

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – UFC
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**MICROSCOPIA DE CAMPO PRÓXIMO APLICADA AO ESTUDO DOS DOMÍNIOS
FERROELÁSTICOS**

SAULO MAIA DANTAS

FORTALEZA

2011

SAULO MAIA DANTAS

**MICROSCOPIA DE CAMPO PRÓXIMO APLICADA AO ESTUDO DOS DOMÍNIOS
FERROELÁSTICOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física sob a orientação do professor Dr. Alejandro Pedro Ayala.

Orientador:

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

D215m Dantas, Saulo Maia
Microscopia de campo próximo aplicada ao estudo dos domínios ferroelásticos. / Saulo
Maia Dantas. – 2011.
117 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2011.
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.
Orientação: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.

1.Raman. Espectroscopia de. 2. SNOM. 3. Guias de ondas. I. Título.

CDD 535.846

Fortaleza
2011

Dissertação sob o título: "*Microscopia de campo próximo e espectroscopia confocal aplicada ao estudo dos domínios ferroelásticos*", defendida por Saulo Maia Dantas e aprovada em 9 de dezembro de 2011, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Departamento de Física – UFC
Orientador

Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira
Departamento de Física – UFMG

Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva
Departamento de Física – UFC

*Aos meus pais, irmãos e amigos pelo estímulo,
compreensão e amizade.*

Agradecimentos

Agradeço antes de tudo, a Deus princípio e fim de toda ciência, pelo dom inestimável da razão com a qual dotou a humanidade para que ela possa reinar sob toda a criação. A Ele a gratidão por cada Santa Missa através da qual me alimentou a fim de que até aqui eu pudesse chegar.

Ao professor Dr. Alejandro Pedro Ayala pela amizade, incentivo e confiança no meu trabalho, além de todo o conhecimento transmitido ao longo de quatro anos de orientação. Ao Dr. Alexandre Rocha Paschoal pelas discussões e pela colaboração nas atividades experimentais deste trabalho.

Agradeço a todos os professores do Departamento por todo o conhecimento transmitido e aos companheiros de turma pelas discussões, às vezes quase intermináveis, que tanto me fizeram crescer.

A minha gratidão aos meus pais e irmãos pelo apoio, amor e carinho incondicionais. Profunda e eterna gratidão! Aos bons amigos que me deram a alegria de participar de suas vidas e aos meus Irmãos da Comunidade Católica Shalom pelo seu testemunho de vida doada e pela intercessão.

Agradeço ainda ao CNPq pelo apoio financeiro ao longo deste período de trabalho.

“Nas profundezas do seu coração, permanece sempre a nostalgia da verdade absoluta e a sede de chegar à plenitude do seu conhecimento.”

João Paulo PP. II

Resumo

Uma parcela significativa da pesquisa científica hodierna baseia-se na síntese, caracterização ou aplicação de materiais nanoestruturados. No intuito de possibilitar um maior entendimento das intrigantes propriedades destes materiais, muitas técnicas com resolução nanométrica e até subnanométrica foram criadas nos últimos 50 anos e têm passado por um processo de contínuo aprimoramento. Apesar do grande desenvolvimento técnico e científico da instrumentação disponível, a caracterização ótica com resolução nanométrica destes materiais tem se mostrado um desafio para pesquisadores do mundo inteiro.

Nesse contexto, as técnicas baseadas em radiação de campo próximo têm despontado como uma boa alternativa para quebra do limite de difração, que constitui um limite natural para os instrumentos óticos convencionais. Além disso, a microscopia de campo próximo em modo de iluminação e contato adquire simultaneamente informações óticas e topográficas do material, o que permite fazer uma distinção entre as propriedades óticas nanométricas reais e as induzidas por topografia.

O fenômeno de domínios cristalográficos tem sido um assunto de interesse da cristalografia desde que ela começou a se desenvolver como ciência. As razões óbvias para isso são a beleza de formas externas de algumas estruturas de domínios, assim como as evidentes e desafiantes relações de simetria entre os seus constituintes. Os domínios ferroelásticos são um dos importantes tipos de domínios apresentados por cristais. Tais domínios apresentam, algumas vezes, dimensões muito reduzidas sem manifestar uma considerável alteração na estrutura topográfica da amostra. Por outro lado, o comportamento ótico de domínios distintos pode ser bem diferente quando sujeitos a uma mesma condição de medida. Tais características tornam esta classe de materiais ideais para um estudo baseado na microscopia de campo próximo em modo de iluminação e contato.

Imagens de domínios ferroelásticos, utilizando microscopia de campo próximo em modo de iluminação e contato, foram obtidas com resolução nanométrica. Tais imagens, em geral, apresentaram pouquíssima relação com a estrutura topográfica

do material, revelando importantes características óticas (ocorrência do efeito de guias de onda nos domínios) e estruturais (dimensões dos domínios ferroelásticos, presença de defeitos de deslocamento na rede cristalina).

Abstract

A significant part of the nowadays scientific research is based on the synthesis, characterization and application of the nanostructured materials. In order to make possible a further understanding of the intriguing properties of these materials, many techniques with nanometric and even subnanometric resolution have been created during the last 50 years and are passing through a process of continuous improvement. In spite of the great scientific and technical development on the available instrumentation, the optical characterization with nanometric resolution of these materials remains a challenge for researchers from all over the world.

In this context, techniques based on near field radiation have emerged as a great alternative for the diffraction limit break which is a nature imposed limit for conventional optical instruments. Besides this, contact near field microscopy in illumination mode acquires optical and topographical information of the material simultaneously. This capability permits the distinction between the real and topographic induced nanometric optical features.

The domain phenomenon in crystals has been a subject of interest for crystallographers since crystallography started to develop as a scientific branch. The obvious reasons are the beauty of some domain patterns as well as evident and challenging symmetry relations between their constituents. The ferroelastic domains are one of the important kinds of domains presented by crystals. They have, sometimes, very small dimensions without inducing any topographic element on the sample. On the other side the optical behavior of different domains under almost the same measurement condition may be very dissimilar. Such characteristics make then an ideal class of materials for contact near field microscopy in illumination mode based studies.

Ferroelastic domains images, using near-field optical microscopy in illumination and contact mode, were obtained with a nanometric resolution. Such images, in general, presented very little relation with the topographical structure of the material, revealing optical and structural features such as occurrence of the

waveguide effect in the domains, domain's dimensions and presence of dislocations on the crystalline structure.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	LIMITAÇÕES DA ÓTICA CLÁSSICA	3
3	SNOM E MICROSCOPIA RAMAN CONFOCAL	7
4	GUIAS DE ONDA	33
5	FERROELASTICIDADE	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
7	CONCLUSÃO	84
8	ANEXO I: Étendue e sua conservação	87
9	ANEXO II: Teorema da reciprocidade	95
10	BIBLIOGRAFIA	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Disco de Airy (a). Função PSF de intensidade (b).	4
Figura 3.1: Iluminação por uma fonte no infinito (a). Reflexão Ideal (b). Reflexão real (c).	7
Figura 3.2: Seleção horizontal (a) e vertical (b) da radiação detectada por um microscópio confocal.	8
Figura 3.3: Esquema do equipamento alpha300 da Witec na configuração de Microscopia Raman.	9
Figura 3.4: Esquema da proposta de Synge.	15
Figura 3.5: Possíveis configurações de SNOM de abertura.	17
Figura 3.6: Influência da profundidade na qual as fontes de contraste dielétrico estão enterradas em imagens de campo próximo. O sinal foi normalizado em relação ao sinal de uma amostra perfeitamente lisa do mesmo material do substrato [18].	26
Figura 3.7: Esquema do equipamento Alpha300 na configuração SNOM.	30
Figura 3.8: Caminho ótico do laser de feedback e do laser utilizado na medida.	31
Figura 3.9: Quadrante no qual a posição do laser de feedback é representado pelo círculo vermelho.	32
Figura 4.1: Raio de luz propagando-se em guia de onda.	34
Figura 5.1: sólido paramagnético com spins orientados aleatoriamente (a) e em oposição (b). Domínios ferromagnéticos (c). Material com spins totalmente orientados.	39
Figura 5.2: Histerese elástica observada em cristais de BiVO_4 [29].	44
Figura 6.1: Imagem do vanadato de chumbo entre polarizadores cruzados em função da temperatura.	53
Figura 6.2: Espectro Raman do vanadato de chumbo a temperatura ambiente.	54
Figura 6.3: Domínios mapeados por meio da microscopia Raman confocal.	54
Figura 6.4: Imagem de campo próximo dos domínios em forma de agulha.	55
Figura 6.5: Imagem de campo próximo do vanadato de chumbo mostrando um padrão de fundo (a) e sua respectiva topografia (b). Seções transversais de (a) orientas pelas linhas marcadas.	56
Figura 6.6: Imagem de campo próximo do vanadato de chumbo mostrando estruturas em forma de cunha e cristal com tais tipos de domínios.	57
Figura 6.7: Representação da estrutura cristalina do BiVO_4 monoclinico. As esferas azul, verde e vermelha, correspondem ao bismuto, vanádio e oxigênio, respectivamente. A linha pontilhada mostra a célula unitária [46].	58
Figura 6.8: BiVO_4 entre polarizadores cruzados em duas orientações distintas.	59
Figura 6.9: Espectro Raman do Vanadato de Bismuto.	60
Figura 6.10: Imagens de microscopia Raman confocal. Utilizando os filtros Center o Mass (a) e Sum (b) na região que corresponde aos modos ν_1 e ν_3 . Utilizando o filtro Sum na região dos modos da rede.	61
Figura 6.11: Imagem de campo próximo típica do BiVO_4 (a) e sua topografia(b).	62

