabalhos discutem a distribuição não homogênea de cargas na rede cristalina associada ao aprisionamento de elétrons e buracos, que polarizam a rede e introduzem estados localizados no gap.

No mecanismo proposto, os defeitos puntiformes são do tipo substitucional e envolvem a ocupação do sítio de Cu^{+2} por Cu^{+1} , com geração de espécies Cu'_{Cu} . É conhecida a tendência de redução do Cu^{+2} acima de 1000 °C com desprendimento de oxigênio para neutralidade local. Vacâncias de oxigênio formadas podem ser do tipo $V_o^{\bullet\bullet}$, com ionização total e saída do oxigênio do meio. Essa situação de vacância dupla é instável e provavelmente no CCTO ocorra ionização parcial da vacância com polarização na rede.

Ao observar a Figura 8a mostrando uma subestrutura do CCTO correspondente a 1/8 de sua célula unitária, nota-se a clássica estrutura perovskita ABO_3 com átomos de Ca ou Cu ocupando o sítio A e átomos de Ti ocupando o sítio B . É verificada também uma inclinação do octaedro de TiO_6 dentro da estrutura cúbica, devido a presença do Cu^{+2} . Usando a teoria do campo cristalino, Cu^{+2} é elemento de transição d^9 e são possíveis distorções de *Jahn-Teller* ⁽²²⁻²⁴⁾ resultantes do preenchimento desigual dos orbitais e_g . Por isso, apesar do Cu^{+2} ocupar um sítio

dodecaedro, quatro de suas ligações são mais curtas e diminuem a simetria do cluster $[CuO_{12}]$. Essas ligações curtas estão representadas na figura por linhas tracejadas e aparecem em cada uma das faces da subestrutura, causando a inclinação do TiO_6 . Durante aquecimento ou sinterização, a transferência de elétrons dos oxigênios do TiO_6 para os *clusters* $[CuO_{12}]$ resulta na formação de *clusters* simétricos de Cu^{+1} , pois Cu^{+1} é d^{10} e não apresenta distorções de *Jahn-Teller*. A ausência das ligações curtas $Cu-O$ provoca nova distorção no TiO_6 , que assume posição mais simétrica (Figura 8b) em relação a situação anterior. Resposta vibracional desse defeito poderia ser verificada em espectroscopia Raman, relatado por Kolev *et al.* ⁽¹⁶⁾ que detectou linha adicional de simetria no CCTO e associou à vibração dos octaedros distorcidos de TiO_6 existentes em contornos de macla.

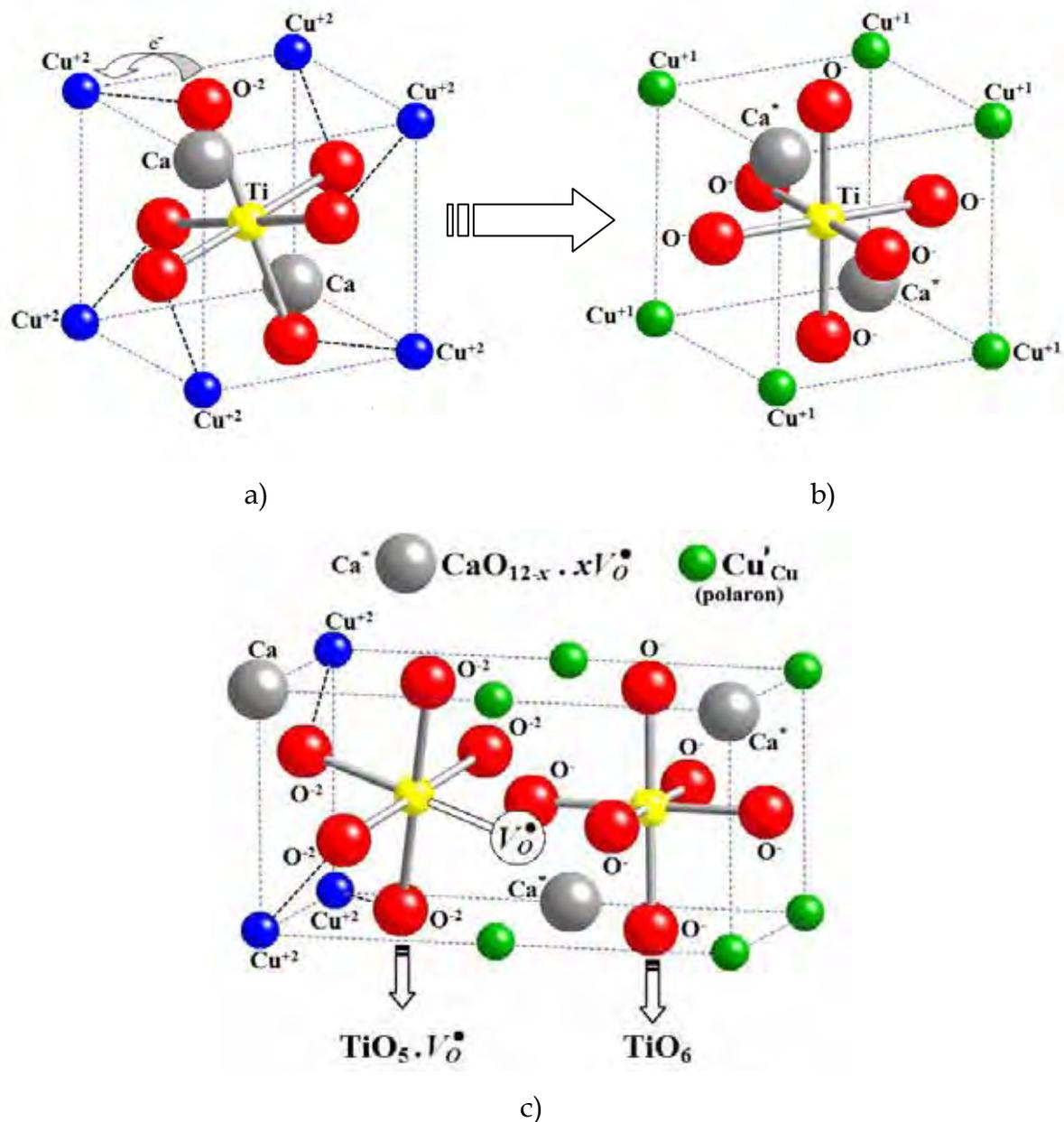


Figura 8. Ilustração do mecanismo de formação de defeitos puntiformes no CCTO, envolvendo subestruturas correspondentes a $1/8$ de sua célula unitária. Devido a tendência de redução do Cu^{+2} ocorre geração de *polarons* que distorcem os octaedros de TiO_6 .

A distorção de TiO_6 afeta também as subestruturas cúbicas adjacentes (Figura 8c), que ficam associadas a vacâncias do tipo V_{O}^{\bullet} após deslocamento parcial do oxigênio, mantendo assim a neutralidade local. Os *clusters* vizinhos de titânio ligados a essas vacâncias dão origem às espécies $\text{TiO}_5 \cdot V_{\text{O}}^{\bullet}$ de geometria piramidal de base quadrada. Portanto, teríamos espécies negativas de Cu'_{Cu} e também espécies positivas representadas pelos *clusters* de $[\text{TiO}_5 \cdot V_{\text{O}}^{\bullet}]$. Esse mecanismo de geração de

elétrons (e') e buracos (h^*) introduz níveis doadores e aceitadores na banda proibida, favorecendo comportamento fotoluminescente pela excitação e recombinação e' / h^* , como verificado no trabalho de Parra *et al.* ⁽⁵⁰⁾ para filmes de CCTO produzidos por sol-gel, que apresentaram emissão na região do verde (554 nm).

Analisando os sítios ocupados pelos átomos de *Ca*, fica clara a desordem local devido ao menor número de coordenação, pois os *clusters* de cálcio também estão associados às vacâncias de oxigênio similares ao TiO_6 , porém com possibilidade de se ligarem a mais de uma vacância dependendo da extensão da desordem. Isso resulta em *clusters* de cálcio subcoordenados (Ca^*) ou $[CaO_{12-x}.xV_O^*]$. Todas as espécies químicas provenientes do defeito e destacadas no mecanismo proposto estão de acordo com os resultados de XPS.

O cálcio parece ter um papel importante na composição, pois outros compostos isoestruturais como $SrCu_3Ti_4O_{12}$ e $BaCu_3Ti_4O_{12}$ mostram constantes dielétricas bem inferiores ao CCTO ^(97, 98). De acordo com Li *et al.* ⁽⁹⁰⁾, a distância de ligação $Ca-O$ observada de 2,61 Å no CCTO é menor que a esperada de 2,72 Å, baseando-se no “raio iônico” do cálcio. Isso significa que o *Ca* está sobre “compressão” e pode estirar as ligações $Cu-O$. Portanto, substituições do *Ca* por elementos de maior “raio iônico” acabariam por estirar também as ligações $Ti-O$, anulando as transferências de cargas entre os *clusters* TiO_5-TiO_6 .

O papel mais importante nas propriedades do CCTO é desempenhado pelo cobre, com geração das espécies Cu'_{Cu} , que podem ser interpretadas como *polarons*. O *polaron* é formado quando um elétron tem um estado de ligação em um potencial criado por uma distorção na rede, e essa distorção é causada pelo próprio elétron, em outras palavras, é um portador de carga acompanhado por auto-indução de distorção na rede ⁽⁹⁴⁾. Em materiais polares, como óxidos, as interações coulombianas entre elétrons de condução e íons da rede resultam em forte acoplamento elétron-fônon, onde o elétron é rodeado por fônons, sendo tratado como uma quase partícula. Obviamente, existem diferentes *polarons* resultado de outras interações, como *polarons* magnéticos (interação com momento magnético atômico) ⁽⁹⁹⁾, *piezopolarons*, *bipolarons*, e interações elétron-rede via distorções de *Jahn-Teller* ^(22, 100),

as quais serão consideradas nesse trabalho. Em particular, as descrições envolvem elétron *polaron*, mas buraco *polaron* pode ser definido analogamente, pois buracos representados por V_o^\bullet causam assimetria local do oxigênio na rede em materiais óxidos.

A existência de *polarons* no CCTO é melhor compreendida analisando o mecanismo de condução envolvendo transferência de elétrons entre as espécies $TiO_5.V_o^\bullet - Cu'_{Cu}$, onde os elétrons de Cu'_{Cu} podem saltar para sítios de Cu^{+2} adjacentes através das espécies $TiO_5.V_o^\bullet$. Como observado na Figura 8, a presença de Cu^{+1} provoca deformação localizada na rede, produzindo uma distorção polarônica. Essa combinação do elétron em Cu'_{Cu} com a deformação da rede se desloca pelo cristal, e devido a essa difusão eletrônica, pode-se dizer que a própria valência do cobre se propaga pela rede. Conseqüentemente, a massa efetiva do *polaron* será maior comparada com elétron livre, diminuindo sua mobilidade e tempo de relaxação em campo alternado. Isso porque buracos e elétrons podem se prender em uma deformação assimétrica da rede induzida localmente, e a polarização da rede atua como um poço de potencial que segura o movimento da carga ⁽¹⁰¹⁾.

O conceito de *polaron* aplicado ao CCTO foi primeiro reportado por Zhang *et al.* ⁽³⁵⁾, com estudos da condutividade AC do *bulk* em diferentes temperaturas, relacionando com relaxação do *polaron* em um mecanismo de condução VRH (*variable range hopping*) ⁽¹⁰²⁾ a baixas temperaturas, também demonstrado por Wang *et al.* ⁽⁸⁸⁾. Os resultados sugerem que a relaxação dielétrica dependente da frequência no CCTO em aproximadamente 100 K deve estar relacionada com o aumento na localização dos portadores de carga (*polarons*). Com o decréscimo da temperatura, abaixo de 100 K, a constante dielétrica diminui drasticamente, isso porque os *polarons* tornam-se suficientemente localizados com inércia maior, que não podem acompanhar as variações do campo, resultando na relaxação dielétrica. Os autores comentam sobre a existência do *polaron* atribuído ao Ti^{+3} (distorção de *Jahn-Teller*), compensado pela deficiência de oxigênio no CCTO. Porém, os resultados descritos nesse trabalho associam o *polaron* negativo às espécies Cu'_{Cu} , e *polarons* positivos às espécies $TiO_5.V_o^\bullet$.

Mais evidências da polarização no CCTO são verificadas no trabalho de Liu *et al.* ⁽³³⁾, que relataram um pequeno, mas reproduzível *loop* de histerese tipo ferroelétrica em função do campo elétrico aplicado, ou seja, baixa polarização residual. Essa evidência implica em um comportamento ferroelétrico incipiente, mas que pode estar relacionada à presença de *polarons*.

Chung ⁽³⁴⁾ utilizou a técnica de microscopia de potencial de superfície *SSPM*, conhecida também como *KPFM* (*Kelvin Probe Force Microscopy*), para demonstrar momentos de dipolo na superfície do grão, após aplicar +10 V e -10 V durante varredura e observar o potencial resultante. Isso também poderia ser forte indicação da existência de *polarons* vinculados aos defeitos puntiformes.

O segundo mecanismo de defeito proposto no CCTO está relacionado com defeitos bidimensionais ou planares no interior dos grãos, com interfaces contendo *polarons* que resultam em nanobarreiras de potencial. Essas nanobarreiras seriam de natureza diferente comparado ao contorno de grão no modelo *IBLC* (*internal barrier layer capacitance*) ^(26, 27, 30), que considera grãos semicondutores e regiões capacitivas nos contornos de grão isolantes. É verificado em materiais clássicos não-ôhmicos, como os óxidos varistores policristalinos *SiC*, *ZnO*, *SnO₂*, um proporcional decréscimo no campo elétrico de ruptura com o aumento no tamanho médio de grão, significando que o contorno de grão é responsável pelas propriedades dielétricas que variam de 100 a 1000 e comportamento não-linear de corrente-tensão ⁽²⁷⁾. Estudos deste trabalho mostram que o CCTO não segue esta relação, pois sua constante dielétrica pode variar de 10^3 a 10^6 sem significativa variação no tamanho médio de grão. Portanto, a aplicação do simples fenômeno *IBLC* não é suficiente, além de monocristais de CCTO também apresentarem alta constante dielétrica, significando que as propriedades dielétricas e não-ôhmicas devem ser afetadas pela densidade de *polarons* e como estão arrançados.

O mecanismo de defeitos planares baseou-se no trabalho Wu *et al.* ⁽²⁸⁾, que encontrou alta densidade de discordâncias cristalinas no grão usando microscopia de transmissão de alta resolução (Figura 9). Análise revelou um vetor de deslocamento correspondente a $\frac{1}{4}[110]$ do parâmetro de rede, portanto, ocorrendo no plano de maior densidade atômica e principal pico de difração no CCTO, o plano (110) ou

(220). Os autores sugeriram desordem estrutural e não homogeneidade composicional de cátions gerando barreiras de potenciais. Outros autores também detectaram distorções na rede, identificando estruturas de domínios internos no grão, e que podem estar relacionadas à perda da simetria cúbica, como um estado pseudocúbico (34, 44).

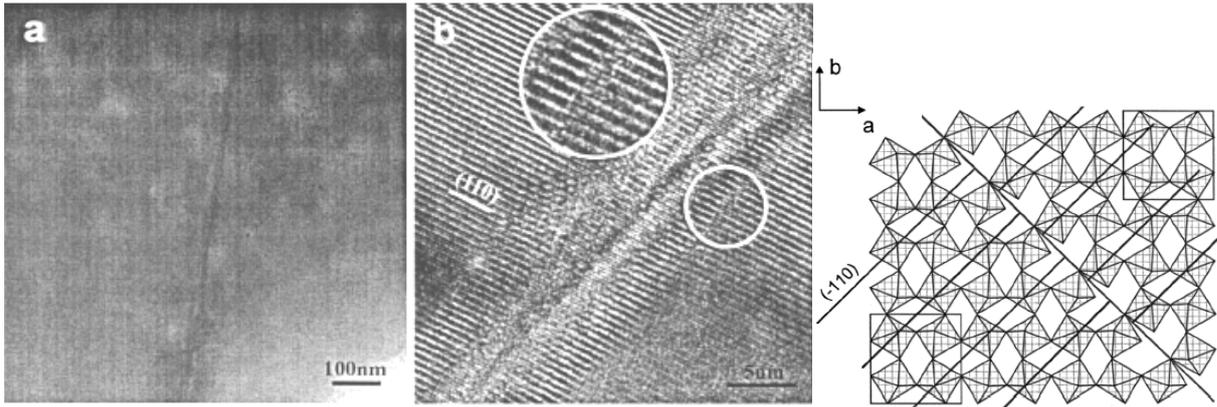


Figura 9. a) Defeito planar observado em monocristal de CCTO e b) imagem de alta resolução mostrando deslocamento de $\frac{1}{4}[110]$ e modelo estrutural ao lado (28).

Entretanto, nenhum modelo estrutural plausível foi sugerido e nenhuma proposta ou investigação química do que ocorre nessas interfaces foi relatada. Apenas Whangbo (103) discutiu uma proposta de alterações químicas nas interfaces e mecanismo de defeitos planares gerando barreiras de potenciais. Porém, o autor considera a existência de Ti^{+3} no mecanismo de maclas paralelo aos planos (100), (010) e (001). Por isso, nova versão será sugerida considerando as espécies químicas detectadas nos resultados de XPS, enfatizando discordâncias cristalinas e desconsiderando maclas, que são menos frequentes, pois exigem planos cristalinos bem definidos e direções específicas.

A Figura 10 mostra como pode ser gerado um deslocamento de $\frac{1}{4}[110]$ após uma falha de empilhamento, também discutido no trabalho de Bueno *et al.* (74). Observando com mais atenção, verifica-se que ocorre apenas uma substituição nas posições do cobre por cálcio. A substituição do cluster assimétrico de $[CuO_{12}]$ por cluster simétrico de $[CaO_{12}]$ resultará em distorções locais e polarização da rede, com Cu^{+1} suportando a carga negativa e vacâncias de oxigênios parcialmente ionizadas associadas aos *clusters* de $[TiO_5]$ e $[CaO_{12-x}]$, suportando a carga positiva. As mesmas

espécies provenientes dos defeitos puntiformes estariam presentes na forma de *polarons*, porém, arranjadas em um plano cristalográfico. A compreensão física da existência desses *polarons* em um plano é mostrada na Figura 11, envolvendo transferência de elétrons entre os *polarons* em resposta a um campo elétrico externo. Essa configuração constitui uma região capacitiva de forte barreira para campos alternados perpendiculares ao plano, resultando em nanobarreiras AC, que devem contribuir para o aumento na constante dielétrica. Porém, para campos contínuos (DC), a barreira deve ser fraca devido à corrente de fuga gerada e maior condução paralela ao plano.

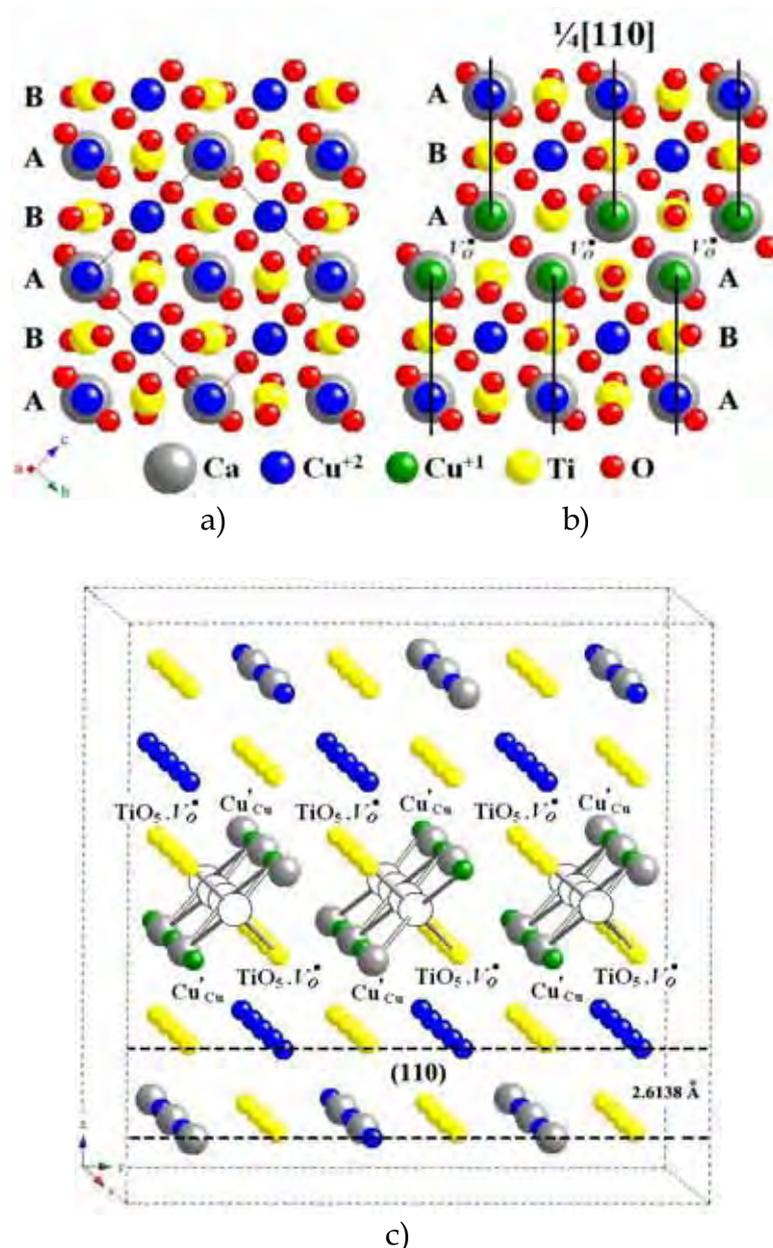


Figura 10. a) Projeção do plano (001) mostrando estrutura cristalina ideal no CCTO e b) após deslocamento devido à *stacking fault*. c) Ilustração do arranjo planar de *polarons*.

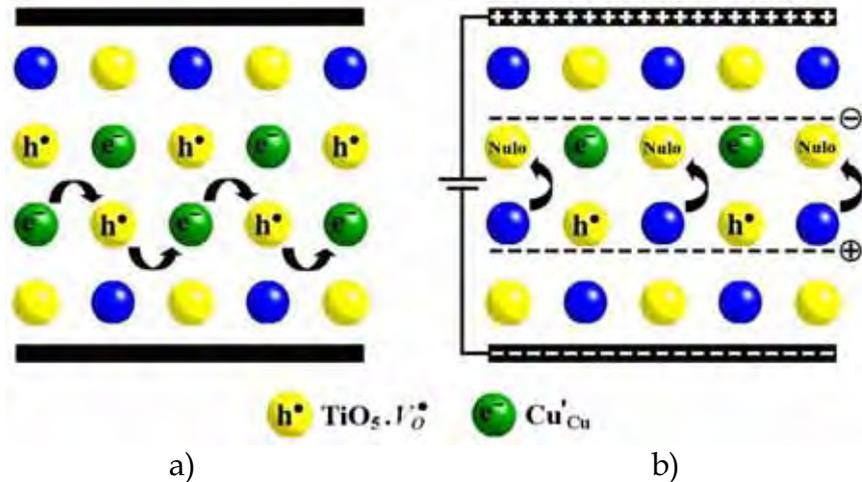


Figura 11. a) Representação esquemática da condução entre os *polarons* ao longo do defeito planar e b) formação de região capacitiva constituindo nanobarreiras de potencial.

Evidência química do mecanismo proposto pode ser encontrada no trabalho de Zhu *et al.* ⁽¹⁰⁴⁾, que relatou considerável desordem substitucional entre sítios de cobre e cálcio em monocristais de CCTO. Foram usadas técnicas de difração de elétron quantitativa e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) para considerar a resposta dielétrica a mudanças locais da estrutura eletrônica dos defeitos substitucionais. Além disso, estudos recentes no grupo mostram que excesso de cálcio inibe formação de imperfeições no grão, possivelmente diminuindo a quantidade de defeitos cristalinos devido à segregação de CaTiO_3 . Como resultado, Ramirez *et al.* ⁽⁴⁸⁾ relata favorecimento na propriedade não-ôhmica, porém considerável redução na constante dielétrica é verificada. Observando a Figura 10, nota-se que as distâncias entre os átomos de cálcio após falha de empilhamento são próximas das distâncias verificadas no titanato de cálcio, e uma substituição local exagerada de cobre por cálcio irá segregar a fase secundária CaTiO_3 .

Contudo, é possível associar satisfatoriamente os mecanismos de defeitos propostos com a existência de *polarons*, que determinam as propriedades dielétricas e não-ôhmicas do material, demonstrado nas caracterizações elétricas e microestruturais. Porém, a compreensão do comportamento elétrico do CCTO envolve variáveis difíceis de serem controladas, como o grau de redução da amostra, devido ao cobre, e a quantidade de defeitos gerados, que podem explicar sua enorme sensibilidade às condições de processamento.

4.1.2. Influência dos defeitos nas propriedades elétricas

O estudo a seguir considera fenômenos de transporte em campo alternado, mostrando resultados do comportamento dielétrico no CCTO, com ênfase nos mecanismos de relaxação dos *polarons* discutidos na seção anterior. A relaxação dielétrica é uma propriedade importante na elucidação do comportamento dielétrico em materiais policristalinos, sendo possível identificá-la a partir de resultados de técnicas de resposta em frequência, como espectroscopia de impedância. Cada região da microestrutura pode responder de maneira diferente à frequência de oscilação do campo elétrico, variando a contribuição da polarização para a constante dielétrica.

Por isso foi utilizado espectroscopia de impedância para coletar dados da capacitância complexa em função da frequência nas amostras sinterizadas. Pode-se graficar mudanças na capacitância real (C') e perda dielétrica (C'') em função da frequência usando a representação de Bode (Figura 12). Observa-se um aumento significativo na constante dielétrica com o maior tempo de sinterização, seguido também de aumento na perda dielétrica. Isso se torna evidente analisando o grau de redução do cobre na amostra sinterizada por tempo maior, que resulta em quantidades maiores de Cu^{+1} , gerando mais *polarons* de contribuição para a constante dielétrica. Por outro lado, caminhos de condução entre os *polarons* promovem corrente de fuga aumentando a perda dielétrica.

Ramírez *et al.* ⁽⁴⁸⁾ mostraram que é possível separar a contribuição do grão e do contorno de grão para a propriedade dielétrica do composto CCTO/CTO com excesso de cálcio, usando a técnica de espectroscopia de impedância. Os resultados no diagrama de Nyquist no plano de capacitância complexa mostraram que o contorno de grão contribui para a propriedade dielétrica na região de baixa frequência (40 Hz). A contribuição do grão ocorre na região de mais alta frequência (4,2 MHz). Estes resultados são indícios que os mecanismos responsáveis pela permissividade do material são de no mínimo dois tipos: polarização de cargas espaciais na região do contorno de grão, possivelmente devido às cargas existentes na barreira de potencial, e polarização dipolar da estrutura cristalina no grão. Mesma interpretação pode ser aplicada para as amostras de CCTO analisadas, onde a

relaxação dipolar em torno de 1 MHz pode estar associada à relaxação dielétrica do *polaron*, pois sabe-se que um elétron acompanhado de uma distorção cristalina deve ter um tempo de relaxação bem maior se comparado com o elétron livre. Nessa frequência (~ 1 MHz), a constante dielétrica do CCTO diminui drasticamente e os dipolos não podem manter a alteração da direção de orientação quando a frequência do campo elétrico aplicado é superior à frequência de relaxação desse dipolo e, portanto, não contribuirá para a constante dielétrica. Mas a maior contribuição para a constante dielétrica ocorre a baixas frequências (abaixo de 8 kHz), e comumente é associada a cargas espaciais nos contornos de grãos formando barreiras de potenciais. Porém, a amostra de CCTO sinterizada por 72 h parece conter poucas barreiras de potenciais nos contornos de grãos, que será demonstrado nas imagens de *EFM*. Isso sugere que a resposta em baixa frequência também pode estar relacionada à polarização dos *polarons* nos defeitos planares (nanobarreiras), que dependendo do tamanho e massa efetivos, podem responder em frequências mais baixas.