Figura 6.12: Imagem de campo próximo típica do BiVO_4 na qual o domínio mais estreito foi encontrado (a) e sua topografia(b). A figura (c) mostra uma seção transversal de (a) orientada pela reta desenhada na mesma.	63
Figura 6.13: Imagem de campo próximo (a) e seção transversal (b) mostrando estruturas em forma platôs.....	64
Figura 6.14: Imagem ótica da marcação do cristal estudado.	65
Figura 6.15: Dependência do sinal de campo próximo com relação a orientação do material.....	65
Figura 6.16: Imagens de campo próximo mostrando ondas eletromagnéticas confinadas aos domínios.....	66
Figura 6.17: Imagem de campo próximo indicando a orientação das secções transversais apresentadas na Figura 6.18.	67
Figura 6.18: Secções transversais orientadas segundo as linhas da Figura 6.17.....	69
Figura 6.19: Esquema indicando a orientação do deslocamento das ondas em relação às amostras.	71
Figura 6.20: Simulação BPM de domínios no BiVO_4 (a) comparada a imagem real de campo próximo reais (b).....	73
Figura 6.21: <i>Troegerita</i> em uma temperatura abaixo (a) e acima (b) da temperatura de transição ferroelástica. A seta indica a direção [110]. O asterisco simples indica a presença de domínios em grade, enquanto o duplo asterisco indica um indício de um deslocamento macroscópico de domínios.....	75
Figura 6.22: Espectro Raman do arseniato de uranilo em função da temperatura. ..	76
Figura 6.23: Imagens de microscopia Raman confocal de domínios paralelos e perpendiculares do arseniato de uranilo.	77
Figura 6.24: Imagem de campo próximo do padrão em forma de grade (a, c, d) e topografia da mesma região (b). As setas verticais e horizontais na figura (a) indicam as regiões correspondentes às imagens (c) e (d).	79
Figura 6.25: Módulo (a) e fase (b) da transformada de Fourier da Figura 6.24a.....	80
Figura 6.26: Filtros utilizados (a) e (b) na geração das imagens (c) e (d), respectivamente.	81
Figura 6.27: Defeitos na estrutura dos domínios.....	82
Figura 6.28: Domínios após aquecimento e resfriamento do material.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1: Filtros utilizados na geração de imagens confocais.	77
--	----

1 INTRODUÇÃO

A construção dos primeiros microscópios óticos possibilitou aos pesquisadores um olhar mais profundo sobre o mundo que nos cerca e facilitou uma grande variedade de importantes descobertas como, por exemplo, a existência de micro-organismos biológicos e o movimento Browniano. No final do século XIX, os fundamentos teóricos do eletromagnetismo clássico bem como as deficiências da microscopia ótica clássica já tinham sido formulados e entendidos.

Devido a uma limitação fundamental da microscopia ótica clássica foram desenvolvidas técnicas como a microscopia de força atômica (AFM), a microscopia eletrônica de varredura (SEM) e a microscopia de varredura e tunelamento (STM) cujas resoluções são da ordem de nanômetros. Apesar de atingir altas resoluções, estas técnicas têm a desvantagem de não serem baseadas na interação entre a luz e a matéria que é capaz de dar informação sobre a química, a estrutura e a dinâmica do problema em questão, além de ser uma interação não invasiva e não destrutiva.

Os recentes desenvolvimentos em nanociência, fotônica e biotecnologia têm oferecidos grandes desafios para caracterização e exploração de interações óticas em escalas nanométricas. Nesse contexto a Microscopia Raman Confocal e a Microscopia de Campo Próximo e Varredura (conhecida pelas siglas SNOM, NSOM ou SFOM) oferecem a grande vantagem da obtenção de imagens óticas com alta resolução. A última técnica apresenta ainda a vantagem da obtenção da superação do limite de difração da luz e da aquisição simultânea de informações topográficas do material, o que permite fazer uma distinção entre propriedades óticas nanométricas reais e induzidas por topografia.

Neste trabalho utilizamos as duas técnicas acima referidas, unidas à microscopia ótica de polarização, para uma análise detalhada dos domínios ferroelásticos em materiais altamente relevantes, como por exemplo, o *Vanadato de Bismuto* que é o ferroelástico mais citado na literatura. Tais domínios foram estudados pela primeira vez por K. Aizu [1] e desde então são alvo de intensos trabalhos teóricos e experimentais. Estes estudos são importantes para o aprimoramento do entendimento de dispositivos baseados em propriedades acusto-

ópticas e optoeletrônicas, além do entendimento do processo de envelhecimento de materiais ferroelásticos [2]. Apesar da vasta literatura disponível, estudos capazes de mapear propriedades estruturais e eletrônicas com dimensões microscópicas, ou inferiores, na superfície de tais cristais são ainda muito raros. Feito este, realizado com grande eficiência no presente trabalho.

2 LIMITAÇÕES DA ÓTICA CLÁSSICA

Segundo as leis da propagação retilínea da ótica geométrica, o feixe transmitido através de um orifício circular em um anteparo opaco seria cilíndrico, caso os raios incidentes fossem todos paralelos. Na realidade observam-se desvios da propagação retilínea da luz que são chamados de difração, nome ligado a “deflexão” dos raios luminosos. Nesse sentido genérico, tanto pode aplicar-se a passagem através de uma abertura como o “espalhamento” por um obstáculo.

Os fenômenos de difração, como os de interferência, aos quais estão estreitamente ligados, são característicos de uma teoria ondulatória. Neste caso há uma ligação direta entre o efeito observado e o comprimento de onda da luz [3]. Esse efeito tem como consequência a sobreposição das imagens de pontos luminosos próximos o que faz com que todos os microscópios óticos sejam limitados na resolução que eles podem alcançar. Em um sistema ótico perfeito a resolução é limitada pela abertura numérica dos componentes óticos e pelo comprimento de onda da radiação (tanto excitante quanto captada).

O conceito de resolução é inseparável do conceito de contraste e é definido como a menor separação entre dois pontos que resulta em um certo nível de contraste entre eles, ou seja, em um certo nível de distingüibilidade.

Ao se observar uma imagem de uma fonte de luz pontual produz-se um campo eletromagnético no plano da imagem cujas flutuações na amplitude pode ser considerada como sendo uma manifestação da resposta do sistema ótico. Apesar de as variações na amplitude do campo não serem diretamente observáveis, a imagem visível da fonte pontual formada no microscópio, conhecida como Função de Propagação do Ponto (PSF - do inglês *Point Spread Function*) de intensidade, que descreve a resposta do sistema no espaço real. As propriedades desta função, tanto no plano da imagem quanto na direção axial são fatores importantes na determinação da resolução do microscópio [4]. Apesar de a PSF de intensidade se estender nas três dimensões espaciais, ao considerarmos a relação entre a resolução e o contraste é útil considerar somente as componentes laterais da distribuição de intensidades. O padrão observado consiste, como mostra a Figura

2.1(a), em um círculo central muito intenso cercado por uma série de anéis de difração. Nenhum sistema baseado em lentes pode eliminar ou reduzir a intensidade presente nos anéis. O disco central que contém 84% da intensidade total é também chamado de disco de Airy, em homenagem ao astrônomo britânico Sir George Airy, que descreveu muitas de suas propriedades.

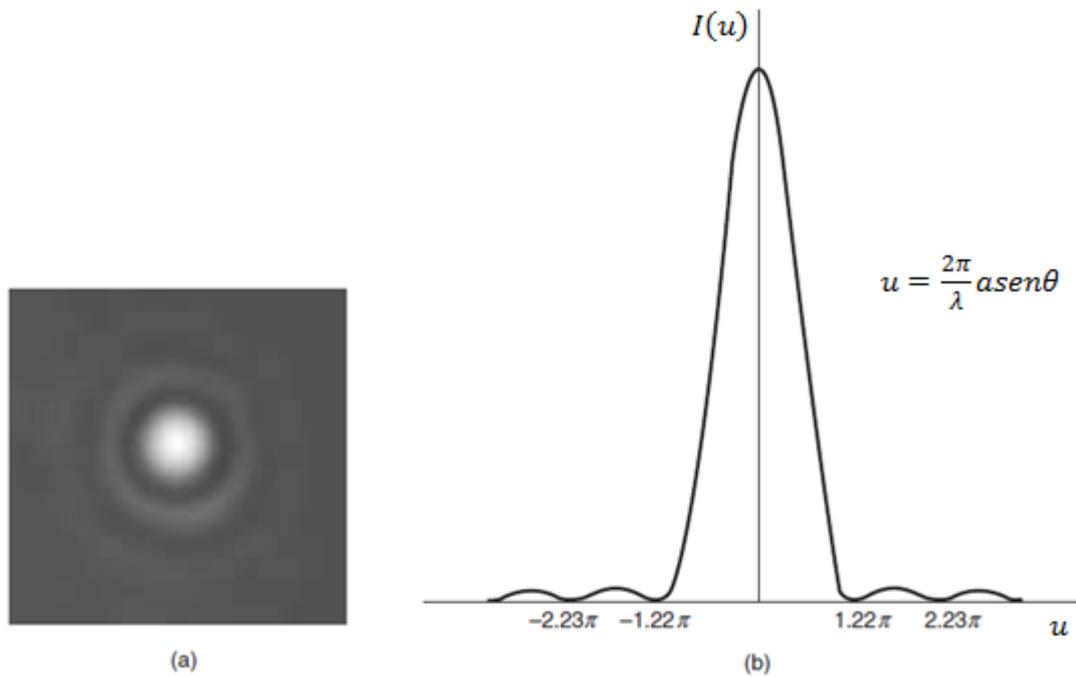


Figura 2.1: Disco de Airy (a). Função PSF de intensidade (b).