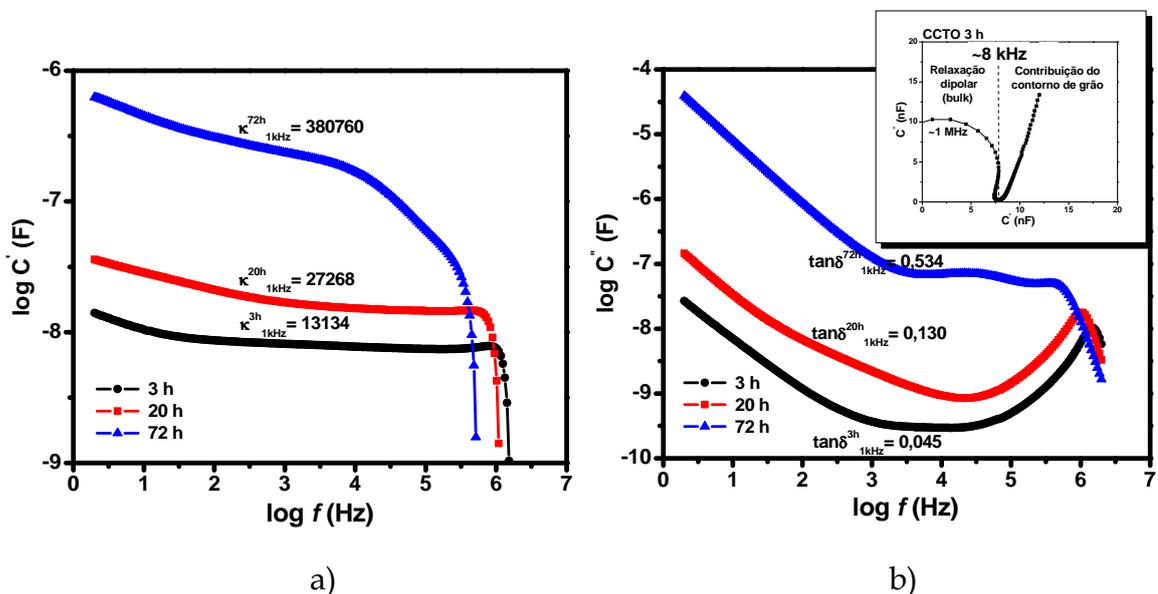
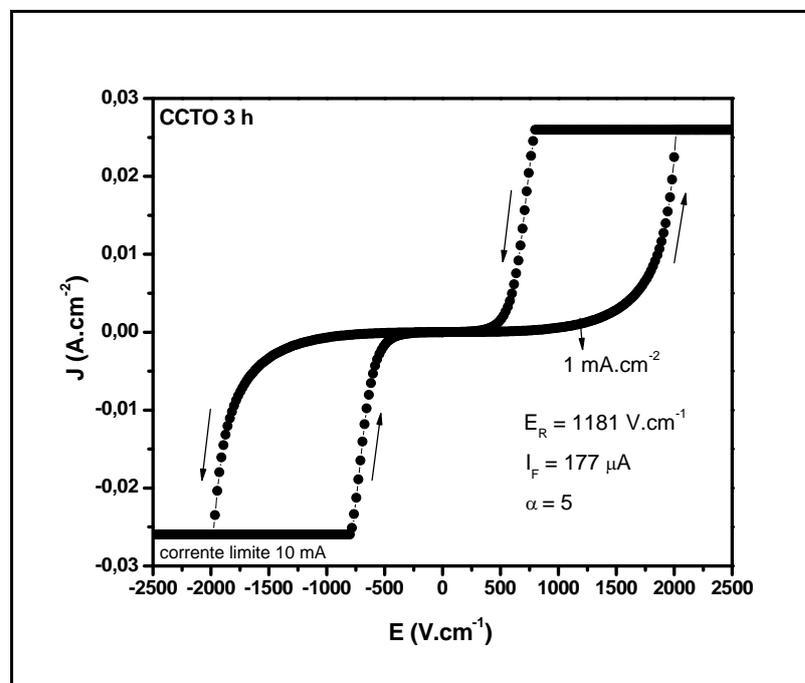
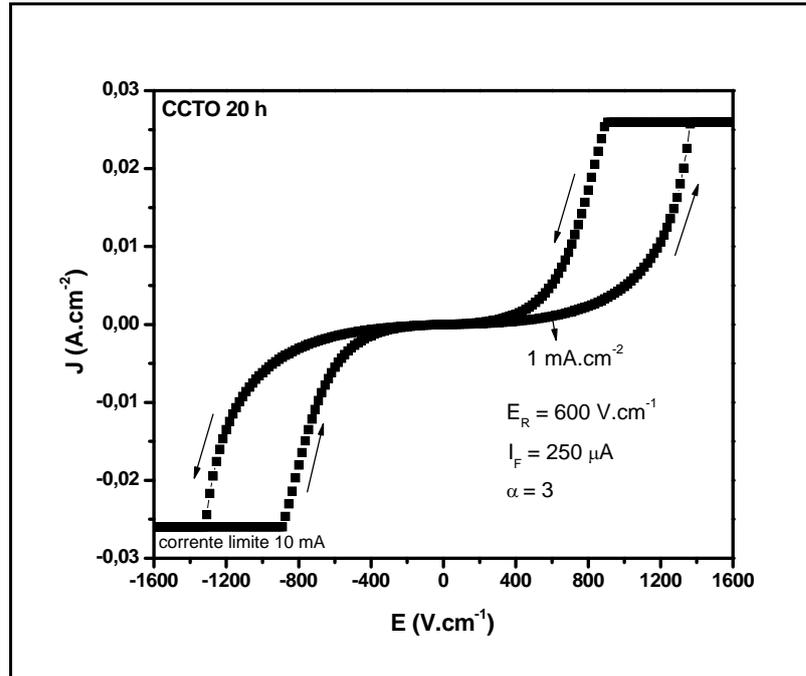


Figura 12. Diagramas capacitivos de Bode mostrando partes a) C' real e b) C'' imaginário em função da frequência para amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por 3 h, 20 h e 72 h. Constante dielétrica (κ) e perda dielétrica ($\tan\delta$) calculadas a 1 kHz.

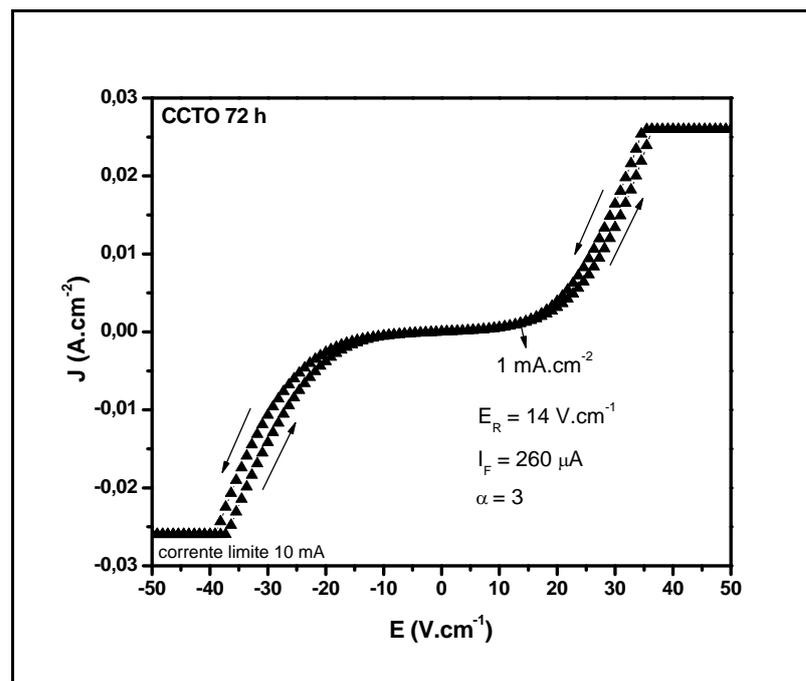
No estudo de fenômenos de transporte em campo contínuo, para avaliar o comportamento não-ôhmico do CCTO, foram realizadas medidas da densidade de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado (E), que descreveu um ciclo na sequência $0 \rightarrow +E \rightarrow -E \rightarrow 0$. Os resultados das curvas cíclicas de J vs E são mostrados na Figura 13, e revelam a característica não linear de tensão-corrente no CCTO. Porém, forte decréscimo no campo de ruptura (E_R) é observado para maior tempo de sinterização, significando perda das propriedades não-ôhmicas. Além disso, baixo coeficiente de não-linearidade (α), calculado de 1 a 10 mA/cm², é verificado para todas as amostras se comparado com valor de α (900) reportado por Chung *et al.* (2). Isso está relacionado ao diferente intervalo de corrente utilizado para o cálculo do coeficiente. A diminuição no campo de ruptura está relacionada com o aumento na condutividade do material, onde a maior densidade de *polarons* contribui para o transporte polarônico aumentando a corrente de fuga (I_F). Isso significa que a presença de defeitos no CCTO, com formação de *polarons*, afeta não somente as propriedades dielétricas, mas também o comportamento não-ôhmico.



a)



b)



c)

Figura 13. Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para as amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por a) 3 h, b) 20 h e c) 72 h. Campo de ruptura (E_R) a 1 mA/cm², corrente de fuga (I_F) a 80 % de E_R e coeficiente de não-linearidade (α).

Uma característica interessante observada nas curvas cíclicas de J vs E corresponde ao comportamento anômalo da corrente-tensão, que apresentou um fenômeno de histerese. Essa histerese parece estar relacionada com a presença de barreiras de potencial nos contornos de grão, pois diminui com o tempo de sinterização. Para a amostra de CCTO 72 h, a ausência de histerese sugere número menor de barreiras elétricas efetivas nos contornos de grãos, ao contrário da amostra de CCTO 3 h, onde o efeito de histerese é maior e a densidade de barreiras de potencial nos contornos de grãos também é maior, de acordo com os resultados de *EFM*. Esse comportamento não é desejável para aplicações varistoras, porém, existe possibilidade de aplicações em memória resistiva, onde existe um campo elétrico de leitura com dois estados possíveis, um de baixa resistência e outro de alta resistência. Essa situação encontra maiores vantagens em sistemas na forma de filmes finos de CCTO, e de fato foi verificado comportamento semelhante nos filmes preparados nesse trabalho usando método físico, que será discutido em seção posterior.

Observando a Tabela 1, fica mais clara a relação entre as espécies químicas detectadas por *XPS* e as propriedades elétricas no CCTO. A tabela mostra a razão de área calculada a partir dos resultados de *XPS* entre as espécies resultantes de defeitos e as espécies normais estequiométricas. Relaciona ainda com a constante dielétrica medida em campo alternado e a resistividade do material medida em campo contínuo. Fica claro que o maior tempo de sinterização contribui para o grau de redução da amostra, aumentando a quantidade de Cu^{+1} , que influencia na geração de defeitos e *polarons*. Isso afeta drasticamente as propriedades elétricas no CCTO, onde o aumento da constante dielétrica é seguido da diminuição no número de barreiras de potencial nos contornos de grãos, que afeta a resistividade do material.

Tabela 1. Razão de área das componentes detectadas por *XPS* para as espécies provenientes de defeitos: Ca^* - cálcio subcoordenado, TiO_5 associado à vacâncias de oxigênio e Cu^{+1} de menor valência, relacionadas com a constante dielétrica (κ) e resistividade (ρ) do CCTO sinterizado a 1100 °C por tempos diferentes.

	Ca^* / Ca	TiO_5 / TiO_6	Cu^{+1} / Cu^{+2}	κ (1 kHz)	ρ (1 mA.cm ⁻²)
CCTO 3 h	0,20	0,21	0,80	13134	1,2 MΩ.cm
CCTO 20 h	0,65	0,27	0,85	27268	600 KΩ.cm
CCTO 72 h	1,15	0,52	0,92	380760	14 KΩ.cm

A análise a seguir envolverá caracterização microestrutural topográfica usando *AFM* e propriedades elétricas locais utilizando as técnicas elétricas de *SPM*, como microscopia de força eletrostática (*EFM*) e varredura por potencial de superfície (*SSPM*). Princípios de funcionamento e obtenção de imagens dessas técnicas estão discutidos no APÊNDICE A.

Quanto à microestrutura das cerâmicas sinterizadas, todas as amostras apresentaram problemas de densificação, sendo mais crítico para a amostra sinterizada em tempo menor (CCTO 3h). Apesar do lento e cuidadoso polimento, não foi possível realizar varreduras amplas (menor ampliação) usando a microscopia de força atômica, pois diferente da microscopia eletrônica, *AFM* utiliza uma sonda que varre a superfície da amostra e depressões profundas provenientes de porosidade ou grãos arrancados no polimento podem danificar a sonda. Além disso, a menor ampliação conseguida na técnica de *AFM* está limitada pela varredura *xy* do scanner, atingindo um máximo de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ no equipamento utilizado. Por isso, a estatística de distribuição no tamanho de grãos foi realizada aproveitando-se do microscópio ótico acoplado ao equipamento de *AFM*. Como as amostras apresentaram grãos relativamente grandes, foi possível visualizá-los após ataque térmico para revelar os contornos dos grãos. O processamento e análise digital das imagens de microscopia ótica mostrados na Figura 14 utilizaram a técnica *watershed* ⁽¹⁰⁵⁾ para contagem automática dos grãos. Verifica-se alargamento na distribuição dos tamanhos de grãos, principalmente para a amostra sinterizada por tempo maior. Os tamanhos médios de grãos foram relativamente próximos para as amostras de CCTO 3h e 20h, com aumento maior para amostra CCTO 72h, devido ao tempo de sinterização prolongado. Com isso, as propriedades dielétricas do CCTO são mais afetadas pelas nanobarreiras e *polarons* do interior do grão. Por outro lado, as propriedades não-ôhmicas são afetadas pela quantidade de barreiras eletroativas nos contornos de grãos, também influenciadas pelo grau de redução da amostra, relacionado ao cobre. Isso se tornará mais evidente nas análises de *EFM*.

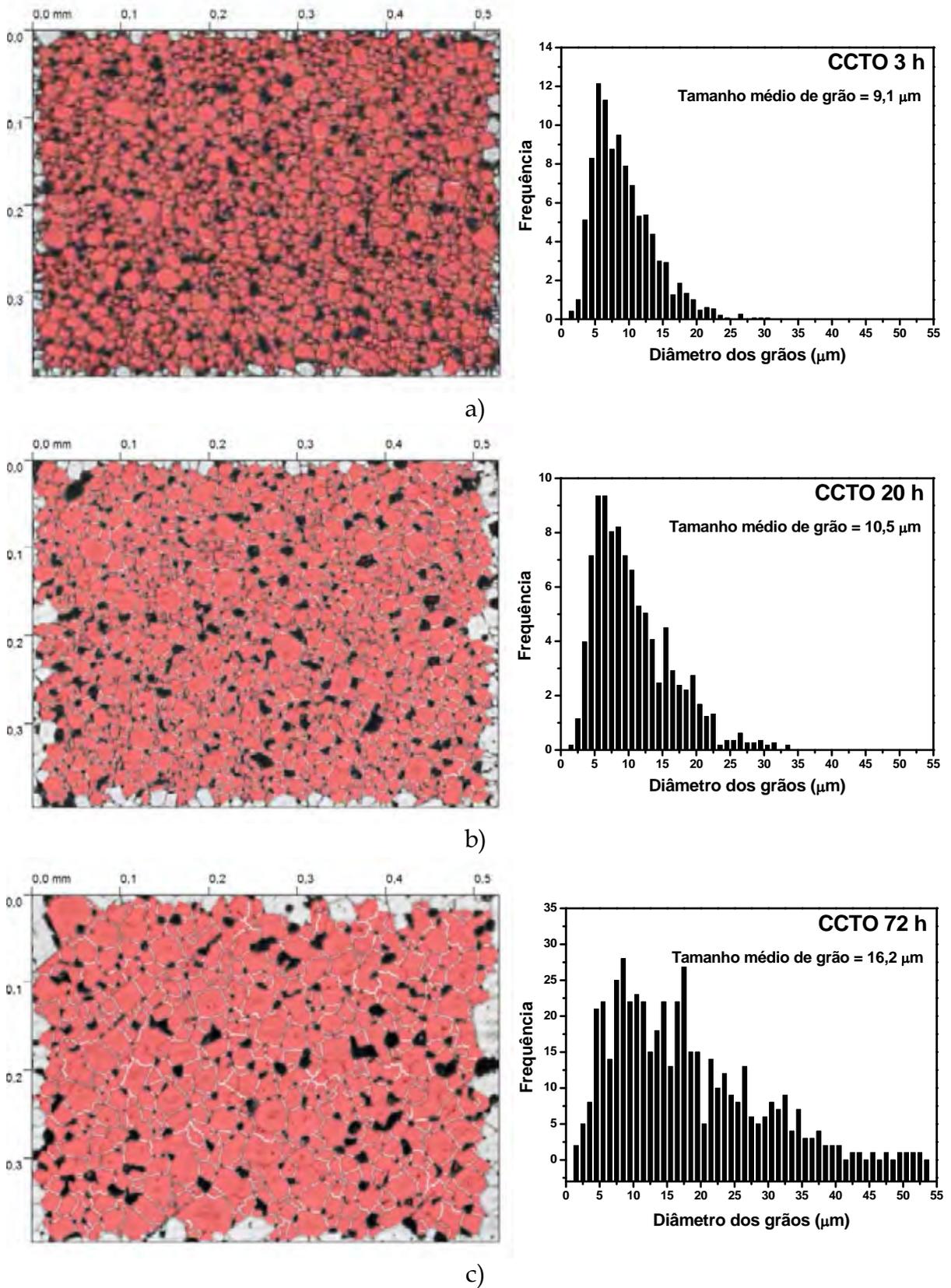


Figura 14. Imagens de microscopia ótica com processamento digital de contagem de grãos para determinar tamanho médio de grãos nas amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por a) 3 h, b) 20 h e c) 72 h.

Imagens de AFM em alta resolução usando sondas mais afiadas podem revelar detalhes topográficos não observados por demais técnicas microscópicas. A Figura 15 mostra que no interior dos grãos são observados enorme quantidade de imperfeições superficiais, colaborando com as observações de Fang *et al.* ⁽⁴⁴⁾ usando microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Essas imperfeições manifestam-se a partir de defeitos cristalinos após ataque térmico prolongado (1000 °C / 15 min), expondo regiões frágeis mecanicamente, como os contornos de grãos, regiões de discordâncias cristalinas ou defeitos de empilhamento, por exemplo. Imperfeições topográficas no interior dos grãos podem estar relacionadas com a proposta de defeitos sugerida, governando tanto as propriedades dielétricas e não ôhmicas do material.

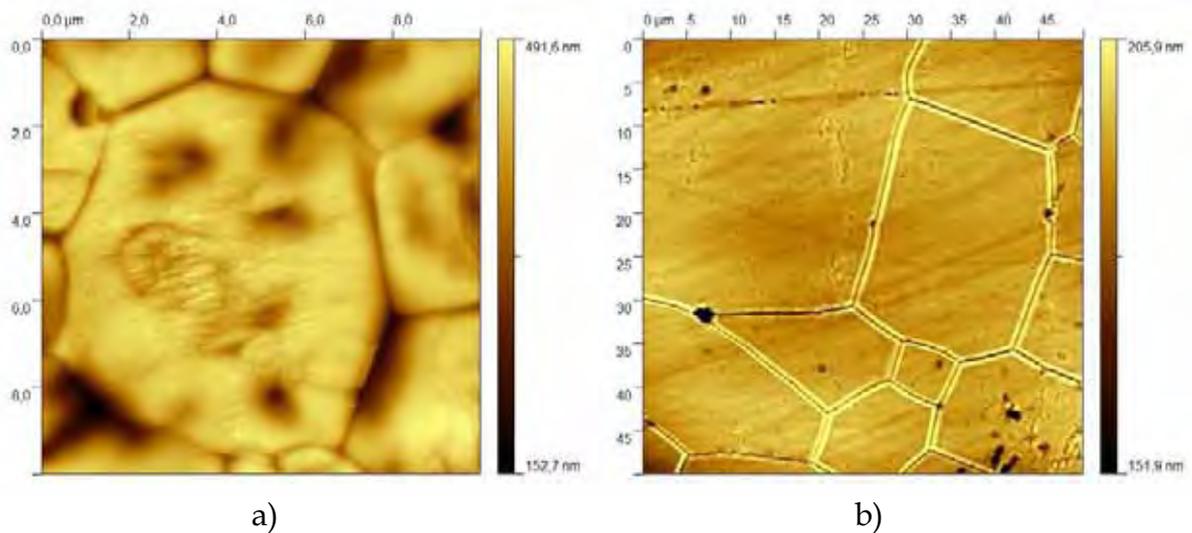


Figura 15. Imagens topográficas de AFM para as amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por a) 3 h e b) 72 h, mostrando imperfeições no interior dos grãos.

Para estudo das propriedades elétricas locais nas amostras de CCTO foi empregada a microscopia de força eletrostática ou EFM (*Electrostatic Force Microscopy*), que está disponível na maioria dos microscópios de força atômica comerciais. Com ela é possível verificar a distribuição de cargas elétricas sobre uma superfície e visualizar mapas de condutividade superficiais. O princípio de detecção é simples: uma sonda condutora interage com a amostra através de forças eletrostáticas de longo alcance. Frequentemente, as cargas estáticas na superfície apresentam campos elétricos baixos, sendo conveniente aplicação de tensão (DC) entre a sonda e amostra para gerar campo elétrico. Dessa forma, melhora-se o

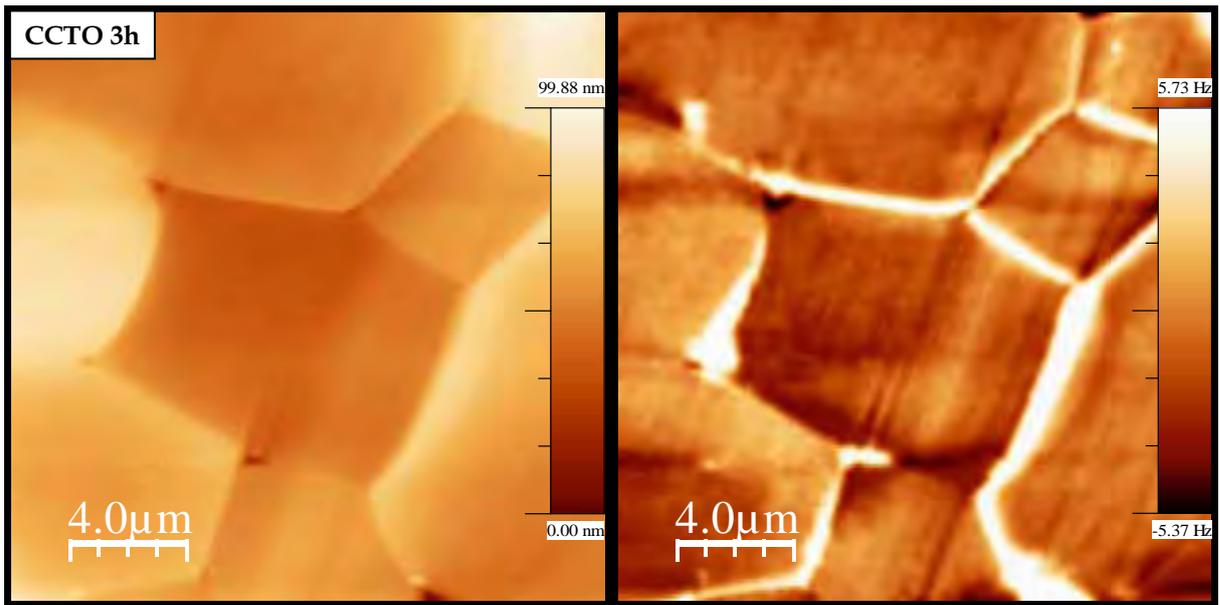
contraste na imagem de *EFM*, pois a resposta em frequência altera-se de acordo com cargas acumuladas em regiões condutoras e cargas confinadas em regiões isolantes. A tensão *DC* pode ser aplicada diretamente do microscópio ou por fonte externa apropriada. Para minimizar a influência da superfície, a técnica é executada em *Liftmode*, onde são obtidas simultaneamente informações da topografia (imagens de *AFM*) e informações do campo elétrico (imagens de *EFM*). Durante varredura em *EFM*, a sonda é separada de 20 a 300 nm da superfície, mantendo-se constante a separação. A presença de um gradiente de campo elétrico perto da superfície resulta em uma perturbação na oscilação da sonda, que pode ser detectada como uma mudança na frequência de ressonância. Esses sinais elétricos de modulação são plotados com as coordenadas do plano de varredura, podendo gerar imagens tridimensionais da superfície.

Nas imagens da Figura 16 são mostradas a topografia e análise em *EFM* para as amostras de CCTO sinterizadas por tempos diferentes. Verificam-se baixa rugosidade das amostras na varredura em *AFM*, com alguma variação topográfica de grão para grão, isso devido ao polimento e grãos com diferentes durezas dependendo da sua orientação cristalográfica. Com isso foi possível visualizar os contornos de grãos sem a necessidade de ataque térmico. A maior dificuldade encontrada nesse trabalho para análise em *EFM* e *SSPM* foi justamente a forma de expor a superfície do CCTO, pois a sonda opera muito próxima da superfície e variações topográficas bruscas ou partículas residuais afetam a imagem. O adequado polimento alcançado foi determinante para obtenção de boas imagens de *EFM* e *SSPM*.

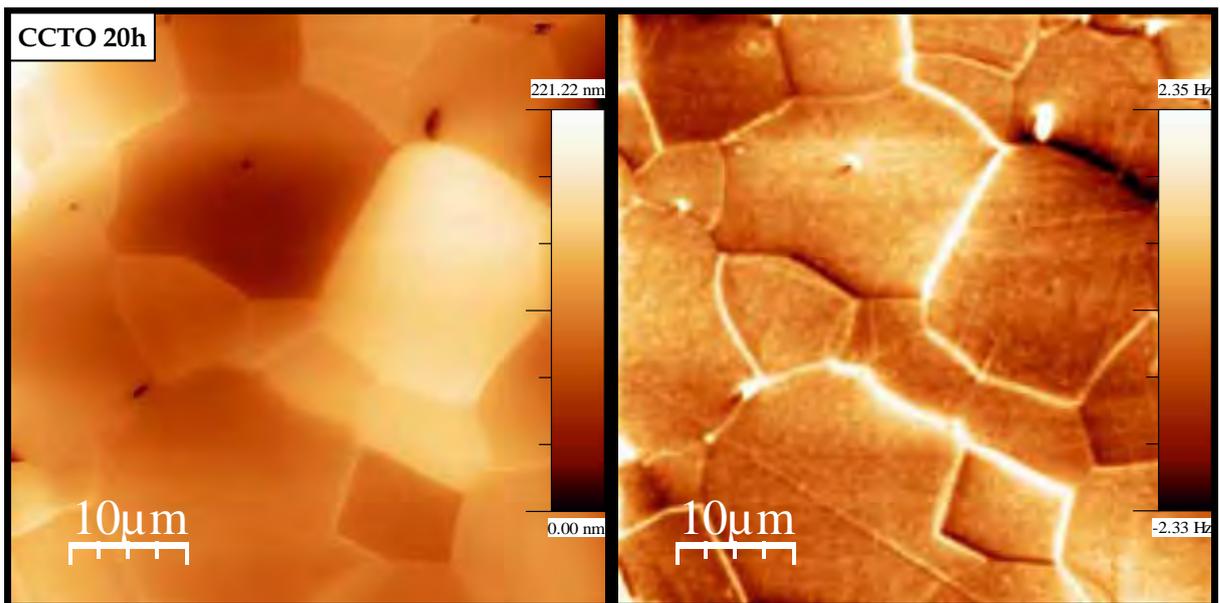
Na análise em *EFM*, é observado contraste em diferentes regiões da amostra, devido a variações na condutividade superficial após aplicação de 6 V (*DC*) na sonda. As imagens foram coletadas com varredura da sonda a 50 nm da superfície, e as respostas dos contornos e interior dos grãos puderam ser detectadas. O contraste na imagem aparece de cargas induzidas no grão e cargas confinadas nos contornos de grãos. Isso porque regiões mais condutoras tendem a induzir cargas que diminuem a frequência de ressonância do cantilever e convencionalmente são identificadas como áreas escuras na imagem, ao contrário das regiões isolantes que aparecem como áreas

claras. Diferentes intensidades de resposta também podem ser observadas e nem todos os contornos mostram-se resistivos. Portanto, determinados contornos de grão funcionam como barreiras de potencial para o transporte eletrônico e influenciam no comportamento não-ôhmico no material.

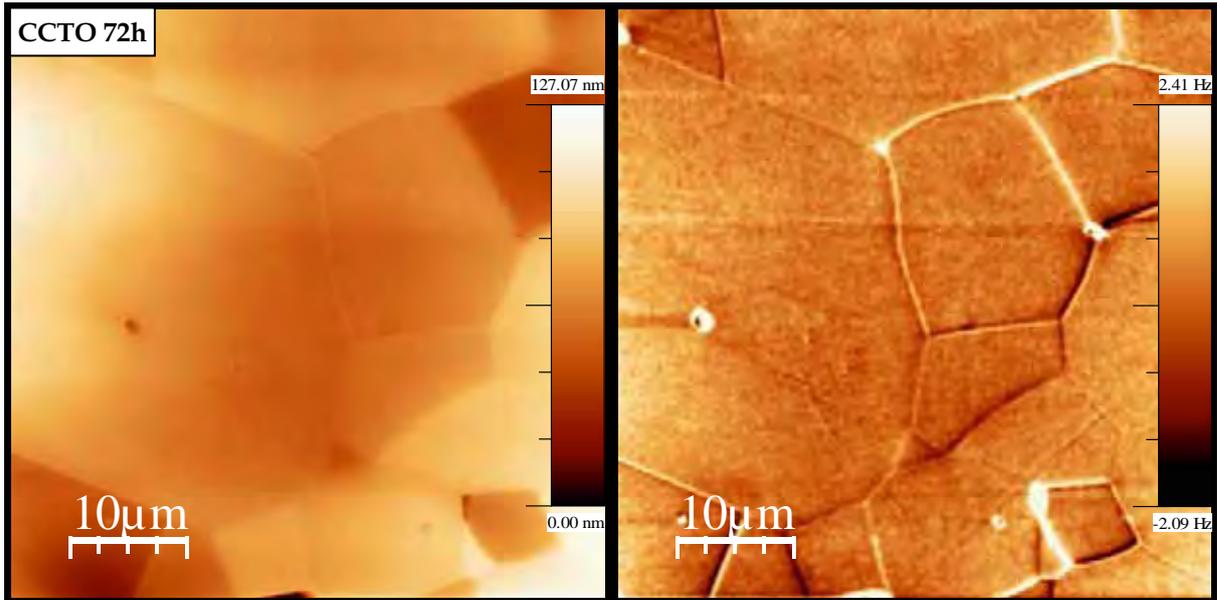
É nítido observar nas imagens de *EFM* a diferença de comportamento nas amostras de CCTO sinterizadas por 3h e 72h. A amostra CCTO 3h apresenta intensa resposta resistiva na maioria dos contornos de grãos, concordando com os resultados das medidas *J vs E* (Figura 13a), onde mostrou maior campo de ruptura para mesma espessura das amostras, devido a maior quantidade de barreiras de potencial. Na amostra CCTO 72h é observado degradação de suas propriedades não-ôhmicas, com confirmação por *EFM*, onde a baixa intensidade e quantidade de barreiras de potencial nos contornos de grãos são responsáveis pela diminuição no campo de ruptura. Essa mesma amostra ainda apresenta um comportamento não-linear de tensão-corrente verificado nas curvas *J vs E* (Figura 13c), significando que as nanobarreiras de potencial no interior dos grãos podem estar contribuindo para o comportamento não-ôhmico observado. Como as nanobarreiras internas do grão são de natureza física diferente das barreiras nos contornos de grãos, não podem ser detectadas por *EFM*. Isso devido à baixa resolução da técnica (50-100 nm), que envolve operação em não-contato (*liftmode*) com resolução limitada pela altura de varredura e sensibilidade da sonda. Além disso, as nanobarreiras nos defeitos planares funcionam como barreiras para campos alternados, que contribuem para as propriedades dielétricas, mas são fracas barreiras para campos *DC*. Interpretações desses resultados permitiram avaliar o potencial da técnica de microscopia de força eletrostática para observação de barreiras de potencial, revelando que a propriedade elétrica e a microestrutural estão intimamente correlacionadas.



a)



b)



c)

Figura 16. Imagens topográficas de *AFM* (esquerda) e imagens de *EFM* (direita) para as amostras de CCTO sinterizadas a 1100 °C por a) 3 h, b) 20 h e c) 72 h. Tensão DC aplicada de 6 V nas imagens de *EFM*.