Consideremos um disco de diâmetro “ a ” recortado em um anteparo através do qual se faz passar radiação monocromática de comprimento de onda λ no meio em que ocorre o evento. A intensidade projetada em um anteparo paralelo ao primeiro e a uma distância R , grande o suficiente para que possamos considerar o caso limite de difração de Fraunhofer, como apresentada na Figura 2.1(b), é descrita matematicamente pela seguinte função [5]:

$$I(\theta) = I(0)4 \left[\frac{J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda} a \text{sen}\theta\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} a \text{sen}\theta} \right]^2 \quad (2.1)$$

Onde θ é o ângulo formado pelo eixo do disco e pela reta que vai do seu centro ao ponto de observação e J_1 é a função de Bessel de primeira ordem. Como o primeiro mínimo da função ocorre aproximadamente para $u = 1.22\pi$, temos então que:

$$\frac{2\pi}{\lambda} a \operatorname{sen}\theta \approx 1.22\pi \quad (2.2)$$

No caso em que o ângulo θ é pequeno:

$$\frac{q}{R} \approx \frac{0.61\lambda}{a} \quad (2.3)$$

onde q é a distância do centro da imagem até o primeiro mínimo. Se posicionarmos uma lente convergente na abertura do anteparo com distância focal f igual à separação entre os dois anteparos, veremos que o padrão ficará concentrado, mas não mudará essencialmente de forma. Podemos reverter cada raio luminoso para finalmente obter a situação em que analisamos um minúsculo objeto através de um microscópio [6]. Ficaremos então com:

$$q \approx \frac{0.61\lambda_o}{\frac{na}{f}} \approx \frac{0.61\lambda_o}{n \operatorname{sen}\psi} \quad (2.4)$$

Onde n é o índice de refração do meio, λ_o é o comprimento de onda da radiação no vácuo e ψ é o semi-ângulo do cone máximo de luz que pode entrar ou sair das lentes. Podemos definir a Abertura Numérica (NA) da lente por:

$$NA = n \operatorname{sen}\psi \quad (2.5)$$

Para finalmente obter:

$$q \approx \frac{0.61\lambda_o}{NA} \quad (2.6)$$

Esse é, segundo o critério amplamente utilizado de Rayleigh, a resolução de um microscópio quando a iluminação é coerente e a abertura circular. Vemos assim que a resolução de um instrumento nestas condições é limitada por um lado pela

abertura numérica e por outro pelo comprimento de onda utilizado na observação. Quanto menor o comprimento de onda utilizado melhor será a resolução do aparelho. É por isso que microscópios eletrônicos têm resoluções maiores do que microscópios óticos. É preciso notar que quando se diminui o comprimento de onda podem surgir problemas de outra natureza. Já com relação ao primeiro fator limitante, atualmente, as objetivas com maiores valores de abertura numérica disponíveis no mercado são de 0,95 e 1,4 para amostras imersas no ar e em óleo, respectivamente.

3 SNOM E MICROSCOPIA RAMAN CONFOCAL

Neste capítulo apresentarei uma discussão teórica detalhada das duas principais técnicas empregadas neste trabalho (SNOM e Microscopia Raman Confocal) bem como uma descrição dos equipamentos. Uma maior ênfase será dada à microscopia de campo próximo por ter sido a técnica efetivamente mais utilizada.

3.1 *Microscopia Confocal*

O primeiro microscópio confocal de varredura foi inventado em 1955 e patenteado em 1957 por Marvin Minsky. Ele estava obcecado com a resolução do mistério da anatomia do sistema nervoso humano que auxilia na realização de um conjunto extraordinariamente complexo de funções cognitivas. Apesar de naquele tempo o formato dos nervos em geral ser conhecido, pouco se sabia sobre a forma como eles se conectavam. Para obter um diagrama das conexões é preciso tornar visíveis todas as células de uma região tridimensional. Mas o tecido do sistema nervoso central é solidamente empacotado com partes interligadas de células. Conseqüentemente, mesmo que se obtenha sucesso ao tingir todos eles, a visualização continuaria impraticável. Isso não é meramente um problema de opacidade, porque, ao iluminar com intensidade alta o suficiente, alguma luz poderá ser captada pelas lentes do microscópio.

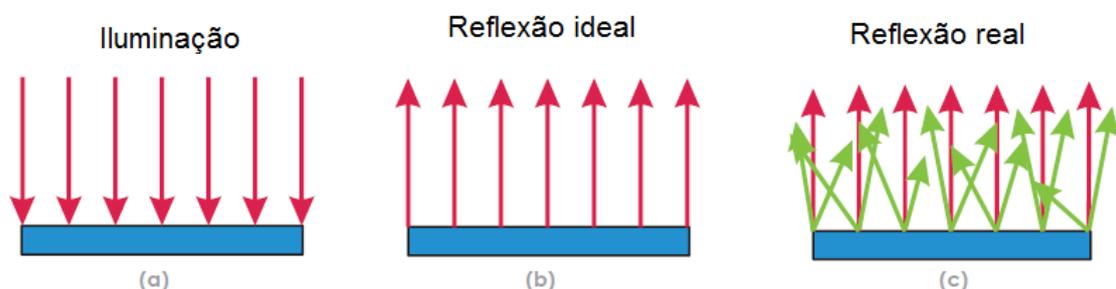


Figura 3.1: Iluminação por uma fonte no infinito (a). Reflexão Ideal (b). Reflexão real (c).

O problema grave é o espalhamento (cf. Figura 3.1). Quando se iluminava o material todo de uma vez, nada mais do que uma mancha sem sentido era vista, pois cada

ponto da imagem formada pelo microscópio era distorcido por uma porção de raios luminosos espalhados por outros pontos. Em outras palavras: a razão entre o sinal e o ruído era muito baixa.

Minsky supôs que o problema da luz espalhada poderia ser evitado impedindo-a de entrar nas objetivas do microscópio. Para ele um microscópio ideal deveria examinar um ponto da amostra de cada vez e medir a quantidade de luz espalhada ou absorvida por aquele ponto em particular. Isso pode ser feito facilmente posicionando-se um orifício em frente da fonte de luz. Neste caso o a imagem do pequeno orifício é focada em uma pequena região da amostra pelas objetivas, definindo desta forma o plano do objeto (plano do qual selecionaremos a informação). Isto reduz a quantidade de luz na amostra em ordens de magnitude, sem reduzir o brilho focal. Contudo, alguns raios de luz espalhada, provenientes de pontos fora de foco da amostra, ainda comprometerão a qualidade da imagem, mas podemos eliminá-los colocando um segundo orifício entre a objetiva e o plano da imagem, como mostra a Figura 3.2 [5].

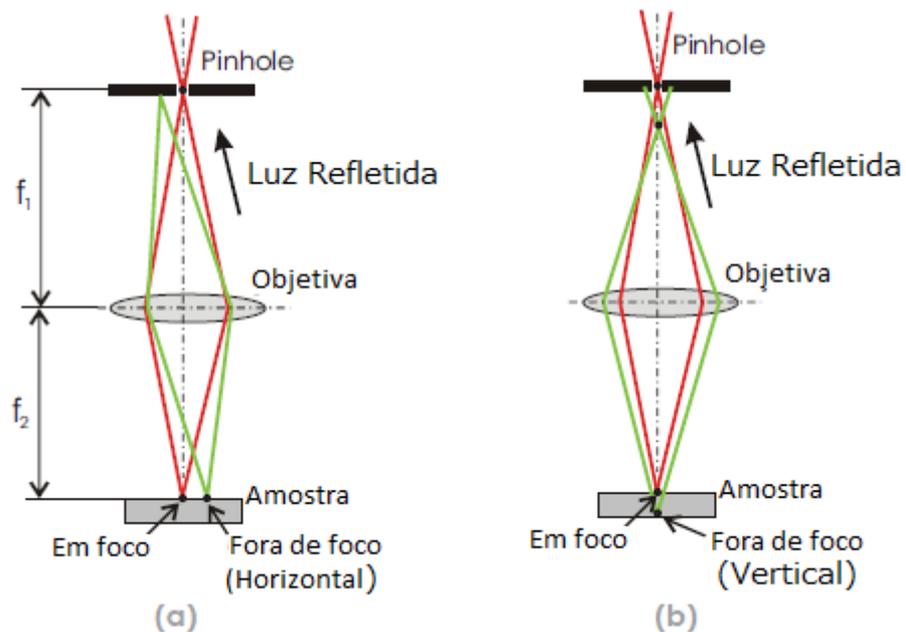


Figura 3.2: Seleção horizontal (a) e vertical (b) da radiação detectada por um microscópio confocal.

A grande desvantagem em se observar um ponto da amostra de cada vez é que se faz necessário a realização de uma varredura sobre toda a região. Na época

da invenção da técnica esta limitação era ainda maior devido à baixa capacidade dos computadores o que não permitia a implementação de um sistema de controle da varredura eficiente, além de não possuir memórias grandes o suficientes para a armazenagem das imagens.

A aplicação do princípio confocal na microscopia Raman não é simples. De fato as primeiras tentativas experimentais na década de 1970 [6] não foram capazes de obter um seccionamento ótico com uma resolução axial micrométrica devido à inerente fraqueza do espalhamento Raman e à falta de sensibilidade dos fotodetectores existentes até então. Outra limitação, particularmente severa nos sistemas em questão, tem sua origem na radiação de alta intensidade do laser que é refletida elasticamente, mas hoje este problema tem sido superado graças ao surgimento de filtros *Notch* (eliminam grande parte das linhas Rayleigh) e *Edge* (elimina grande parte das linhas anti-Stokes e Rayleigh) de alta eficiência.

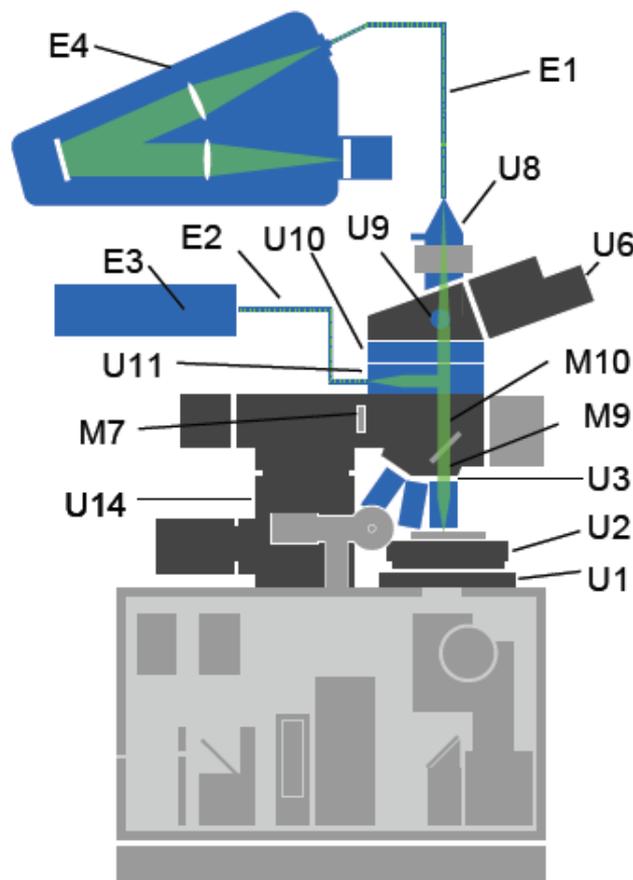


Figura 3.3: Esquema do equipamento alpha300 da Witec na configuração de Microscopia Raman.