Para verificar a influência do ataque térmico na resposta elétrica da superfície, um teste simples foi aplicado na amostra com menor número de barreiras de potencial (CCTO 72h). Duas partes da mesma amostra foram polidas e atacadas termicamente a 1000 °C por 15 min, uma em atmosfera oxidante de ar e outra em atmosfera de nitrogênio. Nas duas situações, as propriedades elétricas locais foram investigadas empregando *EFM*, com imagens tridimensionais. A amostra CCTO 72h atacada termicamente na presença de O_2 mostrou intensa resposta resistiva nos contornos de grãos comparados ao grão, caracterizado pelo aparecimento de picos na imagem (Figura 17), ao contrário da amostra CCTO 72h atacada em N_2 , que não apresentou a mesma resposta. Nesse caso, somente um perfil topográfico na imagem de *EFM* é verificado, devido à força capacitiva influenciando na frequência de ressonância do cantilever (Figura 18). Como *EFM* é uma técnica de superfície, certo cuidado é necessário na interpretação dos resultados e as condições de preparação da amostra para análise são importantes. Resultado de *XPS* mostrado por Fang *et al.* ⁽¹⁰⁶⁾ não detectou existência de Cu^{+1} , mas envolveu amostra atacada termicamente em ar. Isso indica que as características químicas e elétricas da superfície podem ser alteradas, com oxidação preferencial nos contornos de grãos. Avaliando as

propriedades do *bulk*, é intuitivo observar que durante sinterização a tendência de redução do cobre no grão é maior, mas durante resfriamento a oxidação nos contornos é favorecida. O grau de redução no grão e oxidação no contorno de grão irá determinar as propriedades do CCTO, pois esses fatores envolvem uma infinidade de outras variáveis, tornando o material sensível às condições de processamento.

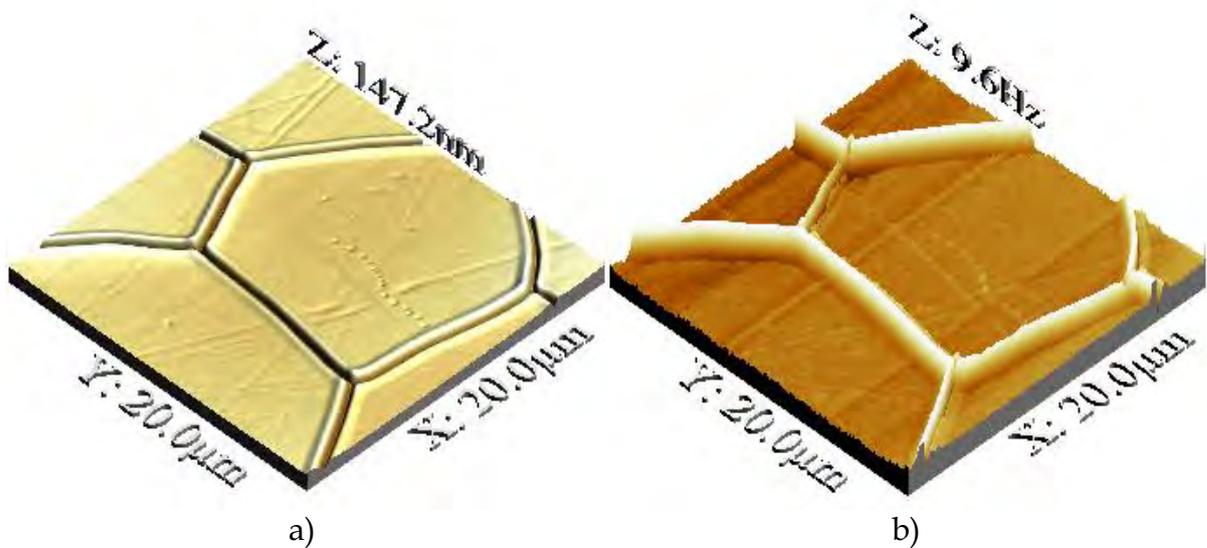


Figura 17. Imagens tridimensionais de a) *AFM* e b) *EFM* para a amostra de CCTO sinterizada a 1100 °C por 72 h atacada termicamente em presença de O_2 .

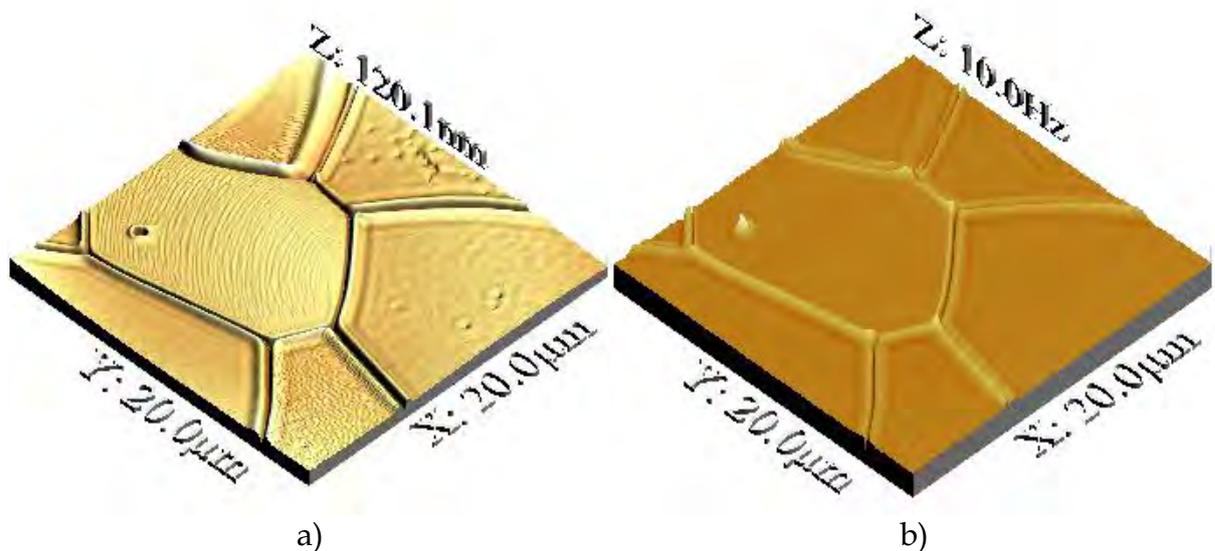


Figura 18. Imagens tridimensionais de a) *AFM* e b) *EFM* para a amostra de CCTO sinterizada a 1100 °C por 72 h atacada termicamente em atmosfera de N_2 .

Em muitos casos, a sensibilidade da sonda para as forças eletrostáticas e artefatos topográficos não permitem alta resolução de potencial. As desvantagens no uso da detecção de gradiente de força em *EFM* conduziram ao desenvolvimento da Microscopia de Varredura por Potencial de Superfície (*SSPM - Scanning Surface Potencial Microscopy*), onde uma tensão modulada é aplicada na sonda e permite alta resolução de potencial (\sim mV) (7, 8, 75). A distribuição de potencial elétrico local na superfície é de grande interesse e provê melhor descrição das propriedades macroscópicas. As primeiras medidas de potencial de superfície usando microscopia de varredura por sonda foram executadas por Nonnenmacher *et al.* (107), que desenvolveram a microscopia Kelvin (*KFM - Kelvin Probe Force Microscopy*) para medir o potencial de superfície entre diferentes metais. Desde então, várias melhorias no método básico têm sido feitas e hoje a técnica de *SSPM* está disponível na maioria dos microscópios comerciais. *SSPM* é semelhante à *EFM* quanto ao procedimento de varredura, onde a topografia da superfície é obtida no padrão de contato intermitente durante primeiro passo e o potencial de superfície é medido no segundo passo. No entanto, a informação obtida é mais direta detectando o potencial (mV) ao invés da resposta em frequência (Hz). Os tipos de configurações operacionais usados em *SSPM* envolvem o aterramento da amostra ou então aplicação de tensão *DC* lateral na amostra (ver APÊNDICE A). Em ambos os casos, as imagens de *SSPM* foram obtidas em altura de varredura de 50 nm da superfície para exibir informações do potencial no grão com grande sensibilidade.

Caracterização completa de todas as amostras não foi possível, devido às dificuldades técnicas encontradas. Fica sugerido, portanto, para trabalhos futuros. Utilizando a amostra aterrada, a Figura 19 mostra imagens de *AFM* e *SSPM* para amostra de CCTO sinterizada por 3h. Diferentemente de *EFM*, o contraste na imagem de *SSPM* varia de grão para grão, com regiões escuras de menor potencial e regiões claras de maior potencial. Se não fosse a existência das barreiras de potencial nos contornos de grãos, o potencial em toda a superfície não iria variar de grão para grão. É nítida a queda de potencial do grão A para o grão B, com variação do potencial medida em aproximadamente 25 mV. Isso mostra que os grãos de CCTO estão em níveis diferentes de potencial separados pelos contornos de grãos resistivos.

A riqueza de detalhes na imagem de *SSPM* mostra ainda algumas áreas destacadas (região C) onde ocorre variação de potencial nas proximidades do contorno de grão, sem influência topográfica. Isso envolve provavelmente alguma variação composicional local que afeta a condutividade da cerâmica.

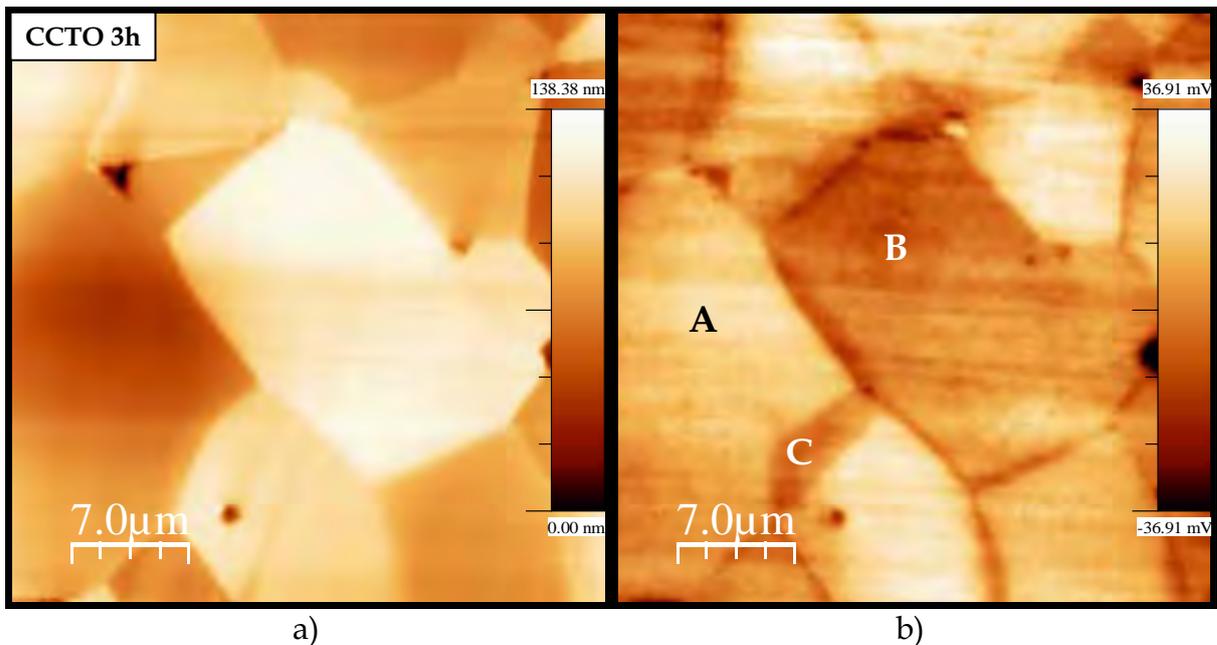


Figura 19. a) Imagem topográfica de *AFM* e b) imagem de *SSPM* obtida na amostra aterrada para CCTO sinterizado a 1100 °C por 3 h.

Outra configuração usada em *SSPM* utiliza campo elétrico lateral na amostra para visualizar contornos de grãos eletroativos. Eletrodos de uma fonte de tensão externa são presos em contatos apropriados na amostra, ou então, eletrodos superiores preparados por microlitografia podem ser usados. Para operação normal, deve-se assegurar cuidadosamente que não existirá qualquer conexão elétrica da amostra com o porta-amostras. Desta forma, medidas *in situ* podem ser realizadas pela variação da tensão lateral externa aplicada na amostra durante varredura para coleta da imagem.

As dificuldades encontradas para obtenção de imagens nesse tipo de configuração permitiram análise apenas para amostra de CCTO sinterizada por 3h. A Figura 20 mostra imagem topográfica de *AFM* e imagem de *SSPM* com tensão *DC* de 15 V aplicada lateralmente na amostra. O contraste nas imagens de *SSPM* indica a magnitude do potencial na superfície e variações desse potencial nos grãos podem

ser detectadas quando se aplica um campo lateral *DC* na amostra. A imagem mostra que o potencial diminui do campo positivo para o negativo em degraus, como um terraço. O nível de potencial nos grãos permanece o mesmo, enquanto muda bruscamente nos contornos dos grãos. Esse tipo de distribuição do potencial revela que os contornos de grãos são altamente resistivos devido à existência das barreiras de potencial e acúmulo de carga. Essa observação microscópica revela um comportamento local não-linear da corrente, que precisa romper essas barreiras de potencial nos contornos de grãos. *SSPM* permite de forma mais confiável determinar quais contornos são eletricamente ativos e, além disso, estudos quantitativos podem ser realizados variando a tensão lateral e altura de varredura da sonda para verificar o comportamento da barreira em diferentes amostras.

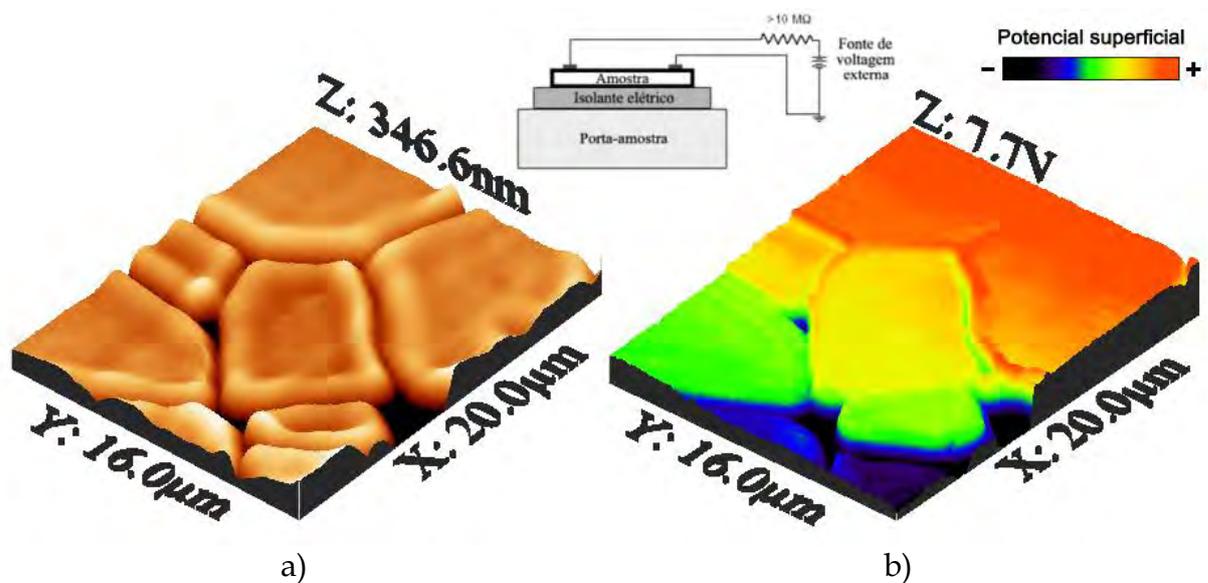
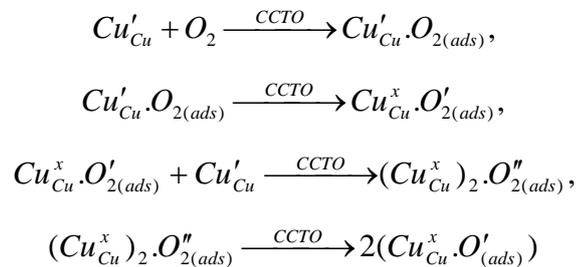


Figura 20. a) Imagem topográfica de *AFM* e b) imagem de *SSPM* obtida pela aplicação de tensão lateral *DC* na amostra de CCTO sinterizada a 1100 °C por 3 h.

Com os resultados discutidos acima, foi possível propor um modelo químico de formação da barreira de potencial nos contornos de grãos do CCTO, aproveitando-se dos defeitos já discutidos e geração de *polarons*. O modelo ocorre em escala nanométrica na região do contorno, mas diferencia-se do mecanismo de nanobarreiras dos defeitos planares, por serem menos localizados. Além disso, as espécies químicas presentes nos contornos de grãos estariam mais susceptíveis a processos oxidativos durante resfriamento após sinterização, comparado com as

nanobarreiras interplanares. Portanto, a sequência de imagens da Figura 21 mostra como ocorreriam alterações químicas e elétricas locais nos contornos de grãos para formação da camada de depleção, resultando na barreira de potencial. O esquema simples mostrado, que ainda precisa de maiores investigações, suporta-se na existência de defeitos negativos (*polarons*) no interior dos grãos como portadores de carga majoritários, além das vacâncias de oxigênio de menor mobilidade. Nessa situação de cargas negativas móveis e cargas positivas fixas, o material adquire comportamento do tipo *n*. Chung *et al.* ⁽²⁾ também verificaram semicondutividade do tipo *n* nos grãos de CCTO. A existência de defeitos negativos como as espécies Cu'_{Cu} nas interfaces dos contornos de grãos podem influenciar na adsorção de oxigênio ($O_{2(ads)}$), alterando a condutividade local. A importância das espécies de oxigênio para formação da barreira de potencial em sistemas varistores a base de SnO_2 foram discutidas por Bueno *et al.* ^(108, 109) e Santos *et al.* ⁽¹¹⁰⁾ De acordo com o mecanismo, as seguintes equações são sugeridas para ocorrer no CCTO:



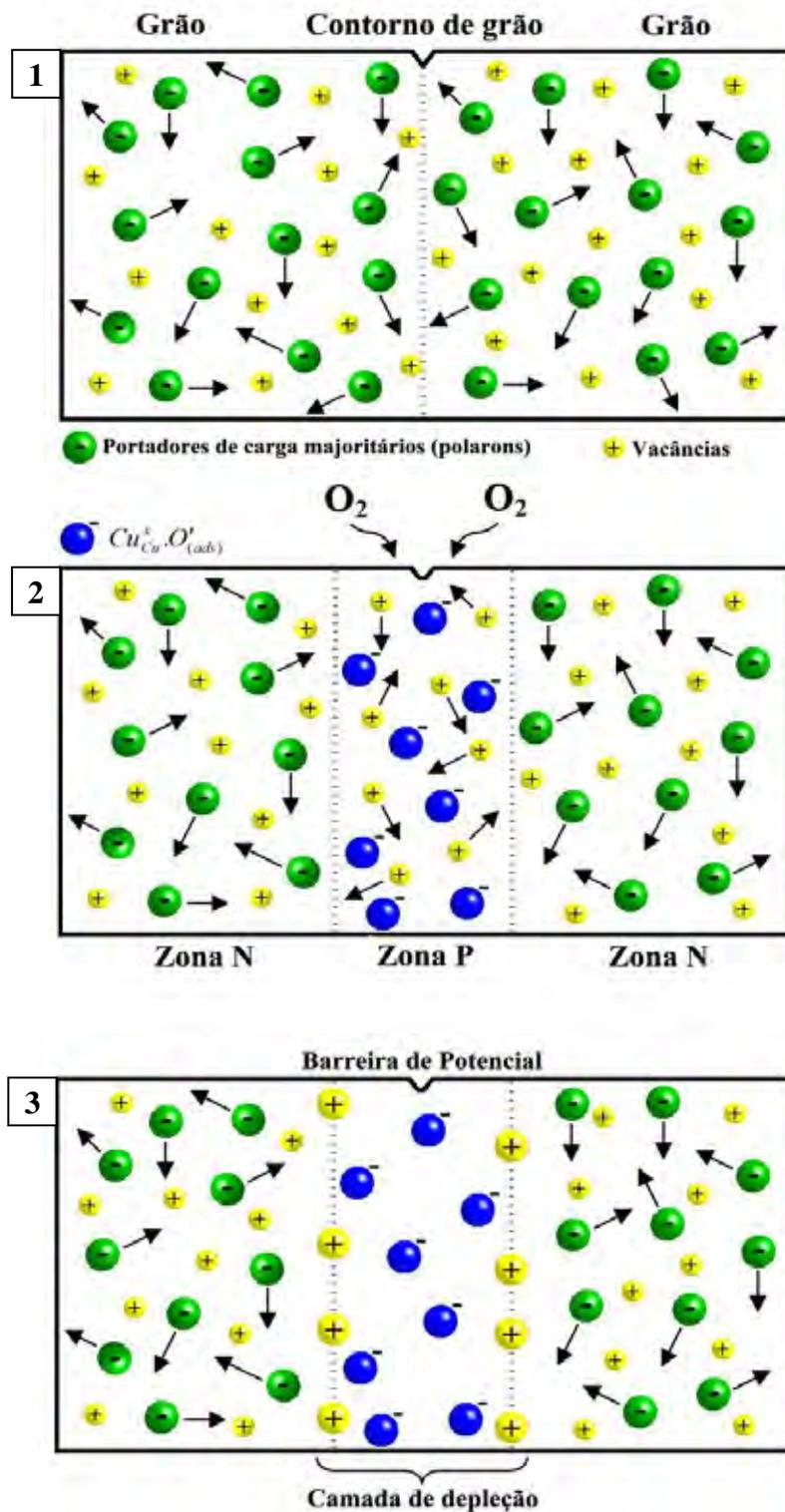


Figura 21. Esquema ilustrativo mostrando mecanismo de formação de barreiras de potenciais nos contornos de grãos do CCTO. As setas indicam os portadores de carga móveis.

Esse mecanismo é muito importante para o entendimento da formação da barreira, pois a adsorção de oxigênio na interface do contorno de grão causa uma diminuição na condutividade, devido à transferência de elétrons de Cu^{+1} para $O_{2(ads)}$,

aniquilando assim o transporte eletrônico entre os *polarons* pelo aprisionamento do elétron no oxigênio. Nessa interface, as cargas positivas ou vacâncias tornam-se os portadores de carga móveis principais, conduzindo a um comportamento do tipo *p*. Além disso, segregação de fase rica em cobre nos contornos de grãos do CCTO^(111, 112) pode contribuir para a formação da barreira devido o caráter do tipo *p* de óxidos como *CuO* e *Cu₂O*^(113, 114). É bem conhecido que uma junção *npn* resulta na formação de uma camada de depleção com portadores de carga fixos, que não contribuem para o transporte eletrônico, originando a barreira de potencial nessa região resistiva e capacitiva. Resultados experimentais mostrados nesse trabalho reforçam a idéia que ambos α e E_R , parâmetros do comportamento não-ôhmico, são fortemente dependentes de uma atmosfera oxidante. Isso fica mais claro para a amostra de CCTO 72h, que mostrou poucas barreiras de potenciais nos contornos de grãos, isso porque a densidade de *polarons* e espécies reduzidas na amostra são elevadas, e a oxidação interna das interfaces dos contornos de grãos no *bulk* não foi suficiente para gerar a barreira de potencial. Após ataque térmico superficial em atmosfera de ar, a oxidação se completa e a barreira pode ser detectada por *EFM* (Figura 17b). Em resumo, a densidade de sítios negativos (defeitos) no grão e grau de oxidação dos contornos de grãos são variáveis responsáveis pelas alterações nas propriedades não-lineares verificadas no CCTO.

4.2. Filmes Finos de CCTO

4.2.1. Análise estrutural e morfológica de nanoestruturas

Duas configurações de filmes de CCTO depositados por *RF sputtering* são apresentadas. Fatores como temperatura do substrato e tempo de deposição foram modificados para o crescimento de nanoestruturas. Outras condições como pressão de trabalho ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar), gás ionizante argônio, potência *RF* (150 W) e distância alvo-substrato (15 cm) foram mantidas constantes. Para análise da espessura e morfologia dos filmes depositados em temperatura de 300 °C por 120 min, a Figura 22 mostra crescimento alinhado de nanofios perpendicular ao substrato. Pode ser verificada

distribuição uniforme de tamanho nos nanofios com comprimento aproximado de 900 nm e diâmetro médio estimado em 80 nm. Observar que as extremidades dos fios contêm platina, que foi depositada ainda na câmara de vácuo logo após deposição do CCTO por *RF sputtering*, apenas trocando para o canhão *DC sputtering*. Isso torna-se necessário para medidas elétricas dos nanofios individuais usando a sonda do *AFM*. Segundo Joanni *et al.* ⁽⁶¹⁾, os aspectos mais importantes nesse tipo de processo de fabricação de nanofios de CCTO envolvem largas distâncias alvo-substrato e condições adequadas de pressão e temperatura durante deposição. Pressão de trabalho mais baixa ($<2.10^{-2}$ mbar) ou temperatura do substrato elevada (>300 °C) durante deposição resultaram em filmes densos, como mostra Figura 23. Os autores também discutem o provável mecanismo de formação unidimensional de nanofios de CCTO, que parece estar relacionado à condensação de *clusters* polares, orientados pelo gradiente de campo elétrico entre alvo e substrato na câmara de *sputtering*.

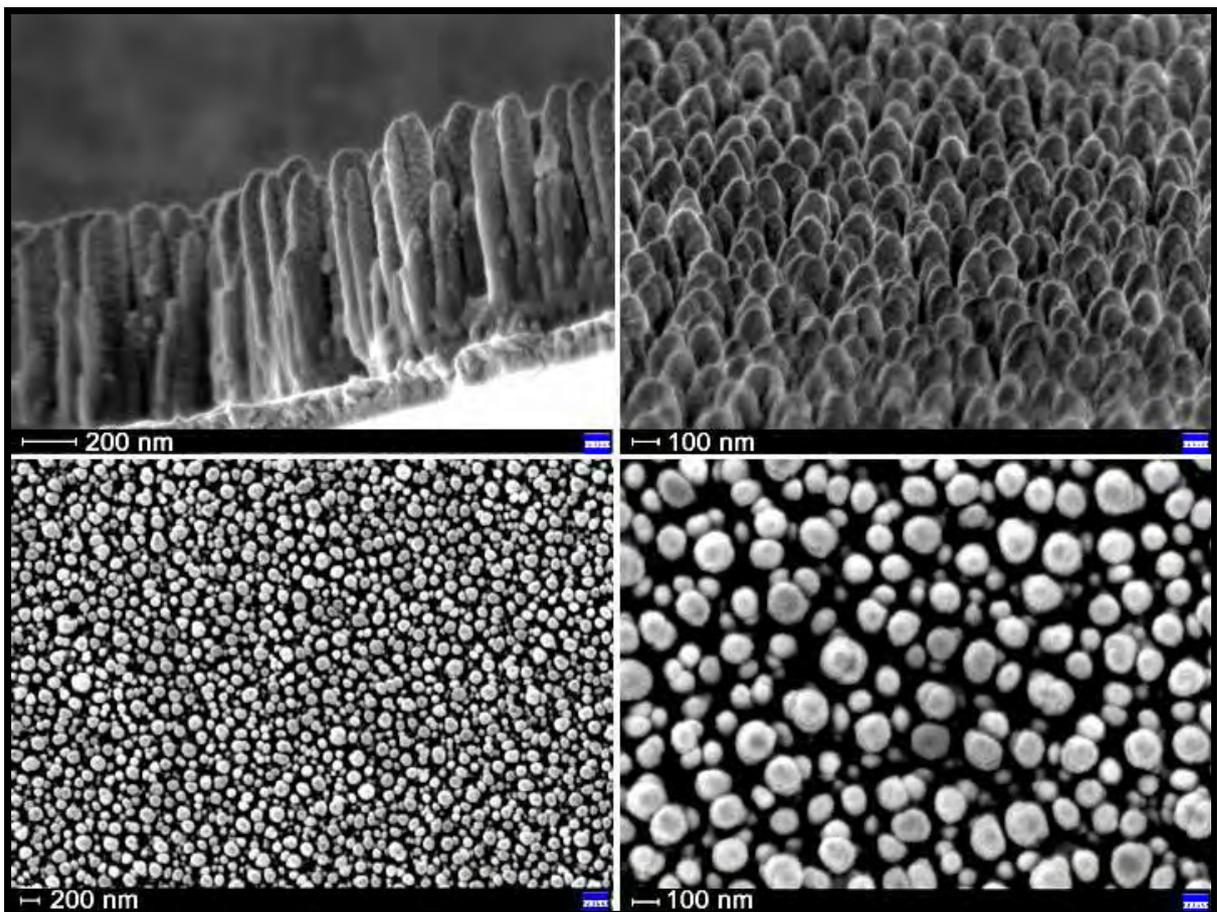


Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando morfologia dos nanofios de CCTO obtidos por *RF sputtering* a 300 °C por 120 min. Observar que as extremidades dos fios contêm platina depositada por *DC sputtering*.