A maior parte das características do sistema Raman confocal utilizado neste trabalho (sistema alpha300 da Witec) pode ser descrita a partir do diagrama presente na Figura 3.3. Em primeiro lugar a excitação de um laser gaussiano (E1) é filtrada pelo primeiro orifício que corresponde à abertura de entrada da fibra ótica (SMF). Este primeiro processo previne o aparecimento de anéis de difração e de alguns pequenos spots secundários e resulta em uma fonte pontual limpa que pode ser projetada em alguma região da amostra. A radiação espalhada é então coletada por uma objetiva de grande abertura numérica e focalizada no segundo *orifício* que corresponde à abertura de entrada da segunda fibra ótica (MMF) que direciona o feixe para um espectrômetro (E4) equipado com uma câmara CCD. A fibra ótica conduz a radiação espalhada ao espectrômetro (MMF).

3.1.1 Microscopia Raman

Em princípio podemos utilizar, por exemplo, a espectroscopia no infravermelho para a obtenção de imagens da mesma forma que a espectroscopia Raman, mas a última apresenta um limite de difração da ordem de dez vezes menor que o da primeira, o que garante uma resolução bem maior, especialmente quando utilizamos uma fonte de excitação na região do visível.

Para um bom entendimento da microscopia Raman e da sua diferença em relação às técnicas mais habituais que utilizam este mesmo efeito, precisamos levar em conta, dentre outros fatores a captura da radiação espalhada.

Na espectroscopia tradicional a luz espalhada é coletada ao longo de uma direção perpendicular à excitação. Entretanto, em geral na microscopia Raman utiliza-se a geometria do tipo retroespalhamento, que corresponde à captura da luz espalhada na mesma direção da excitação, mas em sentido oposto. Se os efeitos de difração forem considerados pequenos, a radiação espalhada pelo efeito Raman pode ser tratada com o uso das leis convencionais da óptica, devido a sua natureza incoerente.

Consideremos uma fatia muito fina de uma amostra homogênea e isotrópica que se encontre aproximadamente no plano da objetiva e cuja superfície s_0 é definida pela área iluminada pelo laser focalizado. Assumindo um perfil radial para a

excitação do laser, essa fatia de material pode ser considerada uma fonte de radiação Raman emitindo uniformemente em todas as direções. O fluxo infinitesimal de radiação Raman capturado pela objetiva em um ângulo θ e elemento de ângulo sólido $d\Omega$ pode ser expresso por (cf. Anexo I):

$$d^3F = L_R d^2\xi / n^2 \quad (3.1)$$

onde $d\xi$ é o elemento de étendue (cf. Anexo I) e L_R é a luminância Raman:

$$L_R = \frac{d\sigma}{d\Omega} \rho I_o dz \quad (3.2)$$

Onde $d\sigma/d\Omega$ é a seção transversal Raman diferencial para uma banda em uma dada excitação, ρ é o número de moléculas por unidade de volume, I_o é a irradiância do laser na amostra e dz é a espessura da fatia. Integrando, ficaremos com:

$$dF = \frac{L_R}{n^2} 2\pi n^2 \int_0^{s_o} ds \int_0^{\theta_o} \text{sen}\theta \cos\theta d\theta \quad (3.3)$$

$$dF = L_R \pi s_o \text{sen}^2 \theta_o \quad (3.4)$$

Vemos assim que, para um mesmo meio, o fluxo de radiação entrando no instrumento é proporcional ao quadrado da abertura numérica da objetiva ($NA = n \text{sen}\theta_o$). Conseqüentemente, um ganho significativo na coleção da luz será obtido pelo uso de objetivas com alta abertura numérica.

Em um sistema ótico dissipativo a expressão para a conservação do étendue e, conseqüentemente, a expressão para o fluxo de radiação passando por um diafragma, de uma fatia da amostra localizada na região de máxima transmissão através do diafragma confocal, será:

$$dF' = \frac{\zeta L_R'}{n^2} \xi' \quad (3.5)$$

Onde ζ corresponde à taxa de transmissão do sistema ótico anterior ao diafragma, $L_R' = L_R/n^2$ e $\xi' = n^2 \pi s_o' \text{sen}^2 \theta_o'$. Aqui a s_o' e θ_o' representam a

superfície da fatia de imagem e o meio ângulo subtendido pelos raios marginais que passam pelo diafragma, respectivamente.

$$dF' = \frac{d\sigma}{d\Omega} \rho I_o s_o dz \frac{\zeta \pi s_o'}{n^2 s_o} \text{sen}^2 \theta_o' \quad (3.6)$$

Introduzindo a potência na amostra P_s e o fator de aumento do sistema γ_o e considerando que o ângulo θ_o' seja sempre pequeno:

$$dF' = P_s \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{\zeta \pi}{n^2} \gamma_o^2 \left(\frac{\phi_c}{2l} \right)^2 \quad (3.7)$$

Onde ϕ_c e l são o diâmetro do diafragma e a distância entre o mesmo e o plano de imagem do sistema óptico anterior a ele, respectivamente.

Vemos assim que o fluxo de radiação é composto de duas partes: a primeira que depende somente da amostra (composta pelos dois primeiros fatores na equação (3.7)) e a segunda que depende da instrumentação utilizada.

Quando a fatia da amostra não se encontra no plano do objeto, uma parte menor da radiação atravessará o diafragma confocal e somente ela poderá chegar ao detector. Caso a fatia da amostra e sua imagem se encontrem a uma distância $\pm\Delta$ e Δ' do plano do objeto e do plano da imagem, respectivamente, teremos que:

$$dF' = P_s \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{\zeta \pi}{n^2} \gamma_\Delta^2 \left(\frac{\phi_c}{2(l \pm \Delta')} \right)^2 T_F \quad (3.8)$$

Onde T_F é a função de transferência através do diafragma confocal:

$$T_F = \frac{\int_0^{R_D} E(R) ds}{\int_0^{R_L} E(R) ds} \quad (3.9)$$

Aqui $E(R)$ é a distribuição de iluminação no plano da imagem e R_L e R_D são os semi-diâmetros da região iluminada no plano da imagem e do diafragma confocal.

Pode-se demonstrar que o poder de resolução axial é diretamente proporcional à função de transferência [7]. Se $R_D \geq R_L$ então toda a radiação Raman atravessará a pupila ($T_F = 1$) e o poder de resolução axial não será bom o suficiente

para que possamos distinguir de onde vem a radiação detectada. Por outro lado, se $R_D < R_L$ e a distribuição de iluminação no plano da imagem for do tipo gaussiana (este é provavelmente o melhor modelo para descrever uma situação real):

$$E(R) = E_{max} \exp \left[-k \left(\frac{R}{R_L} \right)^2 \right] \quad (3.10)$$

Onde k determina a largura da curva. Teremos que:

$$T_F = \frac{\int_0^{R_D} E_{max} \exp \left[-k \left(\frac{R}{R_L} \right)^2 \right] 2\pi R dR}{\int_0^{R_L} E_{max} \exp \left[-k \left(\frac{R}{R_L} \right)^2 \right] 2\pi R dR} \quad (3.11)$$

$$T_F = \frac{1 - \exp \left[-k \left(\frac{R_D}{R_L} \right)^2 \right]}{1 - \exp[-k]} \quad (3.12)$$

Sendo assim, para uma dada objetiva, o poder de resolução axial decrescerá rapidamente na medida em que a abertura do diafragma confocal aumentar.

Observa-se a existência de uma considerável dependência espacial do espectro Raman coletado em materiais com domínios ferroelásticos. Aproveitando-se desta propriedade, podemos gerar imagens da seguinte maneira:

1- Escolhe-se uma região interessante da amostra (uma região onde existam paredes de domínios paralelos e perpendiculares, por exemplo).

2- Faz-se um mapeamento do espectro Raman e/ou de fotoluminescência nesta região com uma densidade apreciável de linhas por imagem e de pontos por linha.

3- Tendo em mão esses dados deve-se procurar qual a região do espectro que mais varia quando a propriedade em questão varia (no nosso caso a região com domínios e transição de domínio) e qual parâmetro mais varia (área sob o espectro, centro de massa da região sob espectro etc...).

4- Com o auxílio do Software gera-se, enfim, uma imagem que associa a cada pequena área um tom de cor tão mais claro quanto maior for o parâmetro escolhido na dada região da amostra.

3.2 *Microscopia de Campo Próximo*

A física das ondas eletromagnéticas evanescentes, que é um conceito central usado na ótica de campo próximo era uma área pouco desenvolvida até meados da década de 1960. A análise do efeito de película em superfícies metálicas em 1907 [8] foi, provavelmente, o primeiro reconhecimento da existência destas ondas.

A idéia original da utilização de radiação evanescente (em campo próximo) a fim de superar o limite de difração foi proposta pela primeira vez pelo cientista irlandês Edward Hutchinson Synge em seu mais célebre artigo de 1928 [9]. Nesse artigo ele escreve: “A idéia do método é extremamente simples e me foi sugerido por um distinto físico que seria vantajoso trazê-la ao conhecimento público, mesmo que eu tenha sido incapaz de desenvolvê-la para além do abstrato.”

Em uma carta endereçada a Einstein em abril de 1928, Synge descreveu um método microscópico em que a fonte de luz utilizada seria o campo espalhado por uma minúscula partícula. Ele escreve: “Se uma pequena partícula coloidal, e.g. de ouro, for depositada em cima de uma lâmina de quartzo acima de um condensador de Zeiss com abertura numérica de 1.05, então, todos os raios de luz provenientes do condensador que atingirem a superfície da lâmina sofrerão reflexão total, exceto aqueles que atingirem a superfície na base da partícula. Estes serão espalhados em todas as direções e se uma objetiva de um microscópio for disposta sobre a lâmina, uma parte dos raios assim espalhados serão focalizados.” Propôs também que se colocasse células vivas em uma outra lâmina entre a partícula de ouro e a objetiva (com as células voltadas para baixo) e se efetuasse a varredura da amostra sobre a partícula irradiadora (cf. Figura 3.4).

Em maio do mesmo ano, Einstein responde com uma pequena carta escrita em alemão dizendo que acredita que a idéia fundamental esteja correta, mas considera que a laboriosa implementação do aparato seja essencialmente inútil. Diz acreditar que a grande aproximação da amostra da lâmina inferior proporcionará um

vazamento considerável de luz. Como alternativa, propõe que a radiação penetre através de um minúsculo furo em uma placa metálica para iluminar a amostra.

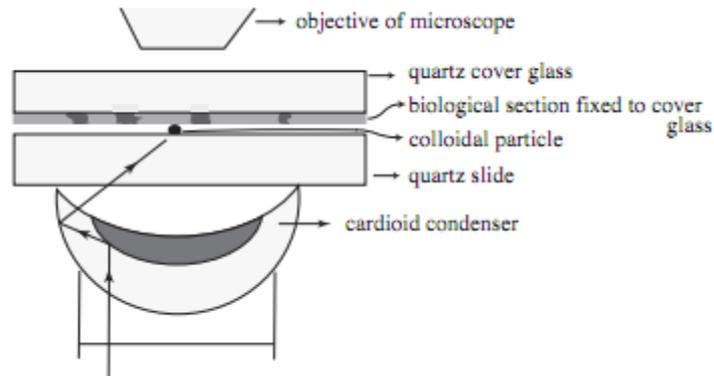


Figura 3.4: Esquema da proposta de Syngge.

Apenas cinco dias depois, Syngge responde a carta de Einstein dizendo: “Esta era a minha idéia original: de ter um pequeno buraco em uma placa opaca, como você sugeriu, e foi nesta forma que eu apresentei a muitas pessoas.” Nesta mesma carta Syngge sugere o que depois viria a se tornar o método mais utilizado na fabricação de sondas utilizadas em microscopia de campo próximo.

A última carta de Einstein, ainda em maio de 1928, não se relaciona às novas idéias de Syngge, mas à original. Diz não acreditar na possibilidade de uma realização, o que o faz negar o pedido que Syngge lhe havia feito de propor este problema a um experimental da faculdade de Berlim. Diz que, mesmo assim, considera que seria útil que ele publicasse a sua idéia apontando as dificuldades técnicas associadas a uma possível implementação [10]. Apesar da descrença de Einstein, a idéia original de Syngge está hoje bem estabelecida e experimentalmente verificada [11].

Os primeiros esforços em realizar microscopia de campo próximo com frequências óticas foram feitos no início da década de 1980 sem o conhecimento das propostas de Syngge mais de 50 anos antes. Em dezembro de 1982, D.W. Pohl trabalhando em um laboratório de pesquisa do IBM submete uma patente intitulada “Microscópio de Varredura em Campo Próximo”. O aparelho patenteado era um microscópio com uma sonda de abertura que ficava a uma distância pequena

(inferior comprimento de onda utilizado) da amostra e que tinha características muito similares às concebidas por Syngge. Um artigo contendo os seus resultados só veio à público em 1984 [12]. Nessa publicação foi feita uma interessante analogia com um estetoscópio acústico utilizado por um médico: “O familiar estetoscópio médico, por exemplo, permite a localização da posição do coração com um erro menor do que 10 cm movendo-se o estetoscópio sobre o peito do paciente e ouvindo ao som de sua batida. Assumindo um som com uma frequência de 30-100 Hz, correspondendo a um comprimento de onda de quase 100 m, o estetoscópio fornece um poder de resolução de $\lambda/1000!$ ”

3.2.1 Os diferentes modos de operação

As técnicas atualmente utilizadas que possibilitam a quebra do limite de difração em campo próximo são bastante diversificadas. A primeira grande classificação usualmente feita baseia-se na sonda utilizada. Distigui-se entre microscopia (ou espectroscopia) de campo próximo com pontas abertas ou não abertas.

No primeiro caso, uma ponta com superfície metálica, com formato normalmente cônico ou piramidal, e uma abertura que fica na escala dos nanômetros é colocada na região de campo próximo da amostra a ser estudada. Esta classe apresenta é ainda subdivida em pelo menos cinco modos de operação (ver Figura 3.5):

a. Iluminação: corresponde a primeira idéia de Syngge, em que a ponta é utilizada como fonte com dimensões inferiores ao comprimento de onda da radiação utilizada, enquanto a detecção é realizada por transmissão em campo distante.

b. Coleção: a iluminação da amostra não é local, normalmente realizada focalizando-se um laser, na superfície da amostra, enquanto a ponta é utilizada na detecção, da radiação em campo próximo. Neste caso, fonte e ponta estão em lados opostos da amostra.

c. Iluminação-Coleção: tanto a iluminação quanto a coleção são realizadas por meio da ponta em campo próximo.

d. Iluminação-reflexão: que a ponta é utilizada como fonte com dimensões inferiores ao comprimento de onda da radiação utilizada, enquanto a detecção é realizada por reflexão em campo distante.

e. Reflexão-Coleção: a iluminação da amostra não é local, normalmente realizada focalizando-se um laser, na superfície da amostra, enquanto a ponta é utilizada na detecção, da radiação em campo próximo. Neste caso, fonte e ponta estão do mesmo lado da amostra.

Com relação aos modos que utilizam iluminação local, uma das principais dificuldades tem sido a obtenção de fontes com potências de saída grandes o suficiente. Uma outra dificuldade tem sido manter a ponta o mais próximo possível da superfície estudada.

Dentre as duas classificações iniciais, o modo com pontas abertas é o mais popular, devido ao fato de que o modo sem abertura é ainda mais difícil de configurar e operar e também não tem o seu mecanismo físico totalmente entendido.

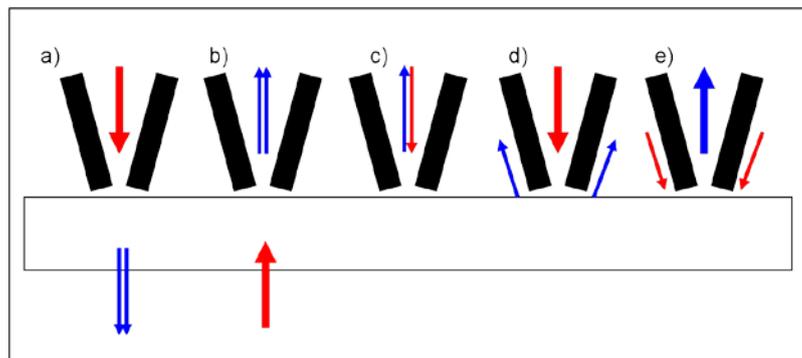


Figura 3.5: Possíveis configurações de SNOM de abertura.

Por outro lado, nos modos sem abertura, tanto a fonte primária quanto o sistema de coleção estão fora da região de campo próximo. A idéia básica consiste em levar uma ponta espalhadora até a região de campo próximo para que seja iluminada por ondas evanescentes presentes naquela região. Estas ondas são então espalhadas pela ponta e podem ser detectadas longe da superfície da amostra.

3.2.2 Formação da Imagem de Campo Próximo

Suponhamos que $E(\mathbf{r})$ seja um campo monocromático de frequência ω que se propaga na região $z > 0$ e gerado por uma fonte situada na região $z < 0$. Para

$z > 0$, o campo \mathbf{E} satisfaz a seguinte equação de propagação (a dependência temporal: $\exp(-i\omega t)$ é subentendida):

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_o^2 \mathbf{E} = 0 \quad (3.13)$$

Onde $k_o^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$.

O campo deve ter uma energia finita para qualquer $z > 0$:

$$\int |E(\mathbf{r}_{\parallel}, z)|^2 d\mathbf{r}_{\parallel} < \infty \quad (3.14)$$

Onde $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$. Além disso, E deve satisfazer a forma vetorial da condição de radiação de Sommerfeld no espaço $z \geq 0$, para assegurar a unicidade da solução e que ela seja uma onda que se propague para o infinito (estamos lidando com uma fonte e não com um sorvedouro) [13,14]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \nabla \times \mathbf{E} - ik_o r \times \mathbf{E} = 0 \quad (3.15)$$

Com estas duas condições, podemos assumir que o campo \mathbf{E} possui uma transformada de Fourier em todo plano $z = cte$ [15,16]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \int \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) d\mathbf{k}_{\parallel} \quad (3.16)$$

Onde $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$. Combinando as equações (3.13) e (3.16) ficamos com:

$$\frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial z^2} + \gamma^2 \tilde{\mathbf{E}} = 0 \quad (3.17)$$

Com $\gamma^2 = k_o^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2$. A única solução, compatível com a condição de Sommerfeld, para esta equação diferencial é:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = \mathbf{e}(\mathbf{k}_{\parallel}) \exp(i\gamma z) \quad (3.18)$$

Com $\gamma = (k_o^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2)^{\frac{1}{2}}$, $Re(\gamma) > 0$ e $Im(\gamma) > 0$. Ficamos finalmente com:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int \mathbf{e}(\mathbf{k}_{\parallel}) \exp(i\gamma z) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) d\mathbf{k}_{\parallel} \quad (3.19)$$

Na expressão 3.19, o campo é representado por uma superposição de ondas planas, cada uma com uma amplitude $\mathbf{e}(\mathbf{k}_{\parallel})$. Para frequências espaciais baixas, correspondendo a uma lenta variação lateral do campo no plano $z = z_0$, $|\mathbf{k}_{\parallel}| \leq k_0$ e γ é real. Logo, a exponencial $\exp(i\gamma z)$ é apenas um fator de fase. As ondas planas correspondentes são homogêneas e propagam-se para longe da superfície, na direção definida pelo vetor \mathbf{k} . Para altas frequências espaciais (variação lateral do campo considerável em espaços menores do que um comprimento de onda) $|\mathbf{k}_{\parallel}| \geq k_0$. Neste caso, γ é puramente imaginário, a exponencial $\exp(i\gamma z)$ se torna um fator atenuação e as ondas planas correspondentes são evanescentes e não podem ser captadas por um microscópio ótico clássico. Para frequências espaciais muito altas ($|\mathbf{k}_{\parallel}| \gg k_0$), podemos fazer a aproximação $\gamma \approx i\mathbf{k}_{\parallel}$ e o fator de atenuação será aproximadamente $\exp(-|\mathbf{k}_{\parallel}|z_0)$. Neste caso, para uma dada frequência espacial \mathbf{k}_{\parallel} , podemos definir o comprimento de decaimento $1/\mathbf{k}_{\parallel}$ da onda evanescente associada. Isso sugere uma definição da região de campo próximo como sendo aquela em que as ondas evanescentes contribuem significativamente para o campo total. Em geral, para a obtenção de uma resolução q , a distância entre a ponta e a superfície deve ser menor do que $q/2\pi$, o que define a região de campo próximo.