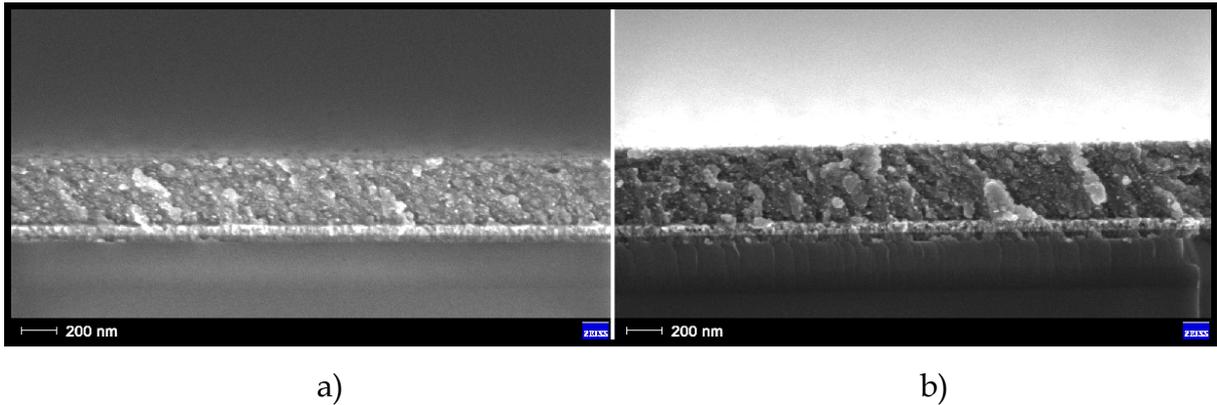


Figura 23. Seção transversal de filmes densos de CCTO depositados por *RF sputtering* em condições de a) baixa pressão (1.10^{-2} mbar) a 300 °C e b) temperatura maior (450 °C) a 2.10^{-2} mbar.

Nos resultados de difração de raios x (gráfico não mostrado), não foi possível identificar picos de cristalização da fase CCTO, caracterizando a princípio um estado amorfo. Mas análise detalhada de nanofios individuais usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (Figura 24) permitiu constatar elevado grau de cristalinidade nos nanofios de CCTO. Verificou-se a existência de grãos nanométricos cristalizados compondo o nanofio. Padrão de difração de elétrons (inserido na Figura 24) confirma a natureza policristalina do nanofio. Interessante arranjo regular dos grãos nanométricos também pode ser observada nas imagens de *HRTEM* da seção transversal do fio, com preferencial empilhamento de planos cristalinos com distância interplanar medida de $\sim 2,6$ Å, que corresponde ao plano (110) de difração de raios x mais intenso da fase CCTO ($2\theta = 34,29^\circ$, $d = 2,61$ Å).

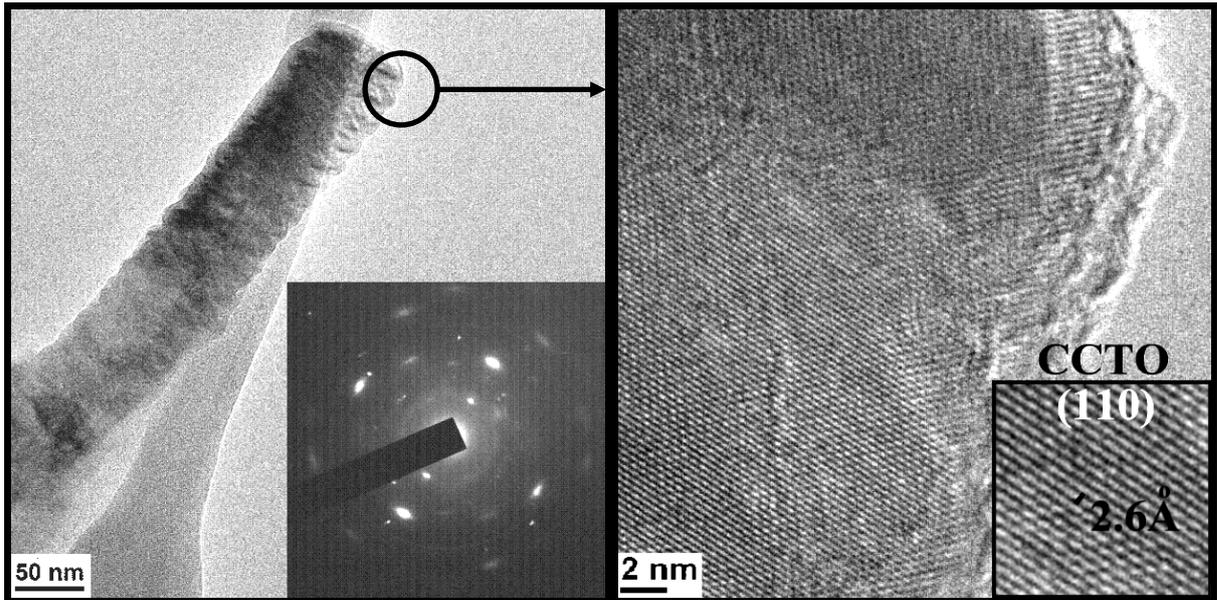


Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando a cristalinidade e preferencial orientação dos nanofios de CCTO depositados por *RF sputtering* a 300 °C por 120 min.

4.2.2. Propriedades não-ôhmicas e memória resistiva

Configuração metal-óxido-metal (*MOM*) foi usada nas medidas de corrente-tensão (*I-V*) dos nanofios. Platina depositada por *DC sputtering* nas extremidades dos nanofios serviu como eletrodo superior. Devido ao espaçamento entre os fios, verifica-se falta de conectividades entre suas extremidades superiores, inviabilizando o uso de pontas de prova convencionais para medidas *I-V*. Para isso, aproveitou-se da precisão do microscópio de força atômica para posicionamento da sonda condutora (*PtIr*) em contato com a extremidade do fio, fornecendo medidas locais em fios individuais. Os dados foram coletados usando picoamperímetro acoplado ao microscópio. Análise da curva *I-V* (Figura 25) revelou comportamento não-linear de corrente-tensão semelhante ao observado nas amostras em forma de *bulk* para o CCTO (2, 39). Baixas correntes medidas e elevado campo elétrico aplicado reforçam a natureza policristalina do nanofio de alta resistência elétrica, devido à maior densidade de contornos de grãos nanométricos com barreiras de potencial, que resultam no forte comportamento resistivo não-linear.

Comportamento de histerese *I-V* também é claramente observado quando o nanofio é submetido a um ciclo de tensão na sequência indicada pela Figura 25, onde

diferentes regimes de corrente são verificados. Elevado campo elétrico positivo ou negativo causa súbito aumento na corrente, passando de um estado de alta resistência para um estado de baixa resistência, que permanece mesmo quando o campo diminui. A corrente foi limitada em $1\ \mu\text{A}$ para garantir reprodutibilidade na histerese I - V e a integridade do nanofio, pois correntes maiores que $2\ \mu\text{A}$ são suficientes para fundir e romper os fios. A histerese I - V observada para o CCTO pode ser explicada em princípio devido a efeitos locais de aquecimento Joule ^(61, 115), mas verifica-se nesse trabalho que os estados de alta ou baixa resistência podem permanecer por longos períodos de tempo e serem alterados por campo elétrico. Isso caracteriza um fenômeno de mudança de resistência não-volátil, também relatado por Shen *et al.* ⁽⁵¹⁾ em filmes finos de CCTO preparados por sol-gel. O comportamento de histerese também é semelhante a outros óxidos simples que apresentam propriedades de mudança de resistência, com possíveis aplicações em *ReRAM* ⁽⁶³⁻⁶⁵⁾.

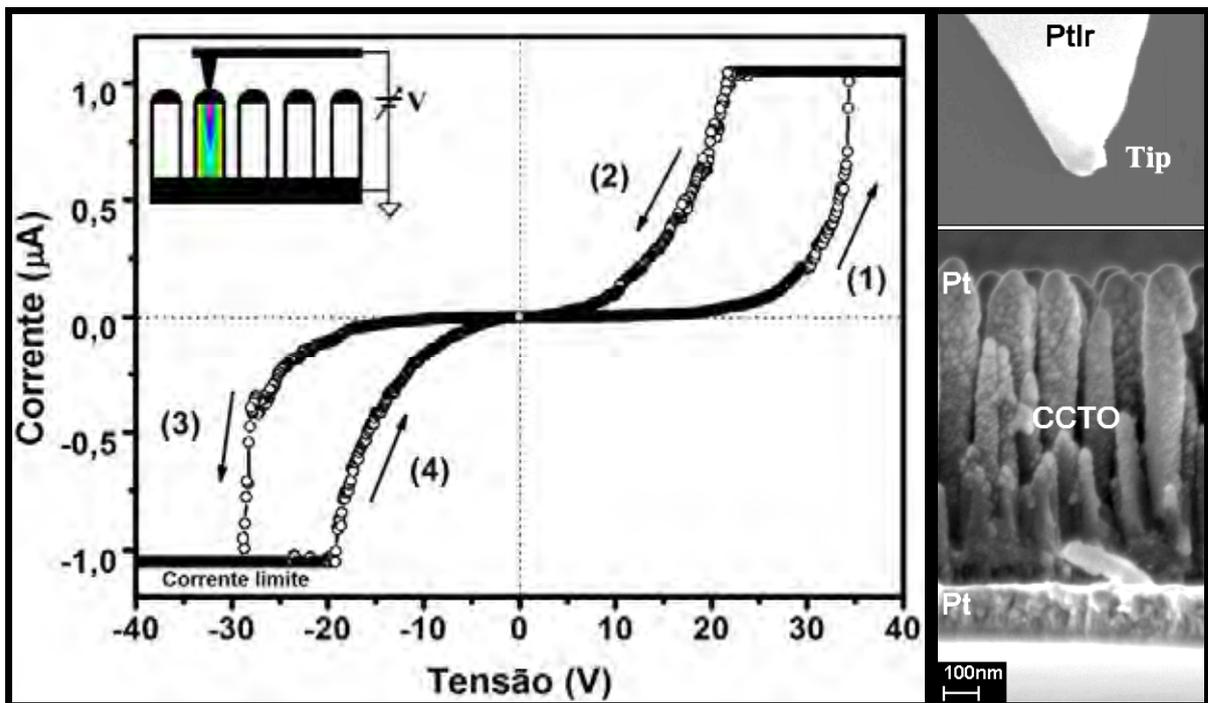


Figura 25. Característica I - V de nanofios individuais de CCTO mostrando ciclo de histerese. Medidas coletadas através do contato da sonda nas extremidades de nanofios depositados por *RF sputtering* a $300\ ^\circ\text{C}$ por 120 min.

Diferente resultado de crescimento de nanoestruturas usando *RF sputtering* foi obtido variando as condições de deposição. Surpreendentemente, menor tempo de deposição (15 min) e condições ambientes de temperatura do substrato também resultou no crescimento alinhado de nanofios, mas de menor comprimento e diâmetro, como mostra Figura 26a. Análise topográfica do filme usando *AFM* (Figura 26b) mostrou maior agrupamento dos nanofios, comparado com o arranjo anterior da Figura 22. Essa configuração densa de nanofios de comprimento ~ 125 nm e diâmetro médio de ~ 25 nm permitiu a deposição de uma camada contínua de platina (eletrodo circular de $172 \mu\text{m}$) sobre as extremidades dos fios sem contato entre os eletrodos superiores e inferiores. Dessa maneira, células de memória (microcapacitores) de metal-óxido-metal (*MOM*) puderam ser testadas quanto as suas características *I-V* e retenção do estado de baixa e alta resistência.

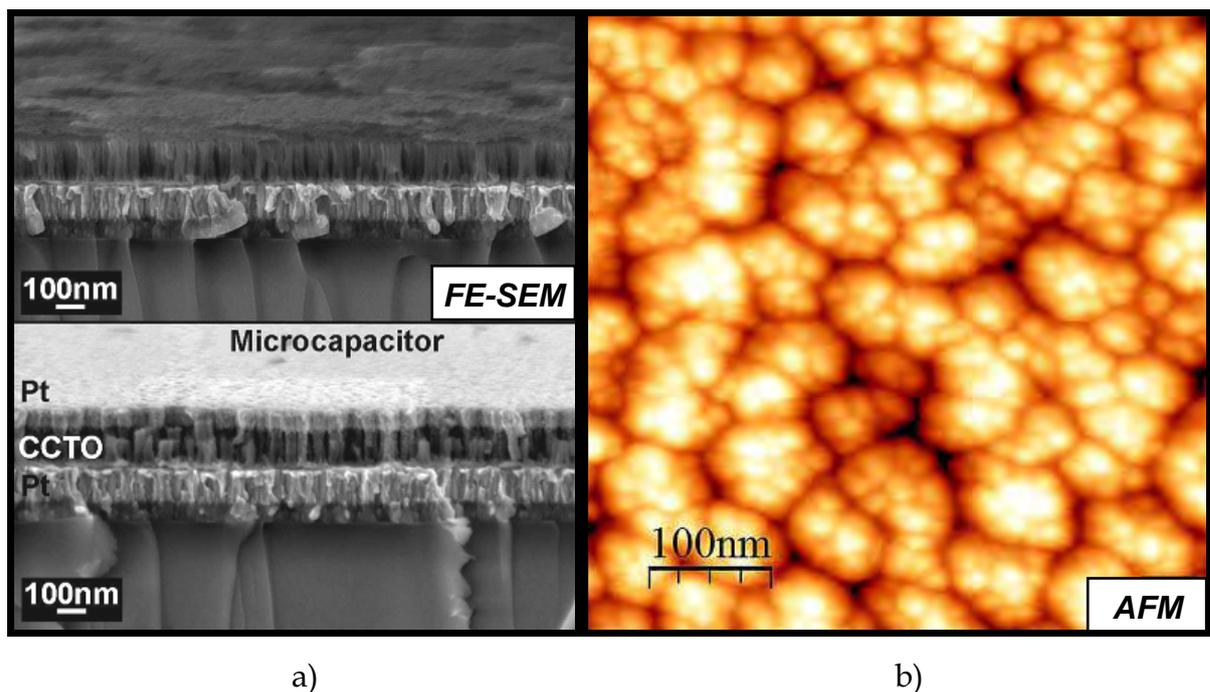


Figura 26. a) Microscopia eletrônica de varredura (*Field Emission Scanning Microscopy*), e b) microscopia de força atômica mostrando seção transversal e morfologia superficial dos nanofios de CCTO depositados por *RF sputtering* em condições ambientes por 15 min.

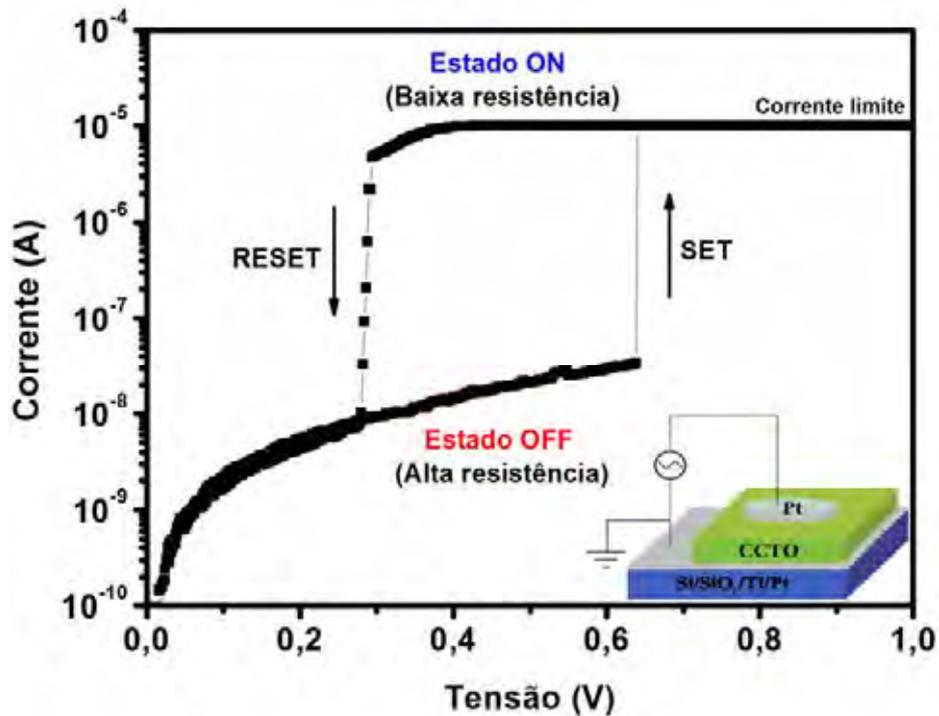
A Figura 27a mostra a característica *I-V* dos microcapacitores formados por nanofios de CCTO crescidos em temperatura ambiente de deposição. Resistência inicial medida aumentou consideravelmente após aplicação de pulso de tensão

negativo (-1 V, 1 s) em um processo chamado eletroformação^(69, 116). Após esse processo, observamos que dois estados estáveis de resistência podem ser reversivelmente alterados no intervalo de tensão aplicada, que caracteriza um comportamento de mudança de resistência. No ciclo de tensão positiva, um abrupto aumento na corrente é observado a certa tensão de $\sim 0,7$ V (tensão SET), que se mantém constante (limite de 10 μ A) no estado não-volátil de baixa resistência (estado ON), mesmo quando a tensão diminui. Na sequência, a corrente no estado ON rapidamente diminui a certa tensão de $\sim 0,3$ V (tensão RESET). Nessa situação o campo elétrico não é alto suficiente para manter alinhado os defeitos eletrônicos e o efeito Joule da alta corrente acaba por romper os caminhos de condução. Com isso, a resistência do filme recupera seu valor original em um estado não-volátil de alta resistência (estado OFF). Corrente limite de 10 μ A foi necessária para evitar danos ao filme e garantir esse comportamento de mudança de resistência bi-estável, que é inteiramente reversível e reproduzível, com pequenas variações na tensão SET e RESET.

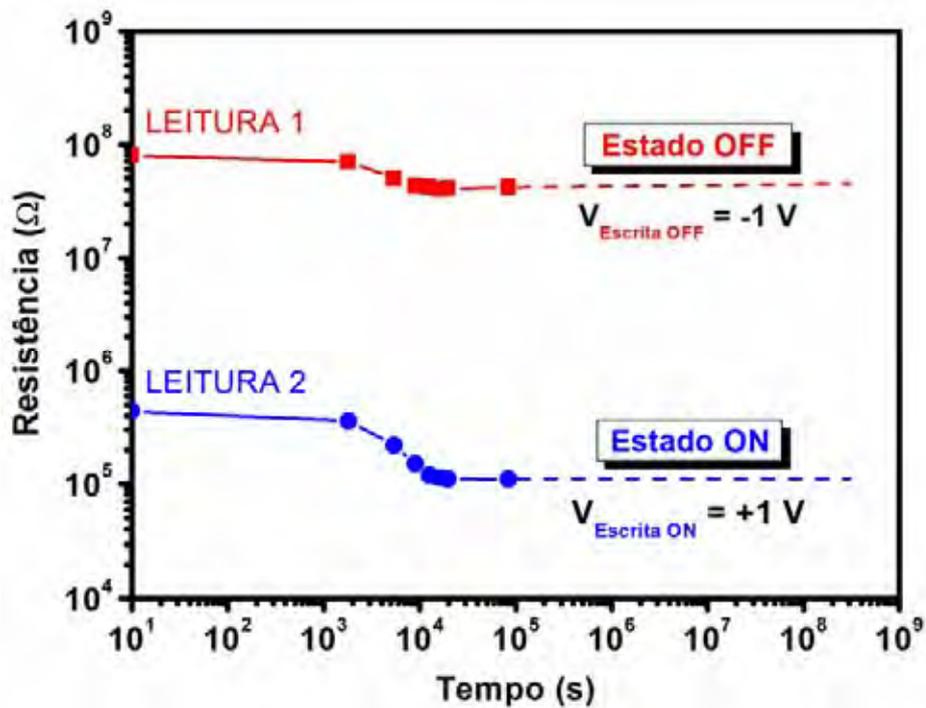
Portanto, depois do processo de eletroformação, que é necessário para ativar o dispositivo *MOM*, um pulso de tensão positiva na operação SET altera o estado de alta resistência (OFF) para baixa resistência (ON) e um pulso negativo na operação RESET altera do estado ON para OFF. Associando-se a dispositivos de memória *ReRAM*, as operações SET e RESET são processos de escrita que podem arquivar estados lógicos “1” (ON) ou “0” (OFF), necessitando de tensões maiores para mudança de resistência (> 1 V para microcapacitores de nanofios de CCTO). Já os processos de leitura necessitam de tensões menores para não alterar o estado lógico e os experimentos mostram a tensão ideal de +100 mV para as amostras analisadas.

A Figura 27b mostra a capacidade do microcapacitor reter ambos estados de resistência ON e OFF. Inicialmente os estados ON ou OFF são ativados aplicando tensão de escrita de +1 V ou -1 V, respectivamente. Uma baixa tensão não-destrutiva de +100 mV (LEITURAS 1 e 2) é aplicada de forma contínua para leitura da resistência em determinados intervalos de tempo. Os estados ON e OFF apresentam boa estabilidade com pequena relaxação após algumas horas, mas sem sinais de

degradação em longos períodos de tempo, confirmando a natureza não-volátil do dispositivo.



a)



b)

Figura 27. a) Curva característica I - V dos microcapacitores de nanofios de CCTO crescidos em temperatura ambiente por 15 min usando RF sputtering e b) teste de retenção de dados nos estados ON e OFF medido por longo período de tempo.

Embora exista intensa pesquisa sobre a origem do fenômeno de mudança de resistência e vários modelos vêm sendo propostos, completo entendimento ainda está em debate. Alguns possíveis mecanismos assumem transporte eletrônico através de algum tipo de carga aprisionada no *bulk* (dopantes, vacâncias, *clusters* metálicos, nanodomínios) que regulam a corrente, e outros mecanismos assumem mudanças de resistência na interface metal-semicondutor (flutuações na barreira *Schottky*)⁽¹¹⁷⁾. É apresentado neste trabalho um modelo inicial para explicar o fenômeno de memória no CCTO, que está de acordo com o comportamento de histerese, mudança de resistência e retenção observados nas medidas elétricas.

Alguns aspectos do mecanismo proposto foram motivados pela possibilidade da existência de barreiras de potencial nos contornos dos nanogrãos, que respondem pela característica não linear observada. O efeito da dupla barreira *Schottky*^(41, 118, 119) investigada em *bulks* de CCTO poderia estar diretamente relacionada com a mudança de resistência do material. A barreira surge da interação eletrostática do elétron com cargas superficiais aprisionadas (camada de depleção), que resulta de impurezas ionizadas no contorno de grão. Provável alteração na concentração de *clusters* doadores (potencial positivo) e *clusters* de carga superficial (potencial negativo) na interface provocam flutuações na altura da barreira e influenciam na corrente de elétrons⁽¹²⁰⁾. Essa concentração de *clusters* intergranulares pode ser modificada pela eletromigração de espécies doadoras e receptoras do grão para o contorno de grão promovido por campo elétrico. Essas espécies presentes nos nanofios seriam positivas do tipo $TiO_5.V_O^\bullet$ e negativas Cu'_{Cu} , provenientes de defeitos cristalinos discutidos em maiores detalhes na seção 4.1.1. e reportado por Bueno *et al.*⁽⁷⁴⁾. Sob ação de um campo elétrico DC haveria maior concentração de vacâncias de oxigênio ($TiO_5.V_O^\bullet$) em um dos lados da interface e Cu^{+1} (Cu'_{Cu}) do outro lado, ou seja, polarizando o contorno de grão. Essa polarização induzida compensa parte das cargas aprisionadas na interface pela injeção de cargas na camada de depleção. Consequente diminuição do potencial da barreira e alargamento da corrente de tunelamento conduz a um contato tipo ôhmico.

Portanto, considera-se o controle da corrente através do nanofio policristalino de CCTO pela polarização e despolarização dos contornos de grão, que é promovida

por eletromigração e flutuação de ambas as espécies doadoras e receptoras na região da camada de depleção. Processo semelhante de eletromigração de vacâncias de oxigênio formando canais de condução foi comentado por Yang *et al.* ⁽⁶⁸⁾, que envolve mudanças na barreira eletrônica da interface do eletrodo, sem relações com contornos de grão. Até agora, mudanças na polarização do contorno de grão, reversível por campo elétrico, têm sido raramente discutidas na literatura.

A Figura 28 exemplifica o raciocínio discutido na explicação do mecanismo proposto para mudança de resistência em nanofios de CCTO. O sistema parte de um estado inicial despolarizado (1), e após processo de eletroformação com pulso de tensão negativa ($V_{\text{Escrita OFF}} = -1 \text{ V}$) aplicada no eletrodo superior, ocorre polarização da barreira com acúmulo das espécies $TiO_5.V_O^\bullet$ e Cu'_{Cu} nos contornos de grão. No estado (2), a corrente negativa de fuga é alta e a interface adquire caráter retificador. Uma baixa tensão positiva ($V_{\text{Leitura 1}} = +100 \text{ mV}$) aplicada nessa interface de polarização inversa aumenta a camada de depleção restaurando a barreira de potencial. Nesse estado (3), a corrente que atravessa o nanofio é baixa e o sistema assume um estado de alta resistência (estado OFF). Tensão maior positiva ($V_{\text{Escrita ON}} = +1 \text{ V}$) é necessária para inverter a polaridade da barreira por eletromigração, e nesse estado (4) a corrente positiva limite é atingida no campo de ruptura. No estado seguinte (5) de leitura, também usando baixa tensão ($V_{\text{Leitura 2}} = +100 \text{ mV}$), a barreira encontra-se polarizada no sentido direto do campo e a corrente medida é alta, conduzindo assim a um estado de baixa resistência (estado ON). A transferência de elétrons entre as espécies $TiO_5.V_O^\bullet$ e Cu'_{Cu} dentro dos grãos completa a formação dos caminhos de condução.

Com isso, os estados lógicos “1” (ON) e “0” (OFF) podem ser arquivados aplicando baixas tensões de escrita de +1 V e - 1 V, respectivamente. Estudos de fadiga na inversão dos ciclos e largura dos pulsos de tensão nas operações de escrita e leitura ainda são necessários para potencial aplicação em memórias não-voláteis.

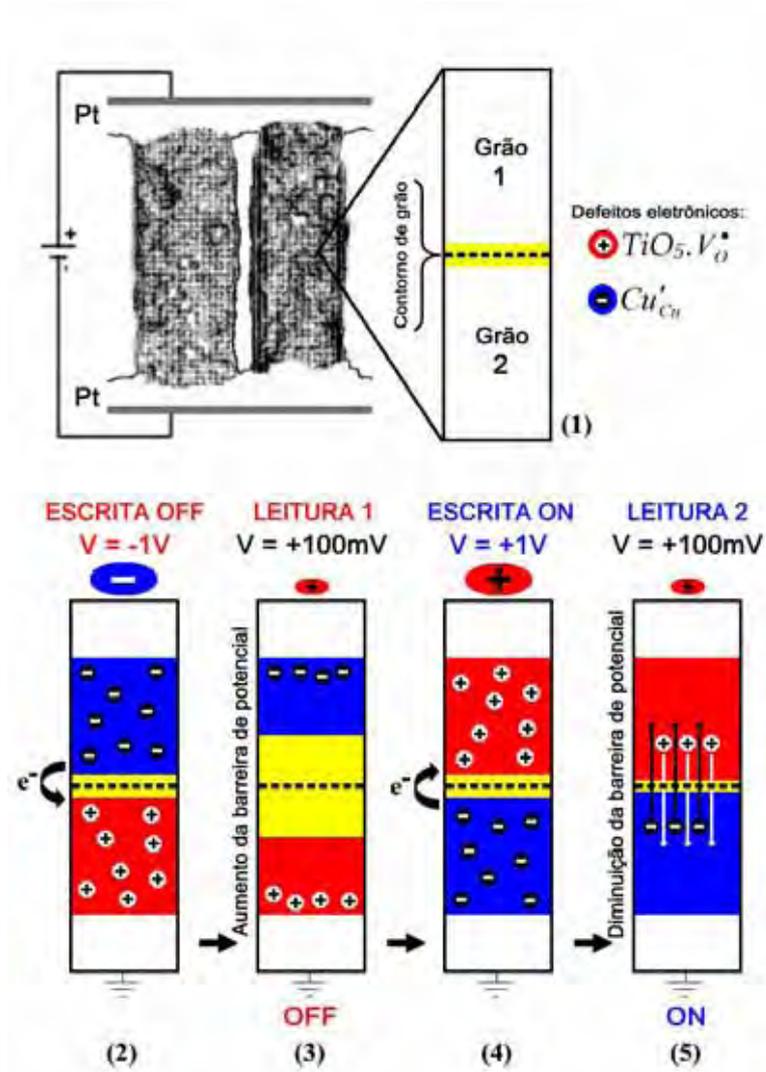


Figura 28. Ilustração do mecanismo proposto responsável pela mudança de resistência em nanofios de CCTO. Caminhos de condução são formados ou rompidos pela alteração da polarização direta ou inversa da barreira nos contornos de grão.