A função das ondas evanescentes na microscopia de campo próximo é mais facilmente entendida se considerarmos o modo de coleção. Neste caso, a luz espalhada pela amostra, seja por sua topografia ou por traços óticos, contém informação de dimensões espaciais menores do que o comprimento de onda utilizado por via das ondas evanescentes. Essas são coletadas pela ponta de uma fibra ótica. Neste processo de acoplamento as ondas evanescentes são convertidas em ondas que se propagam no interior da fibra e, por isso, podem ser detectadas em campo distante.

Já nos casos em que a iluminação é feita em campo próximo, a ruptura do limite de difração existe devido à alta localização da radiação excitante. Como o diâmetro da abertura utilizada é menor do que o comprimento de onda da radiação excitante, iluminamos a amostra em grande parte com ondas evanescentes. Quando

essa onda evanescente interage com a amostra, seja topograficamente ou ópticamente, ela é espalhada e em parte convertida em ondas homogêneas que podem finalmente ser detectadas em campo distante.

Um grande problema na área de microscopia de campo próximo é o entendimento dos mecanismos envolvidos na formação de uma imagem. É uma constatação inegável a existência de um sinal detectado que depende da posição da ponta em relação à amostra (o contraste existe). Por um lado temos a amostra com suas características topográficas e ópticas (espectro Raman, luminescência etc.) e, por outro, um campo incidente na amostra caracterizado pela sua coerência espacial e temporal, por sua polarização e potência, além das características de um sistema responsável por sua captação. O contraste é sensível a todos estes parâmetros, portanto é crucial o entendimento dos mesmos.

3.2.2.1 Radiação de um dipolo oscilante

Verifica-se experimentalmente que o campo elétrico em campo próximo gerado por uma partícula nanométrica assemelha-se bastante ao de um dipolo oscilante. Sendo assim, alguns efeitos importantes podem ser entendidos através da compreensão da radiação emitida por um dipolo.

A radiação eletromagnética é uma oscilação, em fase, dos campos elétricos e magnéticos. As oscilações dos campos magnéticos e elétricos são perpendiculares entre si e podem ser entendidos como a propagação de uma onda transversal, onde as oscilações são perpendiculares à direção do movimento da onda. Essa radiação pode ser gerada pelo movimento oscilatório de cargas pontuais, dipolos elétricos, corpos carregados etc.

Se utilizarmos a definição eletrostática de dipolo elétrico [17]:

$$\mathbf{p} = \int \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') dV \quad (3.20)$$

Onde $\rho(\mathbf{r}')$ é a densidade de carga. Teremos que a componente elétrica da radiação emitida por um dipolo será:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\} \quad (3.21)$$

Se a fonte tiver dimensão $d \ll \lambda$ então teremos três regiões espaciais de interesse das quais a região de campo próximo é aquela em que $d \ll r \ll \lambda$. Nesta região, a expressão para o campo elétrica é governada em sua maioria pelo termo que depende do inverso do cubo do raio:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \frac{1}{r^3} \quad (3.22)$$

Que é justamente a expressão para um dipolo estático! Isso sugere uma definição, alternativa para a região de campo próxima: a região onde a contribuição eletrostática é a mais importante.

Uma consequência importante do fato de o limite eletrostático ser bom o suficiente para a descrição de campo próximo é que os conceitos de índice óptico e de fator de reflexão perdem o seu significado. De fato, essas quantidades são úteis para descrever a velocidade de fase e a atenuação de uma onda. Obviamente, estes conceitos não são relevantes quando estamos lidando com distâncias inferiores ao comprimento de onda da radiação. O índice óptico também é importante quando estamos lidando com reflexão, pois ele aparece explicitamente na expressão dos fatores de Fresnel, mas o conceito de fator de reflexão também é sem sentido. Na verdade, uma pequena partícula com dimensões menores do que o comprimento de onda não reflete, mas espalha a luz. Quando lidamos com superfícies maiores, cada elemento de superfície espalha um pouco de luz e a interferência entre todos estes elementos forma a luz refletida o que é impossível na ausência de um número de elementos suficientemente grande. Esse fato nos leva a uma série de resultados não intuitivos, como por exemplo, o fato de o módulo do campo elétrico um pouco acima da superfície de uma nanopartícula cúbica e metálica, devido à incidência perpendicular de uma radiação, poder ser menor do que a mesma quantidade em uma nanopartícula com formato idêntico, mas feita de um material transparente [16].

3.2.2.2 Formação da imagem em SNOM de abertura

Nesta seção nos deteremos sobre o problema da formação da imagem em uma configuração de SNOM de abertura no modo de iluminação. A influência das características topográficas e ópticas da amostra na formação da imagem ainda é, em grande parte, um mistério a ser desvendado, mas um grande progresso foi realizado nos últimos anos, por meio do estudo analítico, numérico e experimental da técnica em questão.

No modo de iluminação a radiação excitante, no nosso caso, proveniente de um laser é levada até a ponta da sonda em parte através de uma fibra ótica. Depois da interação com amostra, é coletada por outra fibra ótica e levada à fotomultiplicadora por ela.

Em um guia de onda oco (uma descrição mais completa dos guias de foi deixada para o próximo capítulo) um campo eletromagnético geral com dependência $e^{-i\omega t}$ que se propaga na direção do eixo z pode ser expandido em termos dos modos normais:

(3.23)

$$\mathbf{E}_\lambda^{(+)}(x, y, z) = [\mathbf{E}_\lambda(x, y) + \mathbf{E}_{\lambda z}(x, y)]e^{ik_\lambda z}$$

$$\mathbf{E}_\lambda^{(-)}(x, y, z) = [\mathbf{E}_\lambda(x, y) - \mathbf{E}_{\lambda z}(x, y)]e^{-ik_\lambda z} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{H}_\lambda^{(+)}(x, y, z) = [\mathbf{H}_\lambda(x, y) + \mathbf{H}_{\lambda z}(x, y)]e^{ik_\lambda z} \quad (3.25)$$

$$\mathbf{H}_\lambda^{(-)}(x, y, z) = [-\mathbf{H}_\lambda(x, y) + \mathbf{H}_{\lambda z}(x, y)]e^{-ik_\lambda z} \quad (3.26)$$

Em que \mathbf{H}_λ e \mathbf{E}_λ são os campo transversos, determinados a partir dos campos longitudinais ψ por:

ONDAS TM

$$\mathbf{E}_\lambda = \pm \frac{ik}{\gamma_\lambda^2} \nabla_t \psi \quad (3.27)$$

ONDAS TE

$$\mathbf{H}_\lambda = \pm \frac{ik}{\gamma_\lambda^2} \nabla_t \psi$$

Onde ψe^{ikz} é $E_z(H_z)$ para ondas TM (TE) e $\gamma_\lambda^2 = \mu\epsilon\omega_\lambda^2 - k^2$ e é o λ -ésimo autovalor da equação de onda bidimensional abaixo:

$$(\nabla_t^2 + \gamma_\lambda^2)\psi = 0 \quad (3.29)$$

Sujeita às seguintes condições de contorno, na superfície S:

$$\psi|_S = 0 \text{ ou } \left. \frac{\partial \psi}{\partial n} \right|_S = 0 \quad (3.30)$$

Para ondas TM e TE, respectivamente.

A expansão é dada por:

$$\mathbf{E} = \sum_\lambda (A_\lambda^{(+)} \mathbf{E}_\lambda^{(+)} + A_\lambda^{(-)} \mathbf{E}_\lambda^{(-)}) \quad (3.31)$$

$$\mathbf{H} = \sum_\lambda (A_\lambda^{(+)} \mathbf{H}_\lambda^{(+)} + A_\lambda^{(-)} \mathbf{H}_\lambda^{(-)}) \quad (3.32)$$

Se uma distribuição de corrente, descrita por uma densidade de corrente $\mathbf{j}(\mathbf{r})$, está presente no guia de onda e excita modos $\mathbf{E}_\lambda^{(+)}$, então as amplitudes $A_\lambda^{(+)}$ serão dadas por [17]:

$$A_\lambda^{(\pm)} = -\frac{2\pi Z_\lambda}{c} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_\lambda^{(\mp)} d\mathbf{r} \quad (3.33)$$

Onde a integral é realizada sobre o volume da distribuição de corrente. Esta equação é válida para um guia de onda com seção transversal arbitrária, com paredes perfeitamente condutoras e preenchida com um material homogêneo com constante dielétrica ϵ_p e permeabilidade relativa μ_p . A impedância Z_λ é definida por $Z_\lambda = ck_\lambda/\epsilon_p\omega$ para uma polarização do tipo TM e $Z_\lambda = \epsilon_p\omega/ck_\lambda$ para uma polarização do tipo TE.

Para prosseguir, consideraremos duas situações diferentes. Na primeira configuração uma densidade de corrente $\mathbf{j}_1(\mathbf{r})$ se encontra na região do detector e

produz o campo elétrico \mathbf{E}_1 . Este campo depende da distância $\mathbf{r} - \mathbf{r}_t$ entre a densidade de corrente e a ponta, pois a fonte é posicionada em campo distante de tal forma que o campo no sistema pode ser considerado uniforme. Por questão de simplicidade, assumimos que o detector utilizado no experimento é pontual como é caso de um pequeno detector localizado no plano focal de uma lente. Sendo assim, a densidade de corrente é dada por:

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \quad (3.34)$$

Na segunda configuração a distribuição de corrente $\mathbf{j}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t)$ é posicionada, por exemplo, entre a ponta e a amostra, e produz um campo $\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t)$. Aplicando o teorema da reciprocidade teremos (cf. Apêndice II):

$$\int_{V_1} \mathbf{j}_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{E}_2 dV_1 = \int_{V_2} \mathbf{j}_2 \cdot \mathbf{E}_1 dV_2 \quad (3.35)$$

$$\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_t) = \int_{V_2} \mathbf{j}_2 \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) dV_2 \quad (3.36)$$

Utilizamos a notação $\mathbf{E}_1^{j_1}$ para enfatizar a dependência do campo \mathbf{E}_1 com a escolha da corrente \mathbf{j}_1 analisada, principalmente no que se refere a sua orientação, pois é esta que tem influência determinante no estado de polarização do mesmo.

É possível escrever a densidade de corrente \mathbf{j}_2 como a soma de suas duas parcelas constitutivas, ou seja, da densidade de corrente \mathbf{j}_s correspondente a fonte, localizada dentro do guia de onda e longe da ponta, e a contribuição devido à fonte \mathbf{j} .

No caso de uma amostra mesoscópica, a densidade de corrente \mathbf{j} mais geral presente em um material será dada por:

$$\mathbf{j} = -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t) + \nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t) \quad (3.37)$$

Onde \mathbf{P} e \mathbf{M} são as densidades de polarização e magnetização (dependentes da posição e da frequência) na amostra, respectivamente. No caso particular de

materiais com respostas locais e lineares estas quantidades podem ser relacionadas aos campos elétricos e magnéticos \mathbf{E} e \mathbf{H} através das relações constitutivas:

$$\mathbf{P} = \epsilon_o(\vec{\epsilon}(\mathbf{r}) - 1)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t) \quad (3.38)$$

$$\mathbf{M} = (\vec{\mu} - 1)\mathbf{H} \quad (3.39)$$

Como de costume em ótica, $\vec{\epsilon}(\mathbf{r})$ é o tensor dielétrico generalizado que leva em conta as cargas livres e ligadas. Se consideramos um material linear e não magnético teremos:

$$\mathbf{j} = -i\omega\epsilon_o(\vec{\epsilon}(\mathbf{r}) - 1)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t) \quad (3.40)$$

Ficamos então com:

$$\frac{i}{\omega}\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_t) = \int_{V_2} \mathbf{j}_s \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) dV_2 - \int_{V_2} i\omega\epsilon_o(\vec{\epsilon}(\mathbf{r}) - 1)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t) \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) dV_2$$

É conveniente definir, em analogia não perfeita com a equação (3.33):

$$A_{j_1} = \int_{V_2} \mathbf{j}_2 \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) dV_2 \quad (3.41)$$

$$A_{j_1}^{bg} = \int_{V_s} \mathbf{j}_s \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) dV_2 \quad (3.42)$$

$$A_{j_1}^{sa} = - \int_{V_{sa}} i\omega\epsilon_o(\vec{\epsilon}(\mathbf{r}) - 1)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t) \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) dV_2 \quad (3.42)$$

Então,

$$A_{j_1} = A_{j_1}^{bg} + A_{j_1}^{sa} \quad (3.43)$$

No caso particular da técnica utilizada no presente trabalho, a medida é feita de tal forma que a distância entre a ponta e a amostra é mantida constante, por meio de processo a ser descrito posteriormente, enquanto a posição do detector é mantida fixa em relação ao laboratório. Sendo assim, ambos os termos dependem da topografia da amostra por meio da dependência dos campos na posição relativa

entre o vetor de integração \mathbf{r} e o vetor que marca a posição da ponta \mathbf{r}_t . Além disso, o segundo termo tem influência nas propriedades elétricas locais do material, por meio do tensor $\vec{\epsilon}(\mathbf{r})$. Vemos assim que, para o caso particular de material estudado, a imagem de campo próximo dependerá tanto da topografia da amostra quanto das propriedades elétricas da mesma.

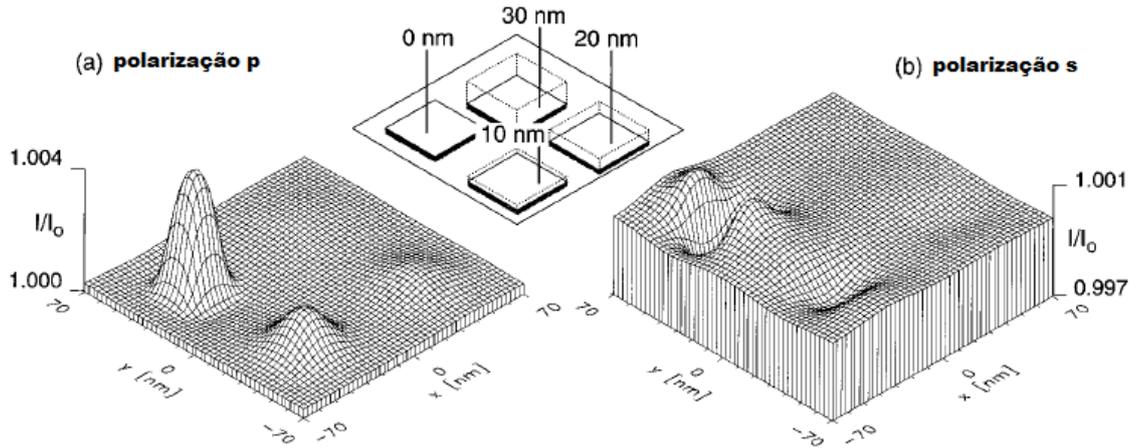


Figura 3.6: Influência da profundidade na qual as fontes de contraste dielétrico estão enterradas em imagens de campo próximo. O sinal foi normalizado em relação ao sinal de uma amostra perfeitamente lisa do mesmo material do substrato [18].

Em óptica não é possível detectar o valor instantâneo da amplitude de um campo, mas sim a média temporal de sua intensidade. Portanto, o sinal detectado corresponde ao fluxo de energia no guia de onda que leva ao detector. Por simplicidade consideremos um sinal com uma única densidade de corrente \mathbf{j}_1 no detector. Em geral, a amplitude de fundo é muito maior do que a amplitude dependente do tensor dielétrico ($|A_{j_1}^{bg}| \gg |A_{j_1}^{sa}|$). Sendo assim:

$$|A_{j_1}|^2 \cong |A_{j_1}^{bg}|^2 + 2\text{Re}[A_{j_1}^{bg*} A_{j_1}^{sa}] \quad (3.44)$$

$$S = |A_{j_1}|^2 \cong |A_{j_1}^{bg}|^2 + 2\epsilon_0 \omega \text{Im}[A_{j_1}^{bg*} \int_{V_{sa}} (\vec{\epsilon}(\mathbf{r}) - 1) E(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t) \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) dV_2] \quad (3.45)$$

A expressão acima obtida para o sinal S leva em consideração todas possíveis interações. Em particular, o campo $E(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t)$ é o campo auto-consistente no interior da amostra e depende da distância entre a amostra e a ponta. É importante salientar que a parte do sinal que não depende somente da topografia assume

estrutura de uma interferência entre os campos $E(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t)$ e $E_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t)$ com peso $(\vec{\epsilon}(\mathbf{r}) - 1)$. A maior consequência deste fato é que tanto a fase quanto a amplitude do campo próximo interferem no processo de contraste da imagem, como foi indicado por algumas referências [16,19,20].

A utilização da técnica de microscopia campo próximo nem sempre é vantajosa. Se o segundo termo no lado direito da expressão obtida para o sinal apresentar variações desprezíveis comparadas ao primeiro termo obteremos uma imagem com informações essencialmente topográficas, nas quais as informações óticas acerca do material não poderão ser facilmente distinguidas de ruídos. Podemos observar, em princípio, dois casos em que isso acontece.

I- Existe uma grande defasagem entre $E(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t)$ e $E_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t)$: neste caso a integral explicitada no segundo termo se aproxima muito de zero devido a forte interferência entre os campos elétricos em questão.

II- $E(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t)$ e $\vec{\epsilon}(\mathbf{r}) \approx cte$ na região investigada da amostra: neste caso, as propriedades óticas contribuem com a adição de um sinal praticamente constante na imagem o que não gera contraste.

Caso um dos dois casos acima citados se verifique, a utilização do SNOM não é aconselhável, pois a imagem traz informações essencialmente topográficas e uma medida utilizando a microscopia de força atômica pura seria mais vantajosa, visto que neste caso podem-se utilizar pontas que possibilitam uma maior resolução lateral devido a uma menor espessura.

A literatura desenvolvida sobre o assunto consiste, em boa parte, de trabalhos nos quais se utilizam simulações computacionais, na maioria dos casos através de métodos numéricos, para estudar a radiação em campo próximo próxima a superfície iluminada por uma em campo distante de um material, ou seja, em modo de coleção. No entanto, é possível demonstrar analiticamente a equivalência entre os modos de coleção e iluminação [16] e concluir que as diferenças algumas vezes observadas experimentalmente são, na verdade, oriundas em diferenças na instrumentação e nas condições de operação. A fim de estudar as diferenças entre as influências da topografia e da heterogeneidade dielétrica de uma amostra no

contraste das imagens de campo próximo, O. J. F. Martin et. al [18] utilizaram um método baseado na técnica do tensor de Green. O estudo foi realizado posicionando paralelepípedos de diferentes constantes dielétricas em diferentes posições de um substrato perfeitamente liso (cf. Figura 3.6).