5. CONCLUSÕES

Os resultados de *XPS* permitiram sugerir que a origem da propriedade dielétrica no CCTO está relacionada com a presença de defeitos cristalinos polarizáveis, com forte contribuição extrínseca inerente a quantidade das espécies químicas resultantes, afetada pelas condições de processamento.

Dois mecanismos de geração de defeitos foram propostos para concordar com os resultados de *XPS*. O primeiro envolve defeitos puntiformes do tipo substitucional, com ocupação do sítio de Cu^{+2} por Cu^{+1} e formação de espécies negativas de Cu'_{Cu} , em equilíbrio com espécies positivas de $TiO_5.V_o^*$. Essas espécies podem ser interpretadas como *polarons*, que contribuem para o aumento da constante dielétrica no CCTO. O segundo mecanismo considera defeitos planares envolvendo falhas de empilhamento, resultando em alterações químicas e físicas nessas interfaces com formação de nanobarras de potencial.

Foi observado um aumento significativo na constante dielétrica com o maior tempo de sinterização, seguido também de aumento na perda dielétrica. Isso se torna evidente analisando o grau de redução do cobre na amostra sinterizada por tempo maior, que resulta em concentrações maiores de Cu^{+1} , gerando mais *polarons* de contribuição para a constante dielétrica. Por outro lado, caminhos de condução entre os *polarons* promovem corrente de fuga aumentando a perda dielétrica.

Uma característica incomum foi observada nas curvas cíclicas de J vs E para as amostras na forma de *bulk*. Verificou-se um comportamento anômalo da tensão-corrente, com fenômeno de histerese relacionado com a presença de barreiras de potencial nos contornos de grãos. Esse comportamento não é desejável para aplicações varistoras, porém, existe possibilidade de aplicações em memória resistiva, principalmente na utilização de filmes finos.

As técnicas de *EFM* e *SSPM* mostraram-se úteis para relacionar o comportamento não-ôhmico macroscópico com observações microestruturais e elétricas locais. Nas imagens de *EFM* a amostra CCTO 3h apresentou intensa resposta resistiva na maioria dos contornos de grãos, devido a maior quantidade de barreiras de potencial, concordando com a forte não-linearidade das medidas J vs E e

alto campo de ruptura. Já na amostra CCTO 72h foi observado degradação de suas propriedades não-ôhmicas, com poucas barreiras de potencial detectadas por *EFM* nos contornos de grãos. As imagens de *SSPM* mostram que potencial superficial não é homogêneo, variando de grão para grão na amostra sinterizada CCTO 3h, destacando os contornos de grãos resistivos quando submetida a um campo elétrico *DC* lateral.

Os resultados das técnicas elétricas de *SPM* permitiram propor um modelo de formação da barreira de potencial nos contornos de grãos do CCTO, aproveitando-se dos defeitos cristalinos e existência de *polarons*. Verificou-se que o grau de redução do cobre no grão e oxidação nos contornos de grão irão determinar as propriedades do CCTO, tornando o material sensível às condições de processamento.

A preparação dos filmes finos de CCTO por *RF sputtering* mostrou que as condições de deposição são importantes para obtenção de nanoestruturas. Caracterização dos nanofios obtidos indicou tratar-se de um material policristalino de comportamento não-ôhmico semelhante às amostras na forma de *bulk*. Um fenômeno de mudança de resistência também foi observado para os nanofios de CCTO. Histereses *I-V* de microcapacitores formados por nanofios demonstram que dois estados estáveis de resistência podem ser reversivelmente alterados pela tensão aplicada. Os estados de alta ou baixa resistência podem permanecer por longos períodos de tempo e caracterizam um comportamento não-volátil de resistência. Características de baixa tensão de escrita, alta razão entre as resistências, tensão não destrutiva de leitura e boa retenção de dados tornam o material interessante para aplicações em memória resistiva. Foi apresentado um mecanismo qualitativo para entender o fenômeno de memória resistiva que está de acordo com os experimentos. O simples modelo envolve a existência de polaridade direta ou inversa no contorno de grão ajustada pela tensão aplicada. Caminhos de condução podem ser formados ou rompidos dependendo da polaridade do contorno de grão.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A identificação dos defeitos cristalinos na cerâmica sinterizada, como discordâncias e falhas de empilhamento, pode ser explorada utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para verificar a frequência em que os defeitos ocorrem dentro dos grãos. Caracterização estrutural e química também pode ser complementada usando técnicas espectroscópicas específicas para verificar desordem estrutural. Técnicas de absorção de raios X, como *XANES* e *EXAFS*, com objetivo de extrair informações do volume da amostra, para explorar a simetria de coordenação local dos elementos *Ca* e *Ti* e estado de oxidação do cobre, podem colaborar com os mecanismos de defeitos propostos. Análise vibracional desses defeitos também pode ser investigada na espectroscopia Raman.

Em relação às técnicas elétricas de *SPM*, o uso de *SSPM* seria interessante também em medidas quantitativas, para verificar, por exemplo, altura da barreira de potencial nos contornos de grãos de amostras sinterizadas em condições diferentes.

As propriedades dielétricas de filmes densos ou propriedades de sensor de gás em filmes porosos de CCTO podem ser avaliadas, dependendo das condições de processamento.

REFERÊNCIAS

- 1 SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323-325, May 2000.
- 2 CHUNG, S. Y.; KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, n. 11, p. 774-778, Nov. 2004.
- 3 DIGITAL INSTRUMENTS VEECO METROLOGY GROUP. **A practical guide to scanning probe microscopy**. Disponível em: <http://www.veeco.com/pdfs/library/SPM_Guide_0829_05_166.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2010.
- 4 MIRONOV, V. L. **Fundamentals of the scanning probe microscopy**. Disponível em: <http://www.padova.infim.it/torzo/Mironov_SPM.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2010.
- 5 NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda: uma introdução. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 212-219, 1998.
- 6 ZANETTE, S. I. **Funcionamento de um microscópio de força atômica**. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html>>. Acesso em: 3 jun. 2010.
- 7 KALININ, S. V.; SHAO, R.; BONNELL, D. A. Local phenomena in oxides by advanced scanning probe microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1077-1098, 2005.
- 8 KALININ, S. V. **Nanoscale electric phenomena at oxide surfaces and interfaces by scanning probe microscopy**. 2002. 298 f. Dissertation (Doctor of Philosophy) - University of Pennsylvania, Pennsylvania, 2002.
- 9 SERRY, F. M.; KJOLLER, K.; THORNTON, J. T.; TENCH, R. J.; COOK, D. **Electric force microscopy, surface potential imaging, and surface electric modification with the atomic force microscope (AFM)**. Disponível em: <http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/AN27_EFMSurfPot_260.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2010.
- 10 GIRARD, P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors. **Nanotechnology**, v. 12, n. 4, p. 485-490, 2001.
- 11 DIGITAL INSTRUMENTS VEECO METROLOGY GROUP. **NanoScope IVa controller manual**. Version 6.13. Disponível em: <https://depts.washington.edu/ntuf/facility/docs/NanoScope_Controller_Manual.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2010.

- 12 JACOBS, H. O.; KNAPP, H. F.; MULLER, S.; STEMMER, A. Surface potential mapping: a qualitative material contrast in SPM. **Ultramicroscopy**, v. 69, n. 1, p. 39-49, 1997.
- 13 MIRANDA, C.; COSTA, M. E. V.; AVDEEV, M.; KHOLKIN, A. L.; BAPTISTA, J. L. Relaxor properties of Ba-based layered perovskites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10-11, p. 1303-1306, 2001.
- 14 TELLIER, J.; BOULLAY, P.; MANIER, M.; MERCURIO, D. A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 6, p. 1829-1837, 2004.
- 15 HE, L. X.; NEATON, J. B.; COHEN, M. H.; VANDERBILT, D.; HOMES, C. C. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 65, n. 21, p. 214112-11, 2002.
- 16 KOLEV, N.; BONTCHEV, R. P.; JACOBSON, A. J.; POPOV, V. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUK, A. P.; ILIEV, M. N. Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 66, n. 13, p. 132102/1-132102/4, Oct. 2002.
- 17 SUBRAMANIAN, M. A.; SLEIGHT, A. W. $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 3, p. 347-351, Mar. 2002.
- 18 MOUSSA, S. M.; KENNEDY, B. J. Structural studies of the distorted perovskite $\text{Ca}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{TiO}_3$. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 13-14, p. 2525-2529, 2001.
- 19 HOMES, C. C.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M.; WAKIMOTO, S.; RAMIREZ, A. P. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. **Science**, v. 293, n. 5530, p. 673-676, 2001.
- 20 BOCHU, B.; DESCHIZEAUX, M. N.; JOUBERT, J. C.; COLLOMB, A.; CHENAVAS, J.; MAREZIO, M. Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of $(\text{CaCu}_3)(\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 291-298, 1979.
- 21 HOMES, C. C.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M.; WAKIMOTO, S.; SUBRAMANIAN, M. A.; RAMIREZ, A. P. Charge transfer in the high dielectric constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 67, n. 9, p. 092106/1-092106/4, 2003.
- 22 GOODENOUGH, J. B. Jahn-Teller phenomena in solids. **Annual Review of Materials Science**, v. 28, n. p. 1-27, 1998.
- 23 MULLER, K. A. Large, small, and especially Jahn-Teller polarons. **Journal of Superconductivity**, v. 12, n. 1, p. 3-7, 1999.
- 24 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

- 25 RAMIREZ, A. P.; SUBRAMANIAN, M. A.; GARDEL, M.; BLUMBERG, G.; LI, D.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Communications**, v. 115, n. 5, p. 217-220, 2000.
- 26 LEVINSON, L. M.; HILL, D. C. **Grain boundary phenomena in electronic ceramics**. Ohio: American Ceramic Society, 1981.
- 27 BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 3, p. 505-529, 2008.
- 28 WU, L.; ZHU, Y.; PARK, S.; SHAPIRO, S.; SHIRANE, G.; TAFTO, J. Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite CaCu₃Ti₄O₁₂. **Physical Review B**, v. 71, p. 014118/1-014118/7, 2005.
- 29 BENDER, B. A.; PAN, M. J. The effect of processing on the giant dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂. **Materials Science and Engineering B**, v. 117, p. 339-347, 2005.
- 30 BRIZE, V.; GRUENER, G.; WOLFMAN, J.; FATYEYEVA, K.; TABELLOUT, M.; GERVAIS, M.; GERVAIS, F. Grain size effects on the dielectric constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Materials Science and Engineering B**, v. 129, n. 1-3, p. 135-138, 2006.
- 31 LI, J.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: CaCu₃Ti₄O₁₂. **Solid State Communications**, v. 135, n. 4, p. 260-262, 2005.
- 32 ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Giant barrier layer capacitance effects in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Advanced Materials**, v. 14, n. 18, p. 1321-1323, 2002.
- 33 LIU, Y.; WITHERS, R. L.; WEI, X. Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in CaCu₃Ti₄O₁₂. **Physical Review B**, v. 72, n. 13, p. 134104/1-134104/4, Oct. 2005.
- 34 CHUNG, S. Y. Lattice distortion and polarization switching in calcium copper titanate. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 5, p. 052901/1-052901/3, 2005.
- 35 ZHANG, L.; TANG, Z. J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material CaCu₃Ti₄O₁₂. **Physical Review B**, v. 70, n. 17, p. 174306/1-174306/6, 2004.
- 36 LIU, J. J.; DUAN, C. G.; MEI, W. N.; SMITH, R. W.; HARDY, J. R. Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds ACu₃Ti₄O₁₂ (A = Ca, Bi_{2/3}, Y_{2/3}, La_{2/3}). **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 093703/1-093703/5, 2005.

- 37 GRUBBS, R. K.; VENTURINI, E. L.; CLEM, P. G.; RICHARDSON, J. J.; TUTTLE, B. A.; SAMARA, G. A. Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 72, n. 10, p. 104111/1-104111/11, 2005.
- 38 COHEN, M. H.; NEATON, J. B.; HE, L. X.; VANDERBILT, D. Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3299-3306, 2003.
- 39 SINCLAIR, D. C.; ADAMS, T. B.; MORRISON, F. D.; WEST, A. R. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 12, p. 2153-2155, 2002.
- 40 WANG, C. C.; ZHANG, L. W. Surface-layer effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 4, p. 042906/1-042906/3, 2006.
- 41 KIM, I. D.; ROTHSCHILD, A.; TULLER, H. L. Direct current bias effects on grain boundary Schottky barriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 7, p. 072902/1-072902/3, 2006.
- 42 KALININ, S. V.; SHIN, J.; VEITH, G. M.; BADDORF, A. P.; LOBANOV, M. V.; RUNGE, H.; GREENBLATT, M. Real space imaging of the microscopic origins of the ultrahigh dielectric constant in polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 10, p. 102902/1-102902/3, 2005.
- 43 LUNKENHEIMER, P.; FICHTL, R.; EBBINGHAUS, S. G.; LOIDL, A. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 70, n. 17, p. 172102/1-172102/4, 2004.
- 44 FANG, T. T.; LIU, C. P. Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 5167-5171, 2005.
- 45 ZHANG, J. L.; ZHENG, P.; WANG, C. L.; ZHAO, M. L.; LI, J. C.; WANG, J. F. Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 14, p. 142901/1-142901/3, 2005.
- 46 CHUNG, S. Y.; CHOI, S. Y.; YAMAMOTO, T.; IKUHARA, Y.; KANG, S. J. L. Site-selectivity of 3d metal cation dopants and dielectric response in calcium copper titanate. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 9, p. 091917/1-091917/3, 2006.
- 47 LIN, Y. H.; CAI, J. A.; LI, M.; NAN, C. W.; HE, J. L. High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 17, p. 172902/1-172902/3, 2006.
- 48 RAMIREZ, M. A.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Non-ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 21, p. 212102/1-212102/3 2006.

- 49 JOANNI, E.; SAVU, R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. P-type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous rf sputtered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 13, p. 132110/1-132110/3, 2008.
- 50 PARRA, R.; JOANNI, E.; ESPINOSA, J. W. M.; TARARAM, R.; CILENSE, M.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescent $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based thin films synthesized by a sol-gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 4162-4164, 2008.
- 51 SHEN, Y. S.; CHIOU, B. S.; HO, C. C. Effects of annealing temperature on the resistance switching behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1209-1213, 2008.
- 52 LO NIGRO, R.; TORO, R. G.; MALANDRINO, G.; FRAGALA, I. L.; LOSURDO, M.; GIANGREGORIO, M. M.; BRUNO, G.; RAINERI, V.; FIORENZA, P. Calcium copper-titanate thin film growth: tailoring of the operational conditions through nanocharacterization and substrate nature effects. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17460-17467, 2006.
- 53 CHANG, L. C.; LEE, D. Y.; HO, C. C.; CHIOU, B. S. Thickness-dependent microstructures and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films derived from sol-gel process. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2-4, p. 454-459, 2007.
- 54 DENG, G.; XANTHOPOULOS, N.; MURALT, P. Chemical nature of colossal dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film by pulsed laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 17, p. 172909/1-172909/3, 2008.
- 55 PRAKASH, B. S.; VARMA, K. B. R.; MICHAU, D.; MAGLIONE, M. Deposition and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 10, p. 2874-2880, 2008.
- 56 SI, W.; CRUZ, E. M.; JOHNSON, P. D.; BARNES, P. W.; WOODWARD, P.; RAMIREZ, A. P. Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ grown by pulsed-laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 11, p. 2056-2058, 2002.
- 57 LIN, Y.; CHEN, Y. B.; GARRET, T.; LIU, S. W.; CHEN, C. L.; CHEN, L.; BONTCHEV, R. P.; JACOBSON, A.; JIANG, J. C.; MELETIS, E. I.; HORWITZ, J.; WU, H. D. Epitaxial growth of dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on (001) LaAlO_3 by pulsed laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4, p. 631-633, 2002.
- 58 FANG, L.; SHEN, M. R. Deposition and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using pulsed-laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 440, n. 1-2, p. 60-65, 2003.
- 59 WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering R**, v. 60, n. 1-6, p. 1-51, 2008.

- 60 XIA, Y. N.; YANG, P. D.; SUN, Y. G.; WU, Y. Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; YIN, Y. D.; KIM, F.; YAN, Y. Q. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 353-389, 2003.
- 61 JOANNI, E.; SAVU, R.; JANCAR, B.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Low-temperature sputtering deposition of aligned polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanorods. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 51-54, 2010.
- 62 LIN, C. C.; LIN, C. Y.; LIN, M. H.; LIN, C. H.; TSENG, T. Y. Voltage-polarity-independent and high-speed resistive switching properties of v-doped SrZrO_3 thin films. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 54, n. 12, p. 3146-3151, 2007.
- 63 GUAN, W. H.; LONG, S. B.; LIU, Q.; LIU, M.; WANG, W. Nonpolar nonvolatile resistive switching in Cu doped ZrO_2 . **IEEE Electron Device Letters**, v. 29, n. 5, p. 434-437, 2008.
- 64 SCHROEDER, H.; JEONG, D. S. Resistive switching in a Pt/ TiO_2 /Pt thin film stack - a candidate for a non-volatile ReRAM. **Microelectronic Engineering**, v. 84, n. 9-10, p. 1982-1985, 2007.
- 65 PARK, J. W.; PARK, J. W.; KIM, D. Y.; LEE, J. K. Reproducible resistive switching in nonstoichiometric nickel oxide films grown by RF reactive sputtering for resistive random access memory applications. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 23, p. 1309-1313, 2005.
- 66 WASER, R. Resistive non-volatile memory devices. **Microelectronic Engineering**, v. 86, n. 7-9, p. 1925-1928, 2009.
- 67 SHI, J. P.; ZHAO, Y. G.; ZHANG, H. J.; TIAN, H. F.; ZHANG, X. P. Oxygen electromigration induced nonvolatile resistance switching at Ag/ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ interface. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 19, p. 192103/1-192103/3, 2009.
- 68 YANG, J. J.; PICKETT, M. D.; LI, X. M.; OHLBERG, D. A. A.; STEWART, D. R.; WILLIAMS, R. S. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 7, p. 429-433, 2008.
- 69 SZOT, K.; SPEIER, W.; BIHLMAYER, G.; WASER, R. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . **Nature Materials**, v. 5, n. 4, p. 312-320, 2006.
- 70 CHOI, B. J.; JEONG, D. S.; KIM, S. K.; ROHDE, C.; CHOI, S.; OH, J. H.; KIM, H. J.; HWANG, C. S.; SZOT, K.; WASER, R.; REICHENBERG, B.; TIEDKE, S. Resistive switching mechanism of TiO_2 thin films grown by atomic-layer deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 3, p. 033715/1-033715/10, 2005.
- 71 SEO, S.; LEE, M. J.; SEO, D. H.; JEOUNG, E. J.; SUH, D. S.; JOUNG, Y. S.; YOO, I. K.; HWANG, I. R.; KIM, S. H.; BYUN, I. S.; KIM, J. S.; CHOI, J. S.; PARK, B. H. Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 23, p. 5655-5657, 2004.

- 72 SAWA, A.; FUJII, T.; KAWASAKI, M.; TOKURA, Y. Hysteretic current-voltage characteristics and resistance switching at a rectifying Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 18, p. 4073-4075, 2004.
- 73 BAIKALOV, A.; WANG, Y. Q.; SHEN, B.; LORENZ, B.; TSUI, S.; SUN, Y. Y.; XUE, Y. Y.; CHU, C. W. Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the Ag-Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 5, p. 957-959, 2003.
- 74 BUENO, P. R.; TARARAM, R.; PARRA, R.; JOANNI, E.; RAMÍREZ, M. A.; RIBEIRO, W. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A polaronic stacking fault defect model for CaCu₃Ti₄O₁₂ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features. **Journal of Physics D**, v. 42, n. 5, p. 055404/1-055404/9, 2009.
- 75 DIGITAL INSTRUMENTS VEECO METROLOGY GROUP. **MultiMode SPM instruction manual**. Version 4.31ce. Disponível em: <<https://turing.phas.ubc.ca/mediawiki/upload/7/7f/MltiMode.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2010.
- 76 HUANG, H. H.; WANG, M. C.; CHEN, C. Y.; WU, N. C.; LIN, H. J. Characterization of the Ba(Sn_xTi_{1-x})O₃ thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering A**, v. 433, n. 1-2, p. 279-285, 2006.
- 77 CHEN, Y. B.; HUANG, C. L. Effects of O₂/ Ar mixing and annealing on the properties of MgTiO₃ films prepared by RF magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3-4, p. 654-659, 2006.
- 78 HEMBRAM, K.; RAO, G. M. Properties of zirconia thin films prepared by reactive magnetron sputtering. **Materials Letters**, v. 61, n. 2, p. 502-505, 2007.
- 79 JEONG, S. H.; KIM, I. S.; KIM, S. S.; KIM, J. K.; LEE, B. T. Homo-buffer layer effects and single crystalline ZnO hetero-epitaxy on c-plane sapphire by a conventional RF magnetron sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v. 264, n. 1-3, p. 110-115, 2004.
- 80 LEE, S. J.; MOON, S. E.; RYU, H. C.; KWAK, M. H.; KIM, Y. T. Low-frequency dielectric responses of barium strontium titanate thin films with conducting perovskite LaNiO₃ electrode. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 7, p. 4597-4600, 2002.
- 81 VAN DER HEIDE, P. A. W. Surface core level shifts in photo-electron spectra from the Ca, Sr and Ba titanates. **Surface Science**, v. 490, n. 3, p. L619-L626, 2001.
- 82 WAGNER, C. D. N.; KRAUT-VASS, A.; ALLISON, J. W.; POWELL, C. J.; RUMBLE, J. R. **NIST x-ray photoelectron spectroscopy database**. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx>>. Acesso em: 14 jun. 2010.

- 83 HASHIMOTO, S.; TANAKA, A. Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, n. 1, p. 262-265, 2002.
- 84 PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R. D.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 227-233, 2002.
- 85 LONGO, E.; FIGUEIREDO, A. T.; SILVA, M. S.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V. R.; VIEIRA, N. D.; CILENSE, M.; FRANCO, R. W. A.; VARELA, J. A. Influence of structural disorder on the photoluminescence emission of PZT powders. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8953-8957, 2008.
- 86 LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T.; LAZARO, S.; GURGEL, M. F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; FRANCO, R. W. A. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: an experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 023515-11, 2008.
- 87 LAZARO, S.; MILANEZ, J.; FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V. R.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p. 111904-3, 2007.
- 88 WANG, C.; ZHANG, H. J.; HE, P. M.; CAO, G. H. Ti-rich and Cu-poor grain-boundary layers of CaCu₃Ti₄O₁₂ detected by x-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 5, p. 052910/1-052910/3, 2007.
- 89 NI, L.; CHEN, X. M. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 122905/1-122905/3, 2007.
- 90 LI, J.; SUBRAMANIAN, M. A.; ROSENFELD, H. D.; JONES, C. Y.; TOBY, B. H.; SLEIGHT, A. W. Clues to the giant dielectric constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ in the defect structure of SrCu₃Ti₄O₁₂. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5223-5225, 2004.
- 91 LI, J.; YOKOCHI, A. F. T.; SLEIGHT, A. W. Oxygen intercalation of two polymorphs of CuScO₂. **Solid State Sciences**, v. 6, n. 8, p. 831-839, 2004.
- 92 CAVALCANTE, L. S.; GURGEL, M. F. C.; PARIS, E. C.; SIMOES, A. Z.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti,Zr)O₃ thin films. **Acta Materialia**, v. 55, n. 19, p. 6416-6426, 2007.
- 93 SCHIRMER, O. F. O- bound small polarons in oxide materials. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 18, n. 43, p. R667-R704, 2006.

- 94 SCHIRMER, O. F.; KOOL, T. W.; LENJER, S.; MAIWALD, M. EPR of Jahn-Teller polarons in oxide perovskites. **Physica Status Solidi C**, v. 2, n. 1, p. 124-127, 2005.
- 95 EGLITIS, R. I.; KOTOMIN, E. A.; BORSTEL, G. Semi-empirical calculations of hole polarons in MgO and KNbO₃ crystals. **Physica Status Solidi B**, v. 208, n. 1, p. 15-20, July 1998.
- 96 KOVALEVA, N. N.; GAVARTIN, J. L.; SHLUGER, A. L.; BORIS, A. V.; STONEHAM, A. M. Lattice relaxation and charge-transfer optical transitions due to self-trapped holes in nonstoichiometric LaMnO₃ crystal. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 94, n. 1, p. 178-190, 2002.
- 97 CHOUDHARY, R. N. P.; BHUNIA, U. Structural, dielectric and electrical properties of ACu₃Ti₄O₁₂ (A = Ca, Sr and Ba). **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 24, p. 5177-5182, 2002.
- 98 OHWA, H.; NAKADA, A.; NAITOU, K.; YASUDA, N.; IWATA, M.; ISHIBASHI, Y. Dielectric properties in ACu₃Ti₄O₁₂ (A = Ca, Sr, Ba). **Ferroelectrics**, v. 301, p. 185-189, 2004.
- 99 ADAMS, C. P.; LYNN, J. W.; MUKOVSKII, Y. M.; ARSENOV, A. A.; SHULYATEV, D. A. Charge ordering and polaron formation in the magnetoresistive oxide La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 18, p. 3954-3957, 2000.
- 100 TYSON, T. A.; DELEON, J. M.; CONRADSON, S. D.; BISHOP, A. R.; NEUMEIER, J. J.; RODER, H.; ZANG, J. Evidence for a local lattice distortion in Ca-doped LaMnO₃. **Physical Review B**, v. 53, n. 21, p. 13985-13988, 1996.
- 101 CIUCHI, S.; DE PASQUALE, F.; FRATINI, S.; FEINBERG, D. Dynamical mean-field theory of the small polaron. **Physical Review B**, v. 56, n. 8, p. 4494-4512, 1997.
- 102 ANG, C.; JURADO, J. R.; YU, Z.; COLOMER, M. T.; FRADE, J. R.; BAPTISTA, J. L. Variable-range-hopping conduction and dielectric relaxation in disordered Sr_{0.97}(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3-δ}. **Physical Review B**, v. 57, n. 19, p. 858-861, May 1998.
- 103 WHANGBO, M. H.; SUBRAMANIAN, M. A. Structural model of planar defects in CaCu₃Ti₄O₁₂ exhibiting a giant dielectric constant. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 14, p. 3257-3260, July 2006.
- 104 ZHU, Y.; ZHENG, J. C.; WU, L.; FRENKEL, A. I.; HANSON, J.; NORTHRUP, P.; KU, W. Nanoscale disorder in CaCu₃Ti₄O₁₂: a new route to the enhanced dielectric response. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 037602/1-037602/4, 2007.
- 105 MEYER, F. Topographic distance and watershed lines. **Signal Processing**, v. 38, p. 113-125, 1994.
- 106 FANG, T. T.; MEI, L. T.; HO, H. F. Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of CaCu₃Ti₄O₁₂. **Acta Materialia**, v. 54, n. 10, p. 2867-2875, May 2006.

- 107 NONNENMACHER, M.; OBOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K. Kelvin probe force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 25, p. 2921-2923, June 1991.
- 108 BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHOES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, 1998.
- 109 BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: a potential barrier formation mechanism. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 1, p. 48-50, 2001.
- 110 SANTOS, M. R. C.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 2, p. 161-167, 2001.
- 111 FANG, T. T.; SHIAU, H. K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of CaCu₃Ti₄O₁₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 11, p. 2072-2079, Nov. 2004.
- 112 YEOH, C. K.; AHMAD, M. F.; AHMAD, Z. A. Effects of Cu and Ti excess on the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ prepared using a wet chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 443, n. 1-2, p. 155-160, 2007.
- 113 JEONG, Y. K.; CHOI, G. M. Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 1, p. 81-84, 1996.
- 114 XUE, J.; DIECKMANN, R. The nonstoichiometry and the point-defect structure of cuprous-oxide (Cu_{2-δ}O). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 51, n. 11, p. 1263-1275, 1990.
- 115 CORDEIRO, M. A. L.; SOUZA, F. L.; LEITE, E. R.; LANFREDI, A. J. C. Anomalous current-voltage behavior of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 18, p. 182912/1-182912/3, 2008.
- 116 HWANG, I.; CHOI, J.; HONG, S.; KIM, J. S.; BYUN, I. S.; BAHNG, J. H.; KOO, J. Y.; KANG, S. O.; PARK, B. H. Direct investigation on conducting nanofilaments in single-crystalline Ni/NiO core/shell nanodisk arrays. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 5, p. 053112/1-053112/3, 2010.
- 117 ROZENBERG, M. J.; INOUE, I. H.; SANCHEZ, M. J. Nonvolatile memory with multilevel switching: a basic model. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 17, p. 178302/1-178302/4, 2004.
- 118 MARQUES, V. P. B.; BUENO, P. R.; SIMOES, A. Z.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Nature of potential barrier in (Ca_{1/4},Cu_{3/4})TiO₃ polycrystalline perovskite. **Solid State Communications**, v. 138, n. 1, p. 1-4, 2006.

119 ZANG, G. Z.; ZHANG, J. L.; ZHENG, P.; WANG, J. F.; WANG, C. L. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Physics D**, v. 38, n. 11, p. 1824-1827, 2005.

120 MAHAN, G. D. Fluctuations in Schottky-barrier heights. **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 4, p. 980-983, 1984.

APÊNDICE A - Técnicas de SPM para Caracterização Elétrica

No início dos anos 80, a análise estrutural de materiais experimentou um grande avanço associado ao desenvolvimento da Microscopia de Varredura por Sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*)⁽¹⁻³⁾. Trata-se de um enfoque analítico inteiramente original, envolvendo conhecimento e tecnologia multidisciplinar, de ampla aplicação, devido principalmente à resolução em escala nanométrica, à facilidade de operação em condições ambientes, em meio líquido e em vácuo e à possibilidade de análises diferenciadas da superfície, produzindo imagens tridimensionais topográficas⁽⁴⁾.

Um microscópio de varredura por sonda é na realidade um grupo de instrumentos compostos basicamente de sonda sensora, cerâmicas piezelétricas para posicionar a amostra e fazer varreduras, circuitos de realimentação (*feedback*) para controlar a posição vertical da sonda e um computador para mover os *scanners* de varredura, armazenar dados e os converter em imagens por meio de *softwares* específicos para esse fim.

O componente essencial do SPM é a sonda sensora, que pode assumir diferentes arquiteturas, como por exemplo, uma sonda metálica em forma de agulha para tunelamento, originando a Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*)^(2, 5), ou uma sonda montada sob uma haste para detecção de força, que caracteriza a Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*)^(4, 6). Podemos ter ainda uma sonda de fibra ótica com abertura muito estreita, resultando na Microscopia de Varredura de Campo Próximo (SNOM – *Scanning Near-Field Optical Microscopy*)⁽¹⁾.

O STM foi a primeira técnica de SPM a ser criada. Ela surgiu em 1981 nos Laboratórios da IBM, em Zurique, como resultado do trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer⁽⁷⁾. Foi o primeiro instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica, porém limitada para superfícies com certa condutividade. A partir de uma modificação do microscópio de tunelamento, combinado com um profilômetro *Stylus* (aparelho para medir rugosidade em escala microscópica), Binnig, Quate e Gerber, desenvolveram o AFM em 1986, para

superfícies condutoras e isolantes ⁽⁸⁾. Sem dúvida, a técnica de *AFM* contribuiu para o surgimento de diversas outras técnicas da família *SPM*. Algumas modificações do princípio básico resultam em diversas possibilidades para fazer imagens e gerar uma ampla gama de informações, com técnicas intimamente relacionadas ao *AFM*, como por exemplo, a Microscopia de Força Lateral (*LFM – Lateral Force Microscopy*) ^(9, 10), a Microscopia de Contraste de Fase (*Phase Imaging*) ^(11, 12), ou a Microscopia de Modulação de Força (*FMM – Force Modulation Microscopy*) ⁽¹⁾, entre outras.

Na realidade, o rápido desenvolvimento de técnicas derivadas do *AFM* já envolve diversas propriedades de superfície, como interações químicas em sondas ou superfícies funcionalizadas, propriedades mecânicas de fricção ou dureza, propriedades elétricas: como potencial de superfície, polarização elétrica e cargas espaciais, além de propriedades eletromecânicas, semelhante à piezoelectricidade e eletrostricção, e propriedades magnéticas e térmicas ⁽⁴⁾.

Uma variedade de métodos para fabricação de microdispositivos funcionais vem crescendo enormemente, em parte devido a técnicas de nanolitografias. Porém, o sucesso da utilização desses dispositivos também depende do desenvolvimento de técnicas de caracterização e análise em escala nanométrica. Desde que esses dispositivos são baseados em fenômenos eletrônicos de comunicação, medidas de transporte em nanoescala são possíveis com técnicas de *SPM*. De fato, depois do desenvolvimento da microscopia de força atômica, baseada em forças repulsivas ou atrativas de curto alcance (*van der Waals*), percebeu-se que era possível detectar mapas de forças de naturezas diferentes, como forças magnéticas e eletrostáticas de longo alcance. Desde então, o número de modos operacionais em *SPM* aumentou rapidamente, em parte devido à disponibilidade e adaptabilidade de microscópios comerciais. Técnicas como *Electrostatic Force Microscopy (EFM)* e *Scanning Surface Potential Microscopy (SSPM)* ⁽¹³⁻¹⁸⁾ são exemplos de modalidades disponíveis no *SPM MultiMode NanoScope IIIa* ⁽¹⁹⁾, baseadas na interação de forças eletrostáticas.

Podemos citar ainda o desenvolvimento de poderosas ferramentas destinadas a prover informações adicionais de alguns parâmetros elétricos da superfície, como *Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM)* ⁽²⁰⁻²²⁾ e *Conductive Atomic Force Microscopy (c-AFM)* ⁽²³⁻²⁵⁾, que fornecem medidas de resistência e corrente de forma a

verificar a condutividade local, auxiliando por exemplo, na detecção de defeitos em circuitos integrados ^(26, 27). Em *Scanning Capacitance Microscopy (SCM)*, a capacitância entre sonda e amostra é medida para verificar as propriedades dielétricas em filmes e nível de dopagem em semicondutores ⁽²⁸⁻³⁰⁾. A técnica de *Piezoresponse Force Microscopy (PFM)* ⁽³¹⁾ baseia-se na detecção da resposta eletromecânica da superfície, possibilitando observar domínios ferroelétricos e realizar medidas de *loops* de *histerese* locais ⁽³²⁻³⁵⁾. *Scanning Impedance Microscopy (SIM)* é ideal para observar fenômenos de transporte em corrente alternada, permitindo imagens do comportamento resistivo e capacitivo ⁽³⁶⁻³⁹⁾.

1. Regimes de Operação

Um grande número de estudos é possível no campo da microscopia de varredura por sonda, devido a grande flexibilidade que o equipamento permite para variar significativamente o grau de sofisticação das técnicas. Portanto, é interessante classificar os diversos esquemas de funcionalidade do *SPM* nas caracterizações elétricas, para compreender os mecanismos de obtenção de imagens.

O progresso do *SPM* deve-se em parte às inúmeras técnicas elétricas possíveis, que podem apresentar diferentes regimes de interação da sonda com a superfície durante varredura (contato, contato intermitente, não-contato e *liftmode* ⁽¹⁹⁾), e também utilizar diferentes formas de modulação aplicadas na amostra ou sonda (modulações mecânicas, elétricas ou magnéticas). Além disso, podem ser implementadas em diferentes configurações dependendo da propriedade a ser medida. Com isso, a enorme variedade de configurações habilita o surgimento de novas técnicas.

1.1. Modos de varredura

As interações da sonda com a superfície na aquisição de informação topográfica envolvem forças de *van der Waals* em regiões atrativas e repulsivas, originando assim três modos diferentes de varreduras (contato, contato intermitente e não-contato)^(3, 4).

6). Porém, algumas microscopias elétricas locais de *SPM* exploram outros tipos de forças, como interações eletromagnéticas. Forças eletrostáticas ou magnéticas, por exemplo, são também detectadas a distâncias maiores e separações sonda-superfície típicas da ordem de 10-300 nm são dominadas por essas forças de longo alcance produzidas por campos eletrostáticos ou magnéticos da amostra. A distribuição dessas forças pode ser isolada da estrutura topográfica, ou seja, imagens topográficas podem ser obtidas simultaneamente às imagens da propriedade eletromagnética local usando mecanismo chamado *LiftMode* ^(15, 19). Observa-se na Figura 1 o mecanismo *liftmode* do regime de forças sonda-superfície, operando em alturas de varredura maiores que 10 nm.

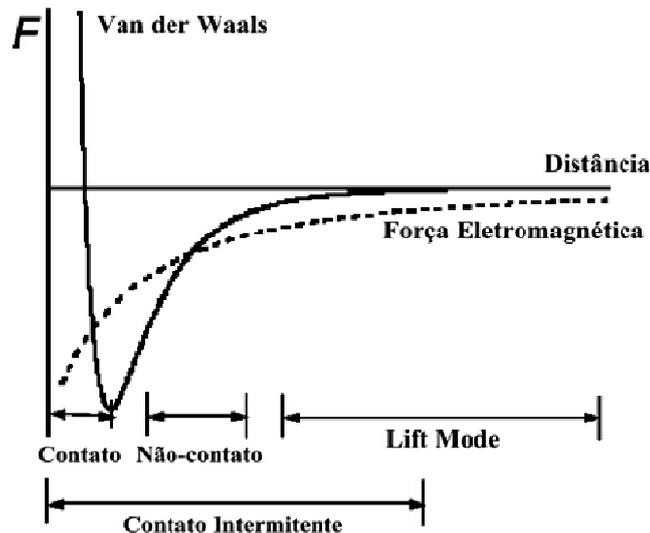


Figura 1. Dependência da força de *van der Waals* e força eletromagnética com a distância para típicas separações sonda-superfície ⁽¹⁴⁾.

Nesse modo de varredura em *liftmode*, a sonda varre a superfície da amostra a uma certa altura predefinida para detectar as forças de longo alcance. Duas imagens são obtidas simultaneamente por meio de um recurso denominado *Interleave* ⁽¹⁹⁾ (Figura 2), para a mesma área de varredura. No modo padrão de varredura, o *scanner* varre ponto-a-ponto na ida (traço) e volta (retraço) da direção de varredura rápida (escala de x), obtendo o mesmo tipo de informação tanto na ida como na volta. Em seguida realiza a varredura lenta (escala de y) na direção perpendicular, efetuando passos cujo avanço corresponde ao tamanho de pixel da imagem. No modo *interleave*, inicialmente o sistema realiza uma varredura traço-retraço padrão para aquisição de

informação topográfica, mas avançando apenas metade do tamanho de pixel na direção perpendicular da varredura lenta (Figura 2). Nessa etapa, realiza um deslocamento em z (*lift*), para em seguida varrer traço e retraço a uma altura constante da superfície, obtendo assim informações diferentes da varredura ida e volta anterior (Figura 3). Dessa forma é possível obter duas imagens, em modos diferentes, mas precisamente na mesma região.

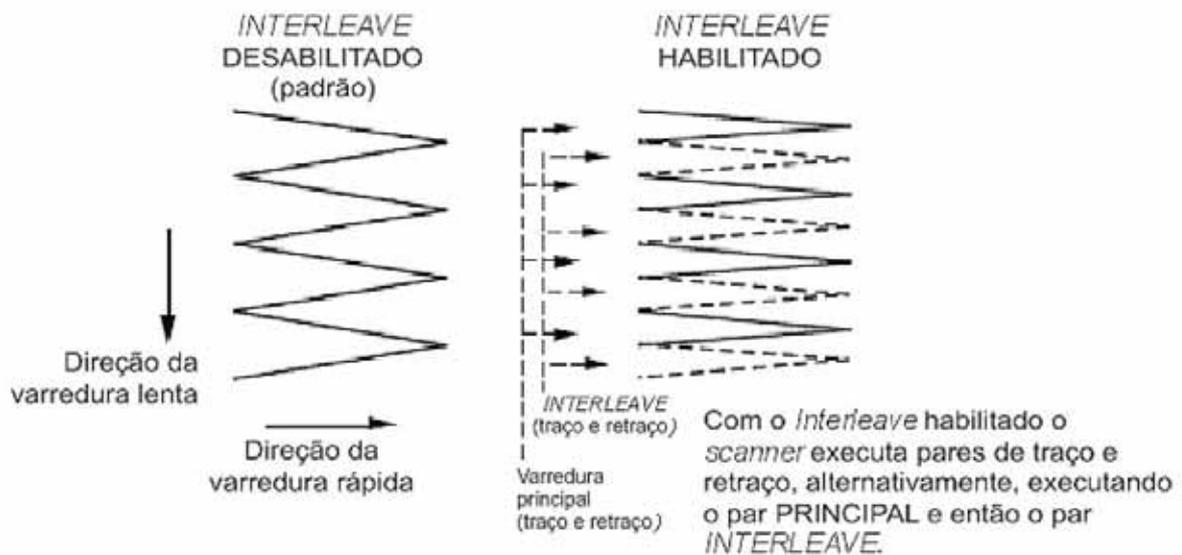


Figura 2. Descrição do padrão de varredura x - y com *interleave* habilitado para operação em *liftmode* ⁽¹⁹⁾.

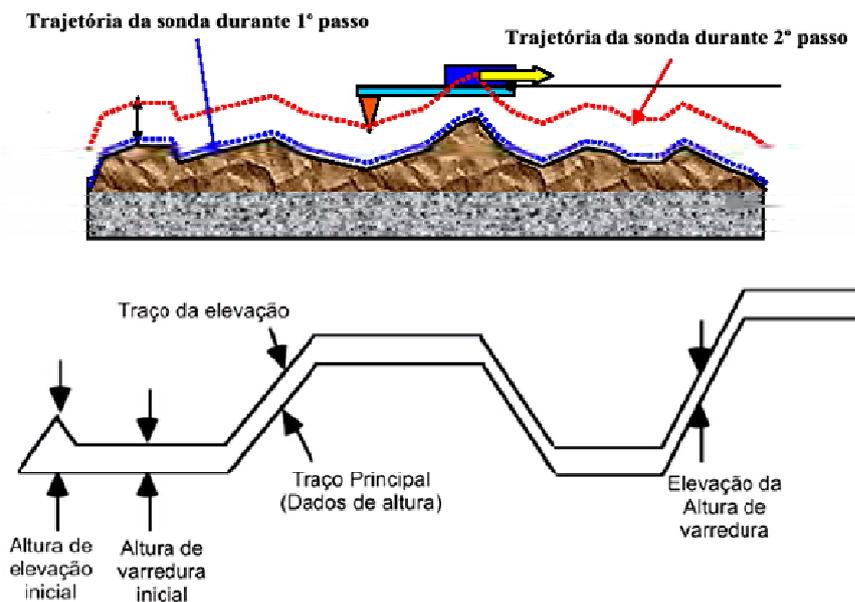


Figura 3. Perfis da varredura em *LiftMode* ⁽²⁾.

1.2. Esquemas de modulação

As interações elétricas entre sonda e superfície nas técnicas de *SPM* dependerão do modo de varredura utilizado e quase sempre envolverão algum tipo de modulação mecânica ou elétrica aplicados no *cantilever* ou na amostra. A modulação magnética não será discutida, mas pode ser aplicada na amostra ou na oscilação do *cantilever*, revelando propriedades magnetostrictivas superficiais ^(40, 41). Nas técnicas operando em *liftmode*, as medidas de potencial local e campo eletrostático são baseadas na utilização da sonda como sensor de forças de longo alcance. Nesse caso, medidas estáticas seriam dificultadas pela baixa deflexão do *cantilever*, por isso a necessidade de resposta dinâmica da sonda por meio da oscilação mecânica ou elétrica do *cantilever*.

Considerando inicialmente a oscilação mecânica, um atuador (cerâmica piezolétrica) faz vibrar o *cantilever* na frequência tipicamente próxima da frequência de ressonância do *cantilever*, onde se mantém máxima amplitude de oscilação e menor diferença de fase entre a oscilação do piezolétrico (frequência de transmissão) e oscilação do *cantilever* (Figura 4). Ambas informações de frequência do *cantilever*, amplitude e fase podem ser obtidas com utilização de amplificadores *lock-in* internos ou externos ⁽¹⁶⁾. Durante operação, a sonda necessariamente condutora é aterrada (*ground*) ou submetida a tensão contínua (*DC*) para induzir forças. A presença de um gradiente de forças eletrostáticas perto da superfície irá mudar a frequência de ressonância do *cantilever*. O sistema de *feedback* ajusta essa frequência para manter a amplitude de oscilação máxima do *cantilever* e então registra variações na frequência de ressonância para obtenção da imagem (Detecção de frequência). É possível também fixar a frequência e registrar variações na amplitude de oscilação (Detecção de amplitude, Figura 5a) ou na fase (Detecção de fase, Figura 5b).

Na detecção de amplitude de oscilação em varredura *liftmode* a sensibilidade é prejudicada e geralmente não é utilizada. Já a detecção de fase pode fornecer informações diferentes, como por exemplo, propriedades viscoelásticas da superfície em regime de contato intermitente (*Phase Imaging*) ⁽¹¹⁾. A melhor sensibilidade consegue-se empregando detecção das variações da frequência de ressonância ($\Delta\omega$),

pois a resposta é rápida e menos susceptível a topografia da amostra. O próprio microscópio possui um sistema para encontrar a frequência de ressonância de *cantilevers* (ω), desde que é necessário o conhecimento preciso da frequência de ressonância para cada sonda a ser utilizada. Estas frequências estão normalmente entre 40-100 kHz. Um gráfico típico apresentado pelo microscópio quando se determina a frequência de ressonância é mostrado na Figura 4.

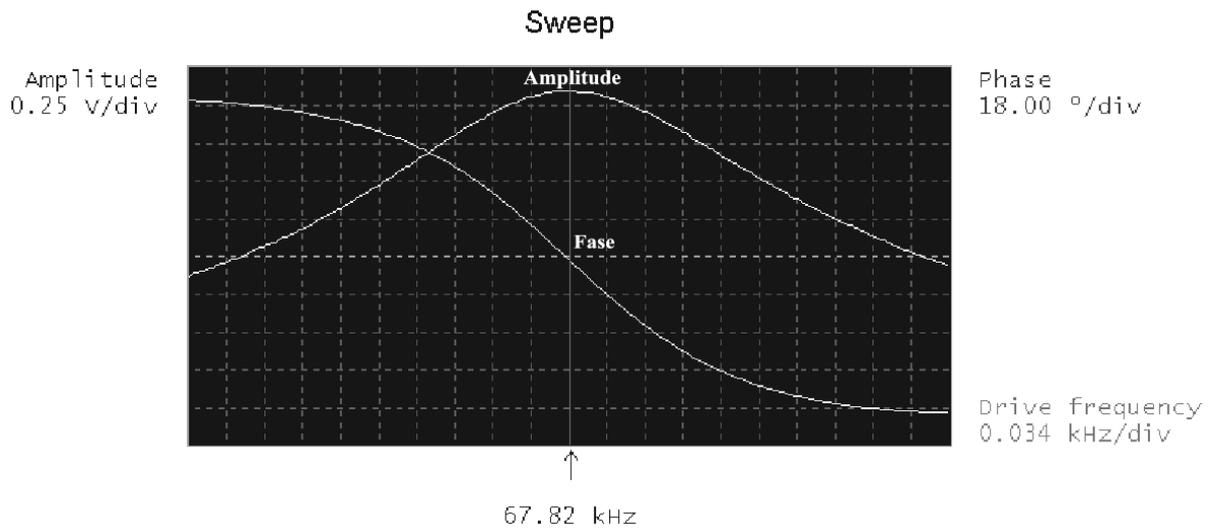


Figura 4. Gráfico típico apresentado pelo microscópio para determinar a frequência de ressonância do *cantilever* ⁽¹⁹⁾.

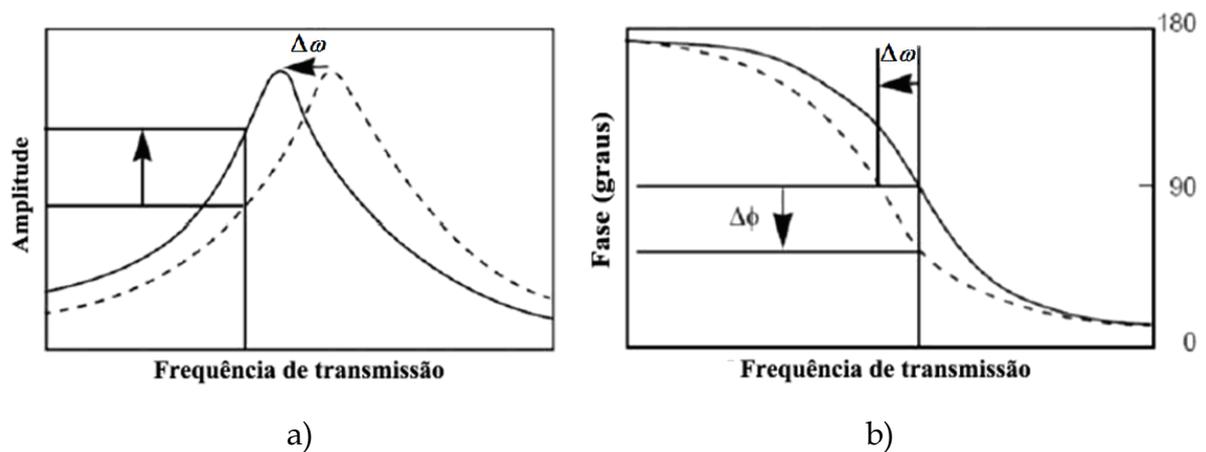


Figura 5. Variação na a) amplitude e fase b) da oscilação do *cantilever* em função da frequência do atuador ⁽¹⁹⁾.

O número de técnicas baseadas em fenômenos mecânicos não limitam-se apenas a oscilações do *cantilever*, mas podem ser aplicadas na amostra também, como na técnica AFAM (*Atomic Force Acoustic Microscopy*) ⁽¹³⁾, onde um transdutor

ultrassônico vibra a mostra e propriedades elásticas podem ser medidas com a sonda (módulo de indentação) ⁽⁴²⁾.

Uma aproximação alternativa da oscilação mecânica do *cantilever* envolve técnicas de *SPM* com modulação elétrica da sonda. Nesse mecanismo, o atuador piezelétrico é desativado e a sonda (*tip*) condutora recebe uma tensão alternada (*AC*), podendo ser aplicado também tensão contínua (*DC*), onde $V_{tip} = V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t)$. Em *liftmode*, separações sonda-amostra em superfícies metálicas ou isolantes resultam em forças estáticas (coulombianas) e forças dependentes da frequência (ω) da tensão no *tip* (primeiro e segundo harmônicos) resultando em forças capacitivas. Todos os componentes contribuem para a deflexão no *cantilever* ⁽¹⁴⁾. Microscopia *SSPM* utiliza esquema parecido para detectar potencial local na superfície e será melhor discutida em seções posteriores.

Algumas técnicas de *SPM* elétricas costumam empregar modulação elétrica da sonda em modo contato, o que resulta em efeitos eletromecânicos se a amostra for piezelétrica. A microscopia de piezoresposta ou *PFM* (*Piezoresponse Force Microscopy*) ⁽³¹⁾ explora essa configuração para o estudo de materiais ferroelétricos. Modulação elétrica pode ser utilizada na amostra também para estudos de fenômenos de transporte laterais com medidas de impedância na técnica de *SIM* (*Scanning Impedance Microscopy*) ⁽¹³⁾. Técnicas mais complexas podem ser desenvolvidas, mas é sempre conveniente classificá-las em termos da separação sonda-amostra e fonte de oscilação, como mostra Figura 6.

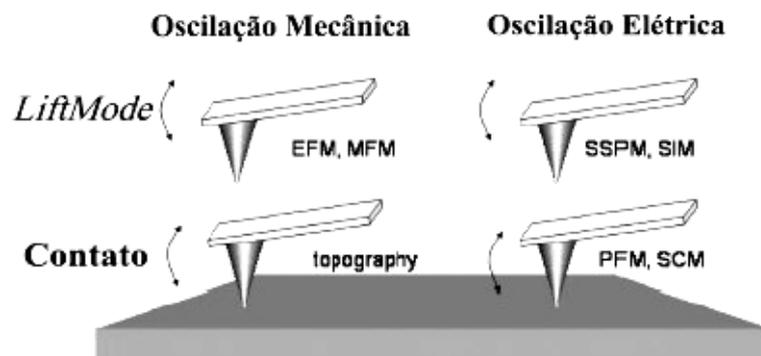


Figura 6. Regimes de configuração envolvendo algumas técnicas de *SPM* elétricas ⁽¹³⁾.

1.3. Tipos de configuração

Muitas das técnicas elétricas de *SPM* baseiam-se na detecção de cargas por meio das forças eletrostáticas envolvidas, sendo a sonda atuando como um sensor. Mas podemos encontrar também técnicas que envolvam transferência de cargas entre a sonda e a amostra, como por exemplo, em medidas de corrente na técnica de *c-AFM* (*Conductive AFM*)⁽¹³⁾. Portanto, é interessante classificar a funcionalidade das técnicas considerando o tipo de configuração utilizado nas medidas, que podem ser de três maneiras: 1-terminal, 2-terminais e 3-terminais⁽¹⁴⁾.

Na configuração de 1-terminal utiliza-se a sonda no estado sensor, detectando a influência de forças atuando no *tip*, como forças de curto alcance de Van der Waals no modo de varredura em contato ou forças eletrostáticas e magnéticas de longo alcance no modo *liftmode*. A amostra pode estar aterrada ou sofrer aplicação de tensão elétrica. Alguns exemplos de técnicas usando essa configuração são mostrados na Figura 7a.

Em medidas usando 2-terminais, a corrente caminha entre a sonda e o eletrodo macroscópico inferior da amostra na base do *SPM*. Portanto, a sonda funciona como um eletrodo também. Essa configuração mostrada na Figura 7b é limitada para substratos condutivos e envolve corrente contínua (Ex: *c-AFM*) ou alternada (Ex: *NIM - Nanoimpedance Microscopy*⁽³⁸⁾) em regime de contato direto.

Já na configuração de 3-terminais (Figura 7c), temos dois eletrodos macroscópicos dispostos lateralmente por onde a corrente atravessa a amostra. Nesse caso, a sonda atua como sensor ou eletrodo também. Essa situação é conveniente para observar e medir o transporte lateral de corrente na amostra, em regime de corrente alternada ou contínua. Podemos citar como exemplo *SSPM (Scanning Surface Potencial Microscopy)*⁽¹³⁾ no modo de varredura em *liftmode*, e *Scanning Potenciometry*⁽⁴³⁾ no modo de varredura em contato. Essas técnicas são interessantes no estudo de fenômenos de transporte em escala submicrométrica.

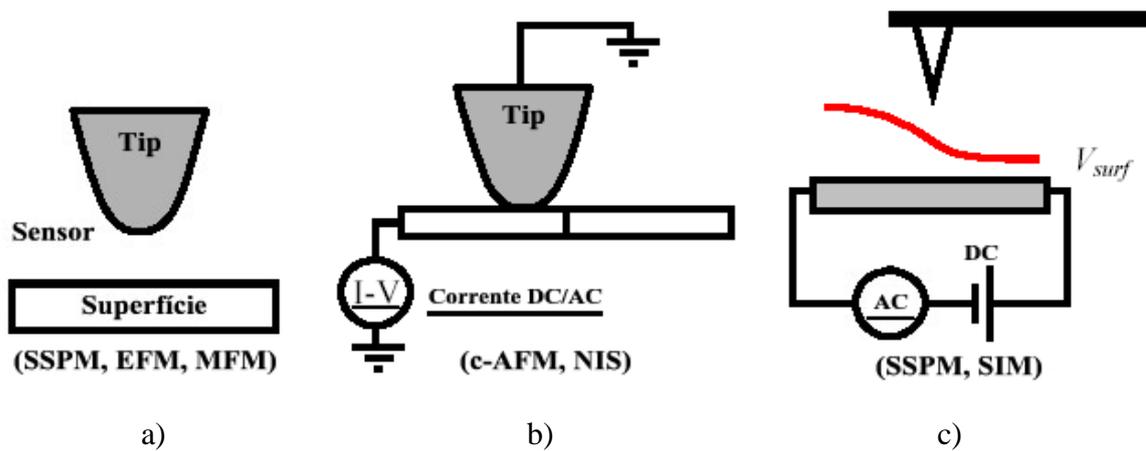


Figura 7. Configurações gerais das técnicas elétricas de SPM. a) 1-terminal, b) 2-terminais e c) 3-terminais.

Como visto, a variedade de técnicas de SPM para medidas elétricas é imensa, diferenciando na resolução espacial, sensibilidade e aplicabilidade. Mas as principais limitações resultam da complicada geometria do sistema sonda-superfície. Em técnicas de não-contato ou *liftmode* a força capacitiva varia com a topografia e limita a resolução espacial. Em técnicas de contato a resolução é limitada pela área de contato do *tip* na superfície (~ 10 nm). De qualquer forma, as possibilidades do uso de SPMs para imagem em nanoescala não são comparadas com técnicas microscópicas convencionais.

2. Microscopia de Força Eletrostática

A microscopia de força eletrostática ou EFM (*Electrostatic Force Microscopy*)^(6, 13, 14, 16, 17) é a técnica mais comum para a detecção de gradiente de campo elétrico entre a sonda e amostra, por isso é avaliada na maioria dos instrumentos comerciais. O princípio é simples: uma sonda condutora interage com a amostra através de forças eletrostáticas de longo alcance. Frequentemente, as cargas estáticas na superfície apresentam campos elétricos baixos, sendo conveniente aplicação de tensão (DC) entre a sonda e amostra para gerar campo induzido. Dessa forma, melhora-se o contraste na imagem de EFM para observar a distribuição de cargas e estimar a condutividade da superfície. EFM pode distinguir entre cargas acumuladas em regiões condutoras e cargas confinadas em regiões isolantes.