Dipolo:

Analisemos agora o caso da formação da imagem de um dipolo radiante pontual, possivelmente presente em uma amostra. A um dipolo radiante com momento de dipolo \mathbf{p}' na posição \mathbf{r}' corresponde uma densidade de corrente dada por:

$$\mathbf{j}' = -i\omega\mathbf{p}'\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.46)$$

Substituindo esta densidade de corrente na equação (3.42), obtemos:

$$A_{j_1}^{sa} = - \int_{V_{sa}} i\omega\mathbf{p}'\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) dV_2 \quad (3.47)$$

$$A_{j_1}^{sa} = -i\omega\mathbf{p}' \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_t) \quad (3.48)$$

A expressão para o sinal continua se constituindo de dois termos, um dependente somente da topografia e um outro que depende, também, das propriedades óticas do dipolo em si:

$$S = |A_{j_1}|^2 \cong |A_{j_1}^{bg}|^2 + 2\omega\text{Im}[A_{j_1}^{bg*} \mathbf{p}' \cdot \mathbf{E}_1^{j_1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_t)] \quad (3.49)$$

Em particular, a expressão para o sinal do dipolo envolve um produto escalar mostrando a sensibilidade do contraste à orientação de uma molécula, exatamente como se observa experimentalmente [21]. Não podemos esquecer, no entanto, que esta expressão leva em conta para um sinal com uma única densidade de corrente \mathbf{j}_1 no detector. A ref. [21] utilizou uma expressão mais geral na análise se seus resultados:

$$S(x, y, \theta, \varphi) = \Lambda |\mathbf{p}(\mathbf{r} = \mathbf{r}_o, \theta, \varphi) \cdot \mathbf{E}(x, y, z = z_o)|^2 \quad (3.50)$$

Onde $\cos\theta = \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}_z$, $\sin\theta\cos\varphi = \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}_x$ e Λ é o fator que a eficiência de coleção de uma dada objetiva. Este fator é uma constante para objetivas com uma elevada abertura numérica, como é o nosso caso. Sendo assim, a interpretação dos resultados pode ser feita levando em consideração que $S \propto |\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}|^2$. Além disso, o campo elétrico \mathbf{E} emergindo da abertura também é aproximadamente constante. Em um cristal, devemos substituir o dipolo elétrico por um dipolo elétrico induzido:

$$\mathbf{p} = \vec{\alpha}\mathbf{E} \quad (3.51)$$

Onde $\vec{\alpha}$ é o tensor *polarizabilidade elétrica*. Ficaremos com:

$$S \propto |(\vec{\alpha}\mathbf{E}) \cdot \mathbf{E}|^2 \quad (3.52)$$

Como será explicado mais adiante, um material que apresenta domínios ferroelásticos, quando observado no sistema de coordenadas do laboratório, apresenta diferentes propriedades tensoriais em diferentes regiões. Além disso, um estado de orientação é levado em outro pela aplicação de uma operação de simetria \vec{O} exclusiva da fase paraelástica (cf. capítulo seguinte), portanto o sinal em um outro estado de orientação será dado por:

$$S' \propto |[(\vec{O}\vec{\alpha}\vec{O}^T)\mathbf{E}] \cdot \mathbf{E}|^2 \quad (3.53)$$

O tensor Polarizabilidade Elétrica é simétrico de segunda ordem, assim como o tensor de Strain, que caracteriza um determinado estado de orientação em um domínio ferroelástico. Sendo assim, estes dois tensores se transformam da mesma forma, fato este que torna a técnica por nós utilizada altamente habilitada para o estudo dos domínios em questão [22]. Por outro lado, o sinal detectado depende do campo elétrico no local da medida o que garante que além de propriedades relacionadas ao tensor polarizabilidade elétrica, possamos detectar, por exemplo, um campo elétrico estacionário no material.

3.2.3 *Equipamento utilizado*

O equipamento utilizado na obtenção dos resultados experimentais do presente trabalho foi o microscópio multifuncional *alpha300*, capaz realizar medidas

de AFM, SNOM, espectroscopia Raman, microscopia Raman confocal e microscopia confocal, da empresa alemã Witec.

Começamos por analisar o caminho percorrido pela radiação eletromagnética responsável pela medida propriamente dita em microscopia de campo próximo. Nem todas as peças marcadas na Figura 3.7 precisarão ser citadas. Para uma descrição mais detalhada dos componentes do equipamento consulte as referências [23,24]. Em primeiro lugar a excitação de um laser gaussiano (E3) com um comprimento de onda de 532 nm é levado até a unidade de entrada e acoplamento do laser (U11) por meio de uma fibra ótica (E2). Depois de passar por um espelho dicróico o feixe segue para a objetiva (Ampliação: 20x; N.A.: 0.4; Distância de trabalho: 3.9 mm) utilizada para focalizar o feixe de deflexão (utilizado no controle da distância entre a ponta e amostra) e o feixe de excitação na abertura da sonda magneticamente acoplado à unidade inercial. O último permite um posicionamento altamente preciso (nas três dimensões espaciais) e uma grande liberdade de movimento no processo de alinhamento entre o primeiro e o eixo ótico do microscópio. Este processo é um tanto quanto laborioso devido às reduzidas dimensões da abertura. A sonda utilizada consiste de um cantilever de silício com uma ponta oca de dióxido de silício. A largura, comprimento e espessura típicos do cantilever são de 150, 700 e 5 μm , respectivamente. A ponta em formato de pirâmide tipicamente tem uma base de 20 μm , uma altura de 15 μm , e uma abertura inferior a 100 nm.

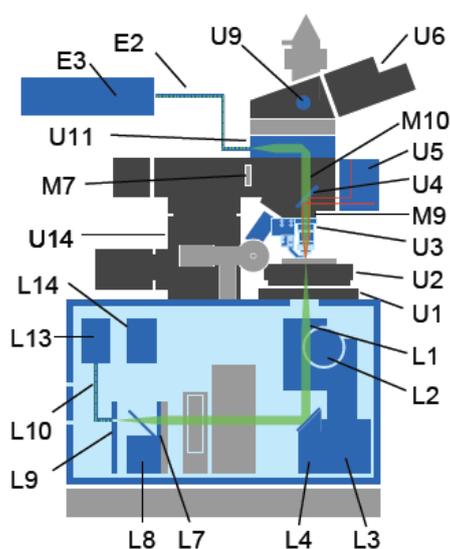


Figura 3.7: Esquema do equipamento Alpha300 na configuração SNOM.

Ao passar através da ponta, a radiação, agora composta em sua maior parte de ondas evanescentes, interage com a amostra e é espalhada. A coleção é realizada em modo de transmissão com o auxílio de uma lente invertida (L1) (Ampliação: 60x; N.A.: 0.8; Distância de trabalho: 0.3 mm) que tem liberdade de movimento nas três dimensões espaciais e, portanto, também precisa ser alinhada ao eixo óptico do equipamento (cf. Figura 3.8). Da lente invertida a radiação contendo informações de uma região da amostra inferior ao limite de difração segue, através de uma fibra ótica para um tubo fotomultiplicador (Hamamatsu H8259).

No modo de operação em contato, nosso microscópio de campo próximo utiliza, como já foi citado, uma ponta piramidal oca e com um furo em seu vértice de dimensões inferiores a 100 nm. Simultaneamente às imagens óticas são adquiridas imagens topográfica utilizando a técnica de microscopia de força atômica.

O microscópio de força atômica (AFM), ou ainda, SFM (Scanning Force Microscope), foi inventado por Binnig, Quate e Gerber [25], após observação que uma ponta muito fina exerce forças sobre a superfície de uma amostra na mesma ordem das forças inter-atômicas, ou seja, o AFM usa interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa da superfície. Em todas as medidas realizadas neste trabalho foi utilizado o modo de contato, no qual a força entre a sonda e amostra é mantida constante.

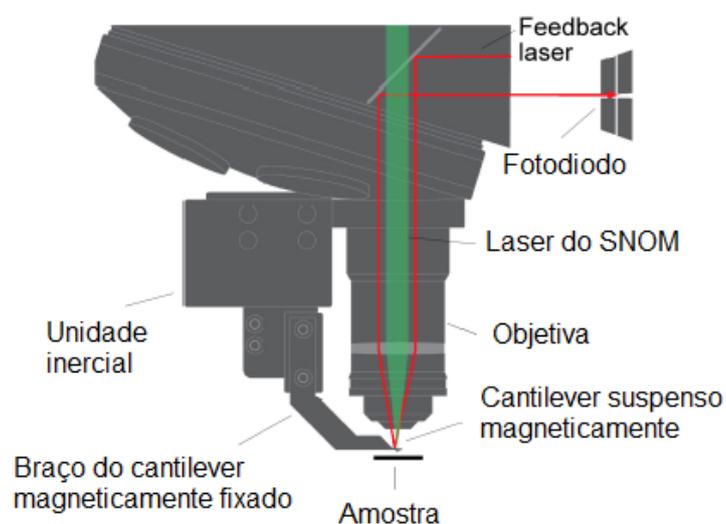


Figura 3.8: Caminho óptico do laser de feedback e do laser utilizado na medida.

Uma das dificuldades a ser superada na realização de medidas de microscopia de força atômica é a manutenção da constância desta força, ou seja, a manutenção da constância da distância entre a ponta e amostra. Atualmente, mais de um método é conhecido no controle deste fator. Um dos mais freqüentes, e aquele adotado pelo fabricante do *alpha300*, é o método ótico da deflexão de um laser.

Nesta técnica, um laser com comprimento de onda e potência diferente do laser utilizado na interação com a amostra é levado pela objetiva até ao cantilever. Quando atinge o cantilever o feixe é refletido e novamente captado pela objetiva, pela qual é guiado até um espelho semi-transparente que por sua vez conduz os raios laser até a um fotodiodo que detecta a posição do laser (cf. Figura 3.9). Esta posição é marcada com um círculo vermelho em uma imagem, que retrata os quatro quadrantes do detector, mostrada pelo software utilizado.

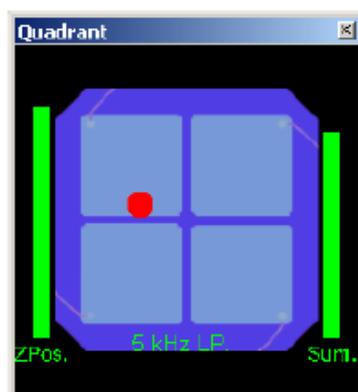


Figura 3.9: Quadrante no qual a posição do laser de feedback é representado pelo círculo vermelho.

Quando a ponta encontra algum relevo na superfície da amostra a força entre a superfície e a ponta sofre uma alteração, levando a uma deflexão no cantilever e, conseqüentemente, a uma alteração na posição do laser refletido no quadrante do fotodiodo. Uma diferença de potencial, função da posição do laser nos quadrantes, é gerada entre o centro do fotodiodo e esta mesma posição. O ajuste da força entre a ponta e a amostra é obtido por meio do controle desta diferença de potencial por um controlador eletrônico PI (proporcional e integral).

4 GUIAS DE ONDA

Ao propagar-se de um meio "a" para um meio "b", um raio luminoso sofre o efeito da refração. Podemos prever qual o ângulo (θ_b) que o raio emergente formará com um vetor normal ao ponto de incidência caso conheçamos o ângulo (θ_a) que o raio incidente formava com o mesmo vetor e os índices de refração de ambos os meios. Esta previsão se dará através da aplicação da lei de Snell:

$$n_a \text{sen} \theta_a = n_b \text{sen} \theta_b \quad (4.1)$$

onde n_a e n_b são os índices de refração dos meios "a" e "b", respectivamente.

Se aumentarmos o ângulo de incidência, a partir do zero, chegaremos a um valor crítico em que $\theta_b = \frac{\pi