EFM utiliza o sistema *interleave*, com *liftmode* (Figura 2 e 3), isto é, as medidas são obtidas em dois passos, realizados em cada linha de varredura. O primeiro passo consiste na varredura traço-retraço para obter informações topográficas em modo contato ou contato intermitente. No segundo passo, a sonda é então elevada a certa altura da superfície (*lif height*), e uma nova varredura traço-retraço é realizada com o *cantilever* mantendo uma distância fixa da superfície. O sistema do microscópio utiliza o perfil da varredura anterior para manter a separação sonda-superfície constante. A Figura 8 ilustra o processo onde inicialmente a sonda mede a topografia (1), em seguida, desloca-se a certa altura (2) e, na segunda varredura (3), coleta dados do campo elétrico na superfície da amostra.

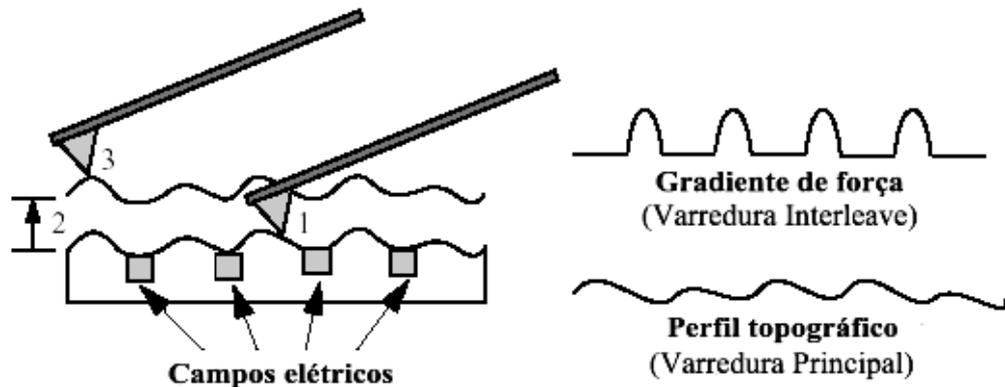


Figura 8. Modo de varredura *liftmode* usado em EFM para detecção do gradiente de campo elétrico ⁽¹⁹⁾.

A Figura 9 mostra o método preferencial do *EFM* operando em *liftmode* com modulação mecânica do *cantilever* através do atuador piezelétrico. Assim, a sonda oscila próximo à superfície, mas sem tocá-la, detectando mudanças na frequência de ressonância do *cantilever* ($\Delta\omega$). Esse sinal é plotado com as coordenadas do plano de varredura, gerando uma imagem de *EFM 2-D* ou *3-D*. Perturbações na oscilação do *cantilever* são geradas pela interação do campo elétrico sonda-superfície e a detecção de frequência é a mais indicada, permitindo maior sensibilidade.

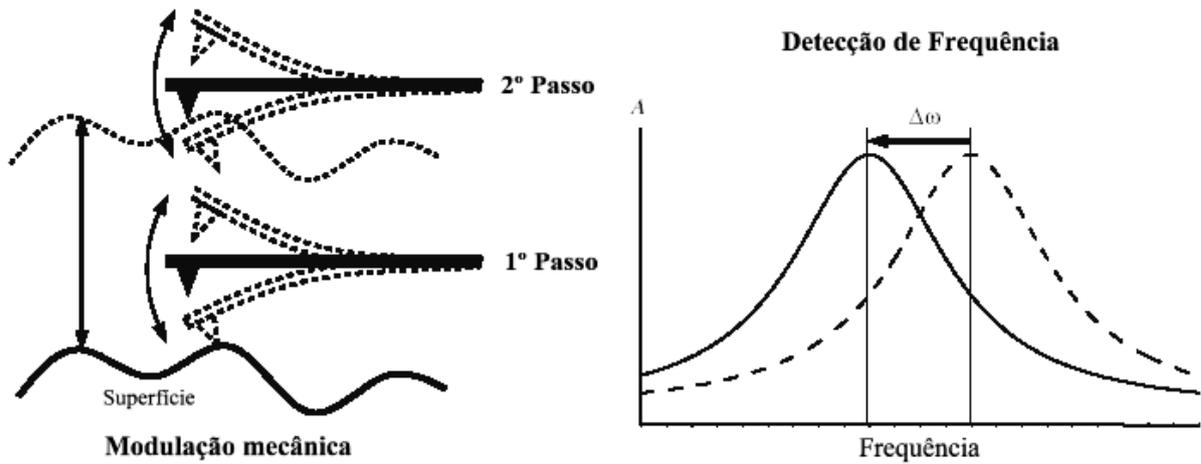


Figura 9. Regime de operação do *EFM*, com modulação mecânica e detecção de frequência do *cantilever* ⁽¹³⁾.

Em *EFM*, normalmente se aplica uma tensão elétrica (*DC*) entre a sonda e amostra, o que gera forças atrativas e repulsivas dependendo da natureza das cargas elétricas na superfície. O fato é que a presença de um gradiente de força eletrostática perto da superfície resulta em uma perturbação na oscilação do *cantilever*, descrito pela física do oscilador harmônico forçado amortecido ⁽²⁾. Isso pode ser entendido pela modificação da constante elástica efetiva (k_{ef}) do oscilador da seguinte forma:

$$k_{ef} = \left(k - \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad (4)$$

onde $\partial F_z / \partial z$ é o gradiente na direção vertical da força de interação entre sonda e amostra, e k é a constante elástica do *cantilever* longe da superfície da amostra (oscilação livre). Na situação de forças atrativas onde o gradiente $\partial F_z / \partial z > 0$, teremos uma constante menor que a original $k_{ef} < k$, como se o *cantilever* ficasse mais “mole”, diminuindo sua frequência de ressonância (Figura 10a). Em forças repulsivas $\partial F_z / \partial z < 0$, a constante efetiva será maior que a original $k_{ef} > k$, ou seja, *cantilever* mais “duro”, o que aumenta a frequência de ressonância (Figura 10b).

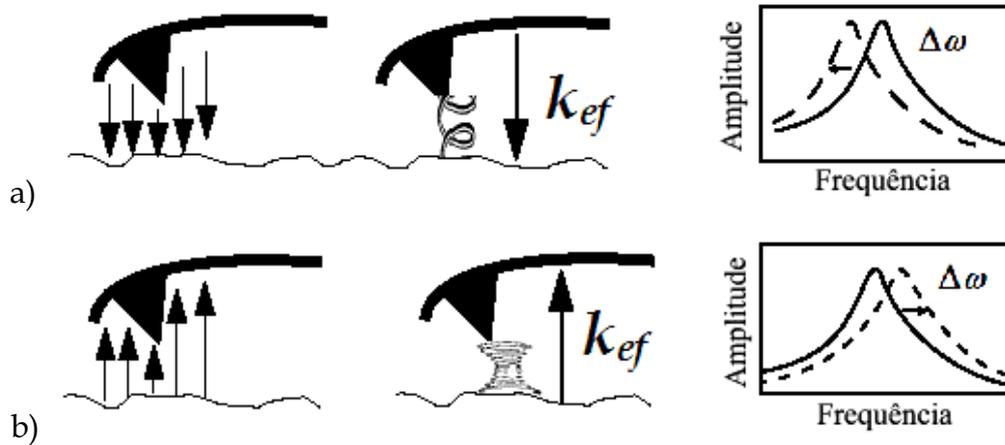


Figura 10. Comparação entre a) forças atrativas e b) forças repulsivas atuando na constante de mola (k_{ef}) e frequência (ω) do *cantilever* ⁽¹⁹⁾.

Pode-se encontrar então uma relação que determina a variação de frequência, sabendo que a constante elástica do oscilador harmônico (k_{ef}) e sua frequência de ressonância (ω) são dadas por:

$$\omega = \left(\frac{k_{ef}}{m} \right)^{1/2}, \text{ portanto:}$$

$$\omega = \left(\frac{k - \partial F_z / \partial z}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{\partial F_z / \partial z}{k} \right)^{1/2} = \omega_0 \left(1 - \frac{\partial F_z / \partial z}{k} \right)^{1/2},$$

onde m é a massa efetiva e ω_0 é a frequência de ressonância do *cantilever* longe da superfície. Como $\partial F_z / \partial z$ é pequeno quando comparado a k , então a nova frequência de ressonância pode ser escrita como:

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{\partial F_z / \partial z}{2k} \right),$$

onde a variação de $\omega - \omega_0$ é igual:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad (5)$$

Da Equação 2, observa-se que forças atrativas deverão reduzir a frequência de ressonância ($\omega < \omega_0$), criando um perfil abaixo da linha de base da varredura em *liftmode*, enquanto que forças repulsivas deverão aumentar a frequência de ressonância ($\omega > \omega_0$), criando um perfil acima da linha base, como ilustra Figura 11. A relação acima mostra a melhor opção de sonda quanto suas características físicas, pois a maior razão de $\omega_0/2k$ que causa variações maiores de frequência são encontradas para sondas comerciais com frequências de ressonâncias em torno de 75 kHz e constantes de mola de 2.8 N/m. A sensibilidade dependerá também do revestimento condutor usado, geralmente *Ti/Pt* ou *Co*, mas sondas de *Si* altamente dopadas funcionam bem. A região superior do *cantilever* onde incide o laser apresenta melhores respostas quando usados revestimentos metálicos de *Au* ou *Al*, para aumentar a reflexão até o detector.

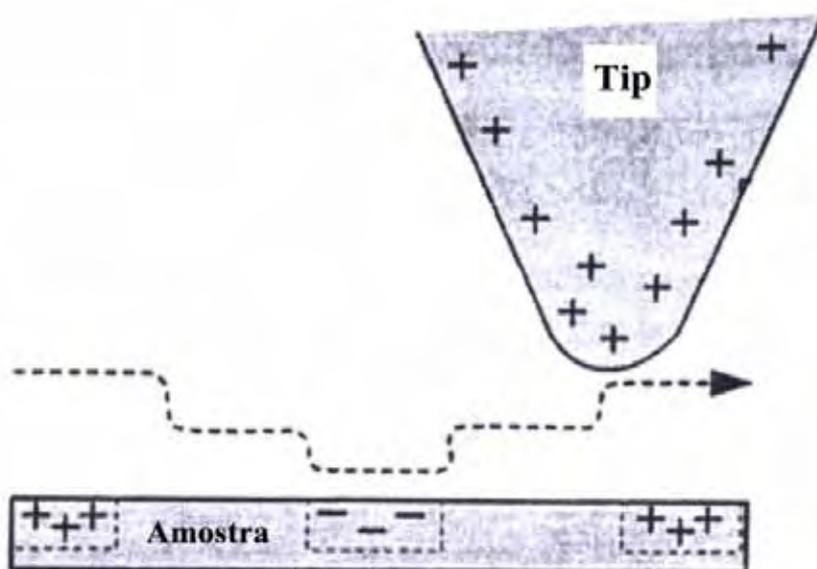


Figura 11. Caminho do *cantilever* devido às forças atrativas e repulsivas.

Resumindo, a formação da imagem ocorre da seguinte forma: quando a sonda oscilante varre a superfície da amostra, passa por pontos de diferentes valores da componente vertical do gradiente de força eletrostática, gerando variação na frequência de oscilação. Essa variação, juntamente com a posição (x,y) correspondente, são armazenadas no computador formando a imagem da variação do campo eletrostático ao longo da superfície. A situação apresentada na Figura 11

irá gerar contrastes escuros e claros, e convencionalmente, regiões escuras correspondem a forças atrativas e regiões claras indicam forças repulsivas.

Na prática, observamos que a determinação do sinal da carga não é tão simples, mesmo alterando a polaridade da sonda. Geralmente as cargas induzidas, devido ao potencial aplicado, predominam na superfície e criam um campo de forças atrativas abaixo da linha base (regiões escuras), independente do potencial aplicado na sonda (positivo ou negativo), enquanto que as cargas estáticas de menor campo contribuem fracamente. Isso torna a técnica de *EFM* muito suscetível à topografia da amostra. Por outro lado, é possível estimar a condutividade, onde são detectadas regiões de cargas induzidas em condutores e cargas confinadas em dielétricos.

Como *EFM* detecta gradiente de campo elétrico, uma variável importante é a intensidade do campo e outra variável é a altura de varredura executada em *liftmode*. A Figura 12 ilustra a influência dessas variáveis na aquisição da imagem. Veremos em *SSPM* que somente a altura de varredura é o fator importante, pois o potencial é ajustado automaticamente. A imagem topográfica da Figura 12a corresponde a uma fina camada condutora de ouro (130 nm) depositada sobre substrato isolante de SiO_2 e sua correspondente imagem de *EFM* à direita. Fixando a altura de varredura em 100 nm e aumentando a tensão aplicada na sonda, observa-se maior contraste na imagem pela diferença de frequência entre as regiões condutoras e isolantes (Figura 12b). Na região condutora (escura) verifica-se a redução da frequência de ressonância do *cantilever* devido a forças atrativas (cargas induzidas).

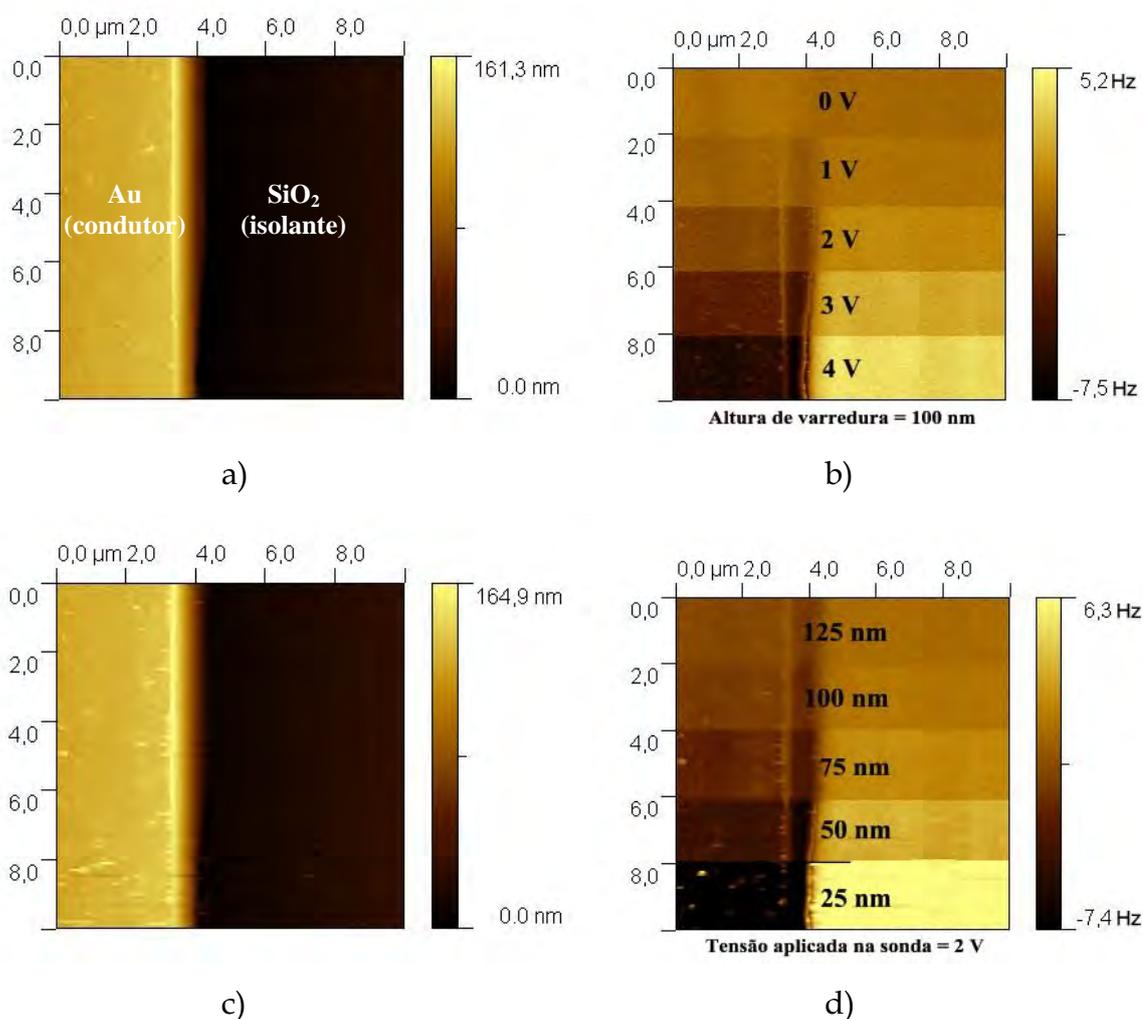


Figura 12. Imagens topográficas em a) e c) da camada de ouro sobre SiO_2 . Imagens de EFM mostrando a influência da b) tensão aplicada na sonda e d) altura de varredura.

Influência semelhante ocorre quando a altura de varredura é variada, fixando-se uma determinada tensão. Observa-se na Figura 12d que o gradiente de campo elétrico aumenta quando aproxima-se da superfície, onde o contraste de frequência aumenta. Pode-se extrair a variação de frequência entre lado condutor e isolante mostrando na Figura 13. Verifica-se que o gradiente de campo elétrico segue uma relação exponencial com a tensão aplicada na sonda e altura de varredura, que deve ser considerado em estudos quantitativos.

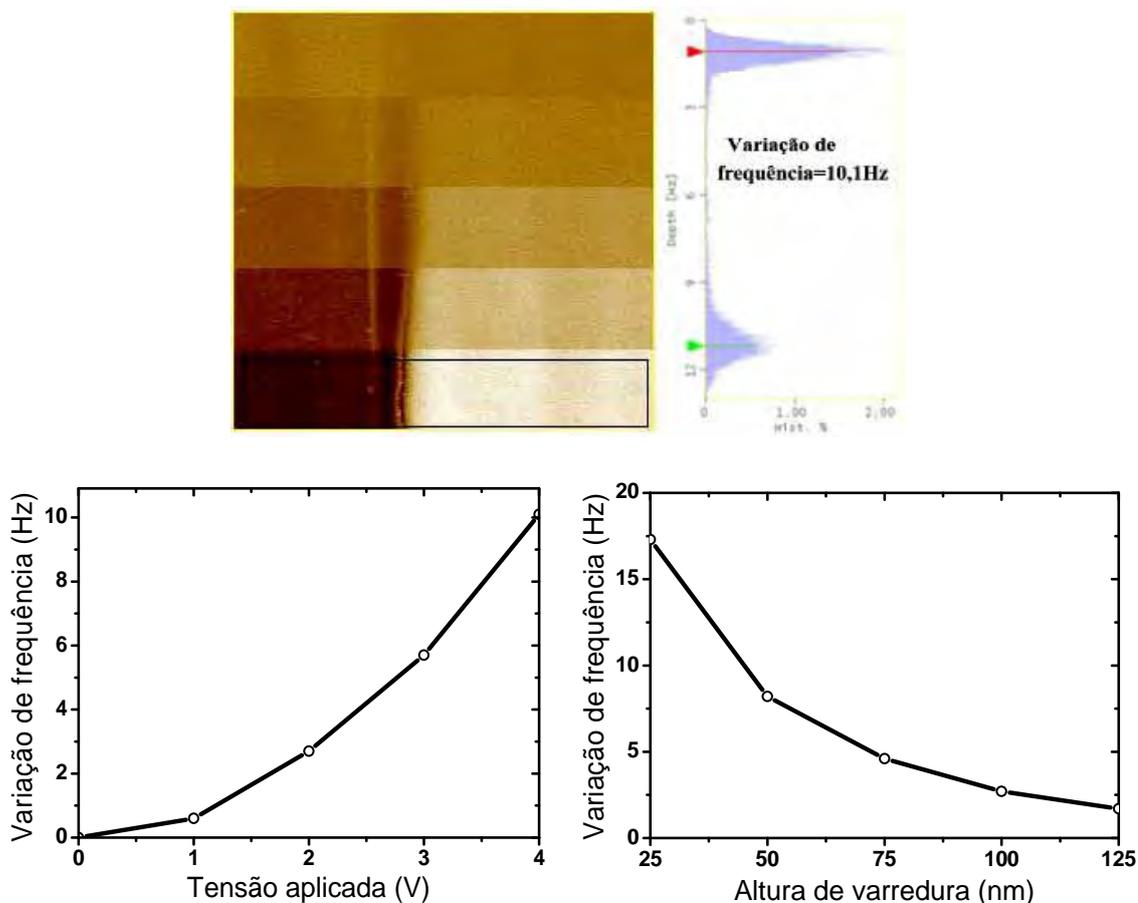


Figura 13. Influência da variação de frequência entre condutor e isolante, dependendo da tensão aplicada na sonda e altura de varredura.

O tipo de configuração (1-terminal) para operação em *EFM* envolve aplicação de tensão na sonda ou na amostra (Figura 14). Ambas as situações exigem correta ligação com o porta-amostra, usando tinta condutora para fixação. A fonte de tensão pode ser interna até 12 V ou externa. Não foram observadas diferenças significativas na qualidade da imagem nas duas configurações apresentadas.

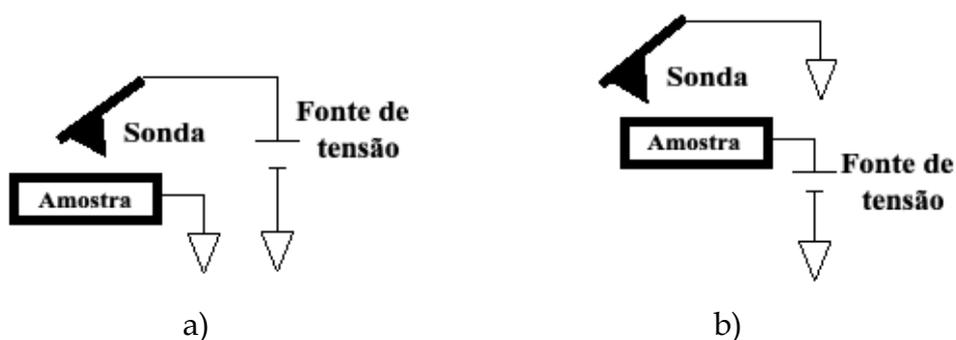


Figura 14. Esquema de aplicação de tensão na a) sonda ou na b) amostra usado em *EFM*. ⁽¹⁹⁾

2.1. Aplicações

A microscopia de força eletrostática foi a primeira técnica desenvolvida para pesquisar as propriedades elétricas na superfície da amostra, sendo uma das mais simples. Experiências de detecção de cargas começou com Martin *et al.* ^(6, 44), no final de 1987, e depois por Stern *et al.* ⁽⁶⁾ em 1988 e por Terris *et al.* ⁽⁴⁵⁾ em 1989. Tornou-se desde então uma ferramenta poderosa para pesquisa em ciência dos materiais.

EFM encontra aplicação, por exemplo, em triboeletrificação, fenômeno associado à transferência de cargas no contato de diferentes materiais. O contato metal-metal é o único que se conhece muito bem, pelo equilíbrio dos níveis de Fermi. Porém, os contatos metal-isolante ou isolante-isolante são pouco conhecidos e há muitas divergências na literatura. Schonberger e Alvarado ⁽⁴⁶⁾ depositaram cargas sobre filmes isolantes de Si_3N_4 , por aplicação de um pulso de tensão na sonda, e observou-se o decaimento do sinal de força em função do tempo. O decaimento das cargas neste estudo nanoscópico é muito mais rápido que o das experiências macroscópicas feitas nos mesmos materiais. Isto é mais uma evidência de que os mecanismos em nível nanoscópico são em princípio bastante diferentes daqueles em nível macroscópico.

Outro importante campo de aplicação do *EFM* é a investigação da distribuição espacial de cargas de polarização e campos elétricos de superfícies ferroelétricas. Saurenbach e Terris ⁽⁴⁷⁾ mostraram como o sinal da carga muda quando a sonda passa sobre a parede do domínio ferroelétrico do $Gd_2(MoO_4)_3$.

Propriedades de transporte elétricas também podem ser verificadas. F. Ehrburger-Dolle e Tence ⁽⁴⁸⁾ verificaram no composto condutor-isolante a presença de ilhas de carbono condutivo (região escura) dispersas em uma matriz isolante de polietileno de alta densidade (região clara). Algumas ilhas estavam isoladas, mas muitas estavam conectadas, formando uma rede por onde a corrente podia fluir.

Recentemente, *EFM* vem sendo utilizada para caracterização e visualização de barreiras de potenciais em sistemas policristalinos não lineares. Marques *et al.* ⁽⁴⁹⁾ demonstraram a possibilidade de usar *EFM* para detectar barreiras de potencial ativas em amostras cerâmicas varistoras a base de SnO_2 para verificar a influência do

tratamento térmico em atmosfera rica ou pobre em oxigênio. A influência de dopantes que alterem as barreiras de potencial em varistores também pode avaliada com *EFM* ⁽⁵⁰⁾. Vasconcelos *et al.* ⁽⁵¹⁾ utilizou a técnica para identificar e estimar a quantidade de barreiras ativas no varistor a base de SnO_2 comparando com o varistor comercial de ZnO . Gheno *et al.* ⁽⁵²⁾ caracterizaram o titanato de bário dopado com ítrio atribuindo o efeito *PTC* (*Positive Temperature Coefficient*) para a formação de barreiras de potencial nos contornos de grão, que foram diretamente observadas empregando *EFM*.

3. Microscopia de Varredura por Potencial de Superfície

Em dispositivos semicondutores, a distribuição de potencial elétrico local é de grande interesse e provê melhor descrição das propriedades macroscópicas. As primeiras medidas de potencial de superfície usando microscopia de força atômica foram executadas por Nonnenmacher *et al.* ^(53, 54), que desenvolveram a microscopia Kelvin (*KFM - Kelvin Probe Force Microscopy*) para medir o potencial de superfície entre diferentes metais. Desde então, várias melhorias no método básico têm sido feitas e hoje a Microscopia de Varredura por Potencial de Superfície (*SSPM - Scanning Surface Potencial Microscopy*) ^(13-16, 18, 19) está disponível na maioria dos microscópios comerciais.

Como mostrado na seção anterior, o *cantilever* pode ser sensível a forças eletrostáticas da superfície. Entretanto, para uma tensão *DC* sonda-amostra, o sinal do gradiente de força resulta da combinação de várias possíveis interações, que podem ser solucionadas com medidas executadas a diferentes alturas ou diferentes tensões. Em muitos casos, a sensibilidade da sonda para as forças eletrostáticas e artefatos topográficos não permitem alta resolução de potencial. Desvantagens na detecção de gradiente de força em *EFM*, com resposta em frequência, conduziram ao desenvolvimento da técnica de *SSPM*, onde a tensão é modulada e permite medida direta do potencial a certa altura da superfície com alta resolução ($\sim\text{mV}$) ⁽¹⁴⁾.

SSPM é semelhante à *EFM* quanto ao procedimento de varredura em *liftmode*, mas difere quanto ao esquema de modulação, pois envolve tensão *AC* aplicada na sonda (*tip*) para ajuste *DC*, onde $V_{tip} = V_{dc} + V_{AC} \text{sen}(\omega t)$.

O mecanismo de obtenção de imagens simultâneas (*interleave* habilitado) em *SSPM* (Figura 15), consiste na seguinte operação: na primeira passagem da varredura principal em *TappingMode*, para coleta de dados topográficos, o *cantilever* é vibrado mecanicamente próximo de sua frequência ressonante por um elemento piezelétrico pequeno (*piezo*). Na segunda passagem, o *piezo* é desabilitado e uma tensão alternada ($V_{AC} \text{sen}(\omega t)$) é aplicada diretamente no *cantilever* e sonda condutores. Se há uma diferença de potencial elétrico (ΔV_{DC}) entre a sonda e a superfície da amostra, então haverá uma força elétrica oscilando o *cantilever* à frequência ω . Isto causa vibração do *cantilever*, e a amplitude da oscilação pode ser detectada. Se a sonda e a amostra estiverem no mesmo potencial ($\Delta V_{DC}=0$), não haverá nenhuma força no *cantilever* e sua amplitude de oscilação será nula. Por isso, o potencial de superfície local é determinado ajustando uma tensão *DC* na sonda (V_{dc}) para igualar com o potencial elétrico na superfície (V_{sup}), situação onde a amplitude de oscilação do *cantilever* torna-se nula. A tensão *DC* aplicada à sonda é registrada pelo sistema para construir um mapa de potencial da superfície ^(15,16).

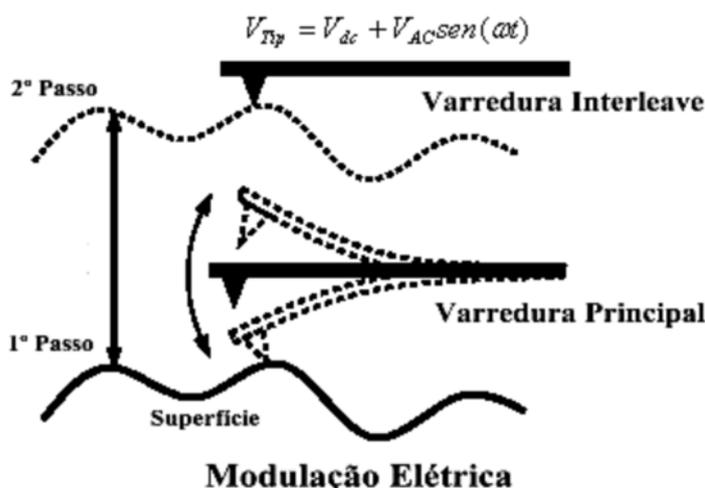


Figura 15. Esquema de modulação elétrica em *liftmode* usado por *SSPM* ⁽¹³⁾.

A resposta do *cantilever* durante operação em *SSPM* pode ser expressa com o tratamento matemático baseado na energia (U) de um capacitor de placas paralelas (15, 17, 18). Portanto:

$$U = \frac{1}{2}C(\Delta V)^2, \quad (6)$$

onde C é a capacitância local entre a sonda e amostra e ΔV é a diferença de potencial entre os dois.

A força elétrica atuante no *cantilever* dependerá do gradiente de energia com a distância da superfície (direção em z). Tem-se então:

$$F_{(z)} = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (\Delta V)^2 \quad (7)$$

Durante operação em *SSPM*, a diferença de potencial ΔV consiste em duas componentes, uma *DC* e outra *AC*. A componente *DC* envolve a tensão ajustável *DC* aplicada na sonda de acordo com o potencial da superfície. A componente *AC* é gerada pela aplicação de tensão alternada $V_{AC} \sin \omega t$, onde ω é a frequência de ressonância do *cantilever*. Portanto: $\Delta V = \Delta V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t)$. Da Equação 4 e usando a relação $2\sin^2(x) = 1 - \cos(2x)$, resulta:

$$F_{(z)} = \underbrace{-\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (\Delta V_{DC}^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2)}_{\text{Componente DC}} \underbrace{- \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V_{DC} V_{AC} \sin \omega t}_{\text{1º Harmônico}} + \underbrace{\frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 \cos(2\omega t)}_{\text{2º Harmônico}} \quad (8)$$

A força elétrica oscilando a frequência ω (1º harmônico) atua como uma força motriz senoidal sobre o *cantilever*, fazendo-o vibrar. O *cantilever* responde para forças dentro de sua frequência de ressonância (oscilador harmônico amortecido), portanto a contribuição da componente *DC* e 2º harmônico (2ω) não causam significativa oscilação no *cantilever*. *SSPM* usa então o 1º harmônico da força entre sonda e

superfície para detecção da amplitude da oscilação. Utilizando $\Delta V_{DC} = V_{dc} - V_{sup}$ temos:

$$\text{Amplitude de } F_{1\omega(z)} = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_{sup}) V_{AC} \quad (9)$$

O sistema de realimentação (*feedback*) é empregado para anular $F_{1\omega}$ ajustando V_{dc} na sonda, situação onde a resposta do *cantilever* é zero. A condição em que $F_{1\omega} = 0$, ocorre quando a tensão aplicada na sonda V_{dc} for igual ao potencial na superfície V_{sup} ($\Delta V_{DC} = 0$).

Quanto maior for a diferença de potencial entre a sonda e superfície (ΔV_{DC}), maior será a força $F_{1\omega}$ sobre o *cantilever*, aumentando a amplitude de oscilação. Porém, somente a detecção da amplitude não é suficiente para ajustar a tensão *DC* na sonda. Por exemplo, a força gerada sobre o *cantilever* será a mesma para uma diferença de potencial de +2V ou -2V. O que diferencia esses dois estados é a fase, ou seja, a diferença de fase entre a oscilação (V_{AC}) aplicada na sonda e a resposta de oscilação da força no *cantilever*, que é diferente para um potencial *DC* positivo ou negativo. Para $\Delta V_{DC} = +2V$ a força está em fase com V_{AC} (Figura 16a). Quando $\Delta V_{DC} = -2V$ a força está fora de fase com V_{AC} (Figura 16b). Portanto, a oscilação do *cantilever* terá uma diferença de fase relativa ao sinal de referência V_{AC} , dependendo do potencial na sonda maior ou menor comparado ao potencial da amostra. Ambas as informações de amplitude e fase são necessárias para o circuito de realimentação ajustar corretamente a tensão *DC* na sonda, gerando assim um mapa da intensidade e sinal do potencial na superfície.

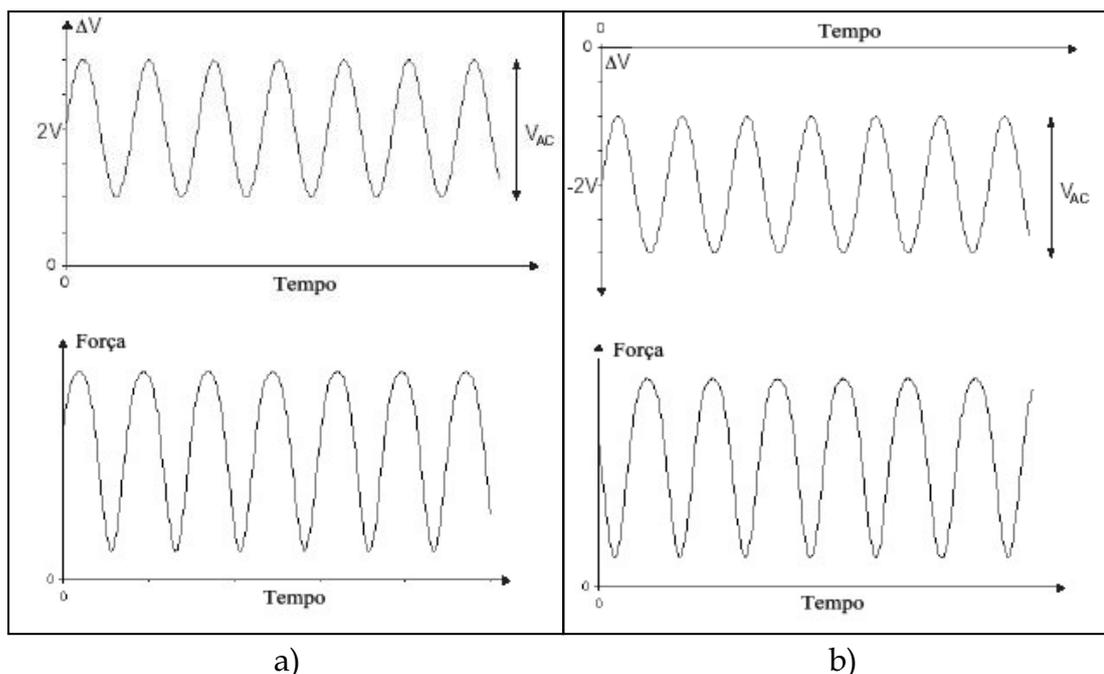


Figura 16. a) Resposta do *cantilever* (força) em fase com V_{AC} para potenciais positivos e b) fora de fase para potenciais negativos ⁽¹⁵⁾.

Os tipos de configurações operacionais usados em *SSPM* envolvem o aterramento da amostra (1-terminal) ou então aplicação de tensão lateral externa na amostra (3-terminais), (Figura 17). No primeiro caso, a amostra deve ser eletricamente conectada ao suporte metálico do porta-amostra usando condutor epóxi ou tinta de prata. Esse modo é frequentemente utilizado em *EFM*, pois permite também aplicar tensão na amostra usando fonte interna da controladora. No segundo caso, mais adequado para *SSPM*, pontas de prova de uma fonte de tensão externa calibradas são presas em contatos apropriados na amostra, ou então, eletrodos superiores preparados por microlitografia. Para operação normal, deve-se assegurar cuidadosamente que não existirá qualquer conexão elétrica da amostra com o porta-amostra. Desta forma, medidas *in situ* podem ser realizadas pela variação da tensão lateral externa aplicada durante varredura.

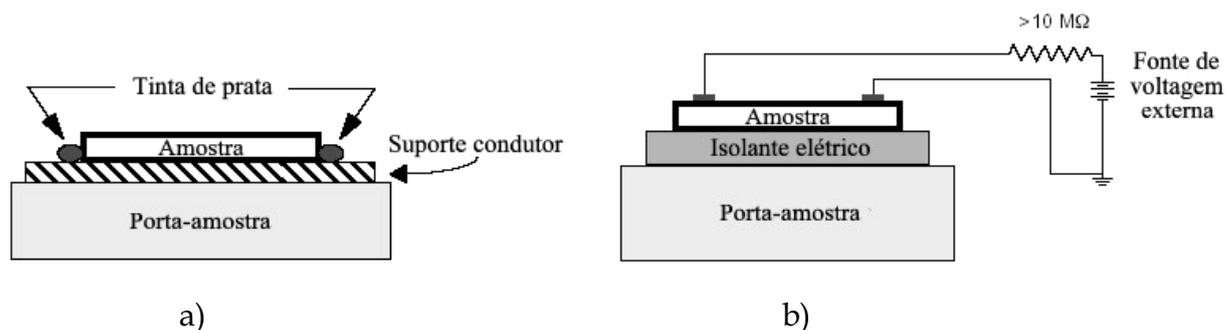


Figura 17. Configuração de SSPM usando a) amostra aterrada ou b) aplicando tensão lateral externa ⁽¹⁹⁾.

3.1. Aplicações

SSPM pode, por exemplo, ser aplicada para detectar e quantificar a diferença de potencial de contato (*Contact Potential Differences - CPD*) sobre a superfície, relacionada com a função de trabalho de diferentes materiais. O'Boyle *et al.* ⁽⁵⁵⁾ demonstraram que a técnica é capaz de distinguir componentes de uma liga metálica pelas diferenças na função de trabalho, verificado pelo forte contraste atribuído ao Al/Cu intermetálico.

Enorme campo de aplicação envolve também a caracterização da distribuição do potencial de superfície em circuitos integrados funcionais. É possível observar a estrutura da seção transversal de semicondutores com junções retificadoras tipo *p-n* e barreiras *Schottky*, para identificar a camada de depleção e variações nas áreas dopadas ⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾.

Deteção de contaminantes ou defeitos na manufatura de substratos podem ser identificados por microscopia SSPM. Jiang *et al.* ⁽⁵⁹⁾ reportou uma medida direta de cargas aprisionadas em defeitos cristalinos no Si(111) usando STM e SSPM. O aprisionamento de elétrons em degraus de planos atômicos e domínios desordenados contribuíam para o aumento da função de trabalho local.

Barreiras de potenciais nos contornos de grão em materiais policristalinos são importantes nas propriedades eletrônicas de dispositivos como células solares, sensores de gás e varistores. A variação espacial das barreiras de potenciais pode ser quantificada usando SSPM, como descrito por Huey e Bonnell ⁽⁶⁰⁾. Os autores

estudaram a resistência *in-situ* dos contornos de grãos eletricamente ativos do ZnO , simulando o varistor em operação.

Hirose *et al.* ⁽⁶¹⁾ estudaram a influência da distribuição de aditivos em *chips* varistores a base de ZnO , submetendo as amostras à tensão DC lateral e observando as variações na altura da barreira de potencial ao longo dos grãos, devido a não linearidade do contorno de grão.

4. Processamento e Análise de Imagens

As imagens de SPM não são restritas apenas a inspeção visual, mas podem estar sujeitas a várias etapas de processamento, o que inclui algoritmos e *softwares* específicos para uma caracterização mais objetiva, quantitativa e automatizada da amostra.

As imagens que são capturadas pelo sistema do SPM são armazenadas como arquivos binários, contendo um cabeçalho com vários parâmetros de configuração e os dados da imagem. O cabeçalho é fundamental para a interpretação dos dados e fornece informação sobre as escalas x , y e z da imagem.

Portanto, os dados de SPM podem passar inicialmente por um processamento e depois análise da imagem. O processamento envolve a transformação de uma imagem em outra, a fim de reduzir o ruído ou distorções incorporadas no processo de captação da imagem. Os *softwares* desenvolvidos pelos fabricantes usualmente possuem algum algoritmo para calibração e correção de distorções provenientes da não linearidade do *scanner* ou interações sonda-amostra. No entanto, podem ser usados outros algoritmos, como filtros, para eliminar riscos e ruídos provocados pela sonda durante aquisição da imagem ⁽⁶²⁾.

Já a análise das imagens envolve a obtenção de medidas das propriedades dos elementos contidos na imagem. Destacam-se análises que envolvam medidas de identificação, contagem e determinação da área de objetos (técnicas de segmentação), medidas de rugosidade (diversos parâmetros), medidas de distribuição estatística (histogramas) e outras propriedades que caracterizam a amostra ⁽⁶³⁻⁶⁶⁾.

4.1. Softwares para Microscopia de Varredura por Sonda

Os sistemas de *SPM* comerciais geralmente acompanham um *software* para aquisição de dados, processamento e análise de imagens, desenvolvido pelo próprio fabricante. Para o *Nanoscope IIIa* encontramos o *software Nanoscope v.5.30r3sr3*. No entanto, nem sempre estes *softwares* trazem os recursos necessários para determinadas medidas, ou suas funções são limitadas.

Diversos *softwares* vêm sendo desenvolvidos para fazer medidas mais complexas, porém a maioria é distribuída comercialmente, significando que o usuário necessita pagar por uma licença de uso. Além disso, é necessário verificar a compatibilidade dos diversos formatos de imagem disponíveis no mercado. Alguns dos principais *softwares* específicos para imagens de *SPM* serão apresentados.

Atualmente, um dos *softwares* mais completos existentes comercialmente é o *SPIP (Scanning Probe Image Processor)*, que integra diversas funções para processamento e análises de imagens, e recursos tridimensionais sofisticados. A versão de demonstração está disponível na referência ⁽⁶⁷⁾.

Quanto aos *softwares* não comerciais (*freewares*) destacam-se o *Gwyddion* ⁽⁶⁸⁾ e o *WSxM* ⁽⁶⁹⁾ disponibilizados para *download*. Esses programas apresentam recursos muito úteis no processamento de imagens, com diversos filtros para melhoramento das imagens e redução de ruído, com transformada de Fourier ⁽⁶³⁾ e morfologia matemática (reconhecimento e análise de formas) aplicada na identificação e detecção de bordas, técnicas de segmentação de objetos, análise de parâmetros superficiais e rugosidade, entre outros. São compatíveis com a maioria dos formatos de arquivos gerados por *SPM*. Porém, as funções de visualização tridimensional são limitadas.

REFERÊNCIAS - APÊNDICE

- 1 DIGITAL INSTRUMENTS VEECO METROLOGY GROUP. **A practical guide to scanning probe microscopy**. Disponível em: <http://www.veeco.com/pdfs/library/SPM_Guide_0829_05_166.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2010.
- 2 MIRONOV, V. L. **Fundamentals of the scanning probe microscopy**. Disponível em: <http://www.padova.infm.it/torzo/Mironov_SPM.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2010.
- 3 NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda: uma introdução. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 212-219, 1998.
- 4 ZAVALA, G. Atomic force microscopy, a tool for characterization, synthesis and chemical processes. **Colloid and Polymer Science**, v. 286, p. 85-95, 2008.
- 5 MÜLLER, T. **Scanning tunneling microscopy: a tool for studying self-assembly and model systems for molecular devices**. Disponível em: <http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/AN85-STM_02085_rf_268.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2010.
- 6 ZANETTE, S. I. **Funcionamento de um microscópio de força atômica**. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html>>. Acesso em: 3 jun. 2010.
- 7 BINNING, G.; ROHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 1, p. 57-61, 1982.
- 8 BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930-933, Mar. 1986.
- 9 ARIAS, D. F.; MARULANDA, D. M.; BAENA, A. M.; DEVIA, A. Determination of friction coefficient on ZrN and TiN using lateral force microscopy (LFM). **Wear**, v. 261, n. 11-12, p. 1232-1236, 2006.
- 10 DIGITAL INSTRUMENTS VEECO METROLOGY GROUP. **Lateral and chemical force microscopy mapping surface friction and adhesion**. Disponível em: <http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/an05latchem_26.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2010.
- 11 BABCOCK, K. L.; PRATER, C. B. **Phase imaging: beyond topography**. Disponível em: <http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/an11_phaseimag%20sha_03084lr_5.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2010.

12 CHEN, X.; DAVIES, M. C.; ROBERTS, C. J.; TENDLER, S. J. B.; WILLIAMS, P. M.; DAVIES, J.; DAWKES, A. C.; EDWARDS, J. C. Interpretation of tapping mode atomic force microscopy data using amplitude-phase-distance measurements.

Ultramicroscopy, v. 75, n. 3, p. 171-181, 1998.

13 KALININ, S. V.; SHAO, R.; BONNELL, D. A. Local phenomena in oxides by advanced scanning probe microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1077-1098, 2005.

14 KALININ, S. V. **Nanoscale electric phenomena at oxide surfaces and interfaces by scanning probe microscopy**. 2002. 298 f. Dissertation (Doctor of Philosophy) - University of Pennsylvania, Pennsylvania, 2002.

15 DIGITAL INSTRUMENTS VEECO METROLOGY GROUP. **NanoScope IVa controller manual**. Version 6.13. Disponível em: <https://depts.washington.edu/ntuf/facility/docs/NanoScope_Controller_Manual.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2010.

16 SERRY, F. M.; KJOLLER, K.; THORNTON, J. T.; TENCH, R. J.; COOK, D. **Electric force microscopy, surface potential imaging, and surface electric modification with the atomic force microscope (AFM)**. Disponível em:

<http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/AN27_EFMSurfPot_260.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2010.

17 GIRARD, P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors. **Nanotechnology**, v. 12, n. 4, p. 485-490, 2001.

18 JACOBS, H. O.; KNAPP, H. F.; MULLER, S.; STEMMER, A. Surface potential mapping: a qualitative material contrast in SPM. **Ultramicroscopy**, v. 69, n. 1, p. 39-49, 1997.

19 DIGITAL INSTRUMENTS VEECO METROLOGY GROUP. **MultiMode SPM instruction manual**. Version 4.31ce. Disponível em: <<https://turing.phas.ubc.ca/mediawiki/upload/7/7f/MltiMode.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2010.

20 DE WOLF, P.; GEVA, M.; REYNOLDS, C. L.; HANTSCHHEL, T.; VANDERVORST, W.; BYLSMA, R. B. Two-dimensional carrier profiling of InP-based structures using scanning spreading resistance microscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 17, n. 4, p. 1285-1288, July/Aug. 1999.

21 SUCHODOLSKIS, A.; HALLEN, A.; GRAN, J.; HANSEN, T. E.; KARLSSON, U. O. Scanning spreading resistance microscopy of shallow doping profiles in silicon. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 253, n. 1-2, p. 141-144, Dec. 2006.

- 22 LU, R. P.; KAVANAGH, K. L.; DIXON-WARREN, S. J.; SPRINGTHORPE, A. J.; STREATER, R.; CALDER, I. Scanning spreading resistance microscopy current transport studies on doped III-V semiconductors. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 20, n. 4, p. 1682-1689, July/Aug. 2002.
- 23 OKADA, Y.; MIYAGI, M.; AKAHANE, K.; KAWABE, M.; SHIGEKAWA, H. Self-organized InGaAs quantum dots grown on GaAs (311)B substrate studied by conductive atomic force microscope technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 245, n. 3-4, p. 212-218, Nov. 2002.
- 24 BIETSCH, A.; SCHNEIDER, M. A.; WELLAND, M. E.; MICHEL, B. Electrical testing of gold nanostructures by conducting atomic force microscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 18, n. 3, p. 1160-1170, May/June 2000.
- 25 LANDAU, S. A.; JUNGHANS, N.; WEISS, P. A.; KOLBESSEN, B. O.; OLBRICH, A.; SCHINDLER, G.; HARTNER, W.; HINTERMAIER, F.; DEHM, C.; MAZURE, C. Scanning probe microscopy - a tool for the investigation of high-k materials. **Applied Surface Science**, v. 157, n. 4, p. 387-392, 2000.
- 26 LEE, J. C.; CHUANG, J. H. A novel application of c-AFM: deep sub-micron single probing for IC failure analysis. **Microelectronics Reliability**, v. 43, n. 9-11, p. 1687-1692, Sept./Nov. 2003.
- 27 BAILON, M. F.; SALINAS, P. F. F.; ARBOLEDA, J. P. S. Application of conductive AFM on the electrical characterization of single-bit marginal failure. **IEEE Transactions on Device and Materials Reliability**, v. 6, n. 2, p. 186-189, June 2006.
- 28 KOPANSKI, J. J.; MARCHIANDO, J. F.; RENNEX, B. G. Carrier concentration dependence of the scanning capacitance microscopy signal in the vicinity of p-n junctions. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 18, n. 1, p. 409-413, Jan./Feb. 2000.
- 29 ZAVYALOV, V. V.; McMURRAY, J. S.; WILLIAMS, C. C. Advances in experimental technique for quantitative two-dimensional dopant profiling by scanning capacitance microscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 70, n. 1, p. 158-164, Jan. 1999.
- 30 DUHAYON, N.; CLARYSSE, T.; EYBEN, P.; VANDERVORST, W.; HELLEMANS, L. Detailed study of scanning capacitance microscopy on cross-sectional and beveled junctions. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 20, n. 2, p. 741-746, Mar./Apr. 2002.
- 31 KALININ, S. V.; RODRIGUEZ, B. J.; JESSE, S.; SHIN, J.; BADDORF, A. P.; GUPTA, P.; JAIN, H.; WILLIAMS, D. B.; GRUVERMAN, A. Vector piezoresponse force microscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 12, n. 3, p. 206-220, June 2006.

- 32 ABPLANALP, M.; BAROSOVA, D.; BRIDENBAUGH, P.; ERHART, J.; FOUSEK, J.; GUNTER, P.; NOSEK, J.; SULC, M. Ferroelectric domain structures in PZN-8%PT single crystals studied by scanning force microscopy. **Solid State Communications**, v. 119, n. 1, p. 7-12, 2001.
- 33 GRUVERMAN, A.; TOKUMOTO, H.; PRAKASH, A. S.; AGGARWAL, S.; YANG, B.; WUTTIG, M.; RAMESH, R.; AUCIELLO, O.; VENKATESAN, T. Nanoscale imaging of domain dynamics and retention in ferroelectric thin films. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 24, p. 3492-3494, Dec. 1997.
- 34 KALININ, S. V.; BONNELL, D. A. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces. **Physical Review B**, v. 65, n. 12, p. 125408/1-125408/11, Mar. 2002.
- 35 KHOLKIN, A. L.; BDIKIN, I. K.; SHVARTSMAN, V. V.; PERTSEV, N. A. Anomalous polarization inversion in ferroelectrics via scanning force microscopy. **Nanotechnology**, v. 18, n. 9, p. 095502/1-095502/5, 2007.
- 36 KALININ, S. V.; BONNELL, D. A. Scanning impedance microscopy of electroactive interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 9, p. 1306-1308, Feb. 2001.
- 37 KALININ, S. V.; BONNELL, D. A. Scanning impedance microscopy of an active Schottky barrier diode. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 2, p. 832-839, Jan. 2002.
- 38 SHAO, R.; KALININ, S. V.; BONNELL, D. A. Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 12, p. 1869-1871, Mar. 2003.
- 39 SHIN, J.; MEUNIER, V.; BADDORF, A. P.; KALININ, S. V. Nonlinear transport imaging by scanning impedance microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 18, p. 4240-4242, Nov. 2004.
- 40 WITTBORN, J.; RAO, K. V.; NOGUES, J.; SCHULLER, I. K. Magnetic domain and domain-wall imaging of submicron Co dots by probing the magnetostrictive response using atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 20, p. 2931-2933, 2000.
- 41 FLORIN, E. L.; RADMACHER, M.; FLECK, B.; GAUB, H. E. Atomic force microscope with magnetic force modulation. **Review of Scientific Instruments**, v. 65, n. 3, p. 639-643, 1994.
- 42 AMELIO, S.; GOLDADE, A. V.; RABE, U.; SCHERER, V.; BHUSHAN, B.; ARNOLD, W. Measurements of elastic properties of ultra-thin diamond-like carbon coatings using atomic force acoustic microscopy. **Thin Solid Films**, v. 392, n. 1, p. 75-84, July 2001.

- 43 TRENKLER, T.; DE WOLF, P.; VANDERVORST, W.; HELLEMANS, L. Nanopotentiometry: local potential measurements in complementary metal-oxide-semiconductor transistors using atomic force microscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 16, n. 1, p. 367-372, 1998.
- 44 MARTIN, Y.; WILLIAMS, C. C.; WICKRAMASINGHE, H. K. Atomic force microscope force mapping and profiling on a Sub 100-A Scale. **Journal of Applied Physics**, v. 61, n. 10, p. 4723-4729, May 1987.
- 45 TERRIS, B. D.; STERN, J. E.; RUGAR, D.; MAMIN, H. J. Contact electrification using force microscopy. **Physical Review Letters**, v. 63, n. 24, p. 2669-2672, 1989.
- 46 SCHONENBERGER, C.; ALVARADO, S. F. Observation of single charge-carriers by force microscopy. **Physical Review Letters**, v. 65, n. 25, p. 3162-3164, 1990.
- 47 SAURENBACH, F.; TERRIS, B. D. Imaging of ferroelectric domain-walls by force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 17, p. 1703-1705, Apr. 1990.
- 48 EHRBURGERDOLLE, F.; TENCE, M. Determination of the fractal dimension of carbon-black aggregates. **Carbon**, v. 28, n. 2-3, p. 448-452, 1990.
- 49 MARQUES, V. P. B.; CILENSE, M.; BUENO, P. R.; ORLANDI, M. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Qualitative evaluation of active potential barriers in SnO₂-based polycrystalline devices by electrostatic force microscopy. **Applied Physics A**, v. 87, n. 4, p. 793-796, 2007.
- 50 BUENO, P. R.; SANTOS, M. A.; RAMIREZ, M. A.; TARARAM, R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Relationship between grain-boundary capacitance and bulk shallow donors in SnO₂ polycrystalline semiconductor. **Physica Status Solidi A**, v. 205, n. 7, p. 1694-1698, July 2008.
- 51 VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N.; ORLANDI, M. O.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; BARRADO, C. M.; LEITE, E. R. Electrostatic force microscopy as a tool to estimate the number of active potential barriers in dense non-ohmic polycrystalline SnO₂ devices. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 15, p. 152102/1-152102/3, 2006.
- 52 GHENO, S. M.; HASEGAWA, H. L.; PAULIN, P. I. Direct observation of potential barrier behavior in yttrium-barium titanate observed by electrostatic force microscopy. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 6, p. 545-548, 2007.
- 53 NONNENMACHER, M.; OBOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K. Kelvin probe force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 25, p. 2921-2923, June 1991.
- 54 NONNENMACHER, M.; OBOYLE, M.; WICKRAMASINGHE, H. K. Surface investigations with a Kelvin probe force microscope. **Ultramicroscopy**, v. 42, p. 268-273, July 1992.

- 55 O'BOYLE, M. P.; HWANG, T. T.; WICKRAMASINGHE, H. K. Atomic force microscopy of work functions on the nanometer scale. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 18, p. 2641-2642, 1999.
- 56 DOUKKALI, A.; LEDAIN, S.; GUASCH, C.; BONNET, J. Surface potential mapping of biased pn junction with kelvin probe force microscopy: application to cross-section devices. **Applied Surface Science**, v. 235, n. 4, p. 507-512, 2004.
- 57 LIAN, C.; XING, H. L. Surface potential measurements on Ni-(Al)GaN lateral Schottky junction using scanning Kelvin probe microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 2, p. 022112/1-022112/3, 2006.
- 58 BUH, G. H.; CHUNG, H. J.; KIM, C. K.; YI, J. H.; YOON, I. T.; KUK, Y. Imaging of a silicon pn junction under applied bias with scanning capacitance microscopy and kelvin probe force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 1, p. 106-108, 2000.
- 59 JIANG, C. S.; MOUTINHO, H. R.; ROMERO, M. J.; AL-JASSIM, M. M.; KAZMERSKI, L. L. Electrical charge trapping at defects on the Si(111)7x7 surface. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 6, p. 022112/1-022112/3, 2006.
- 60 HUEY, B. D.; BONNELL, D. A. Nanoscale variation in electric potential at oxide bicrystal and polycrystal interfaces. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 51-60, 2000.
- 61 HIROSE, S.; NISHITA, K.; NIIMI, H. Influence of distribution of additives on electrical potential barrier at grain boundaries in ZnO-based multilayered chip varistor. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 8, p. 083706/1-083706/7, 2006.
- 62 RODRIGUES, C. A. **Aplicações de processamento e análise avançada de imagens para a caracterização de imagens de microscopia de força atômica**. 2003. 139 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 63 RAFAEL, C. G.; RICHARD, E. W. **Digital image processing**. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2002.
- 64 JAK, M. J. J.; KONSTAPEL, C.; VAN KREUNINGEN, A.; VERHOEVEN, J.; VAN GASTEL, R.; FRENKEN, J. W. M. Automated detection of particles, clusters and islands in scanning probe microscopy images. **Surface Science**, v. 494, n. 2, p. 43-52, 2001.
- 65 CREMONA, M.; MAURICIO, M. H. P.; CARMO, L. C. S.; PRIOLI, R.; NUNES, V. B.; ZANETTE, S. I.; CARIDE, A. O.; ALBUQUERQUE, M. P. Grain size distribution analysis in polycrystalline LiF thin films by mathematical morphology techniques on AFM images and x-ray diffraction data. **Journal of Microscopy**, v. 197, p. 260-267, 2000.
- 66 MEYER, F. Topographic distance and watershed lines. **Signal Processing**, v. 38, p. 113-125, 1994.

67 IMAGE METROLOGY. **SPIP - Scanning probe image processor**. Version 5.1.2. Disponível em: <<http://www.imagemet.com/index.php?main=download>>. Acesso em: 7 jun. 2010.

68 CZECH METROLOGY INSTITUTE. **Gwyddion**. Version 2.19. Disponível em: <<http://sourceforge.net/projects/gwyddion/files/gwyddion/2.19/Gwyddion-2.19.exe/download>>. Acesso em: 24 maio 2010.

69 NANOTEC ELECTRONICA. **WSxM**. Version 5.0. Disponível em: <http://www.nanotec.es/products/wsxm/thanks.php?code=5_0>. Acesso em: 7 jun. 2010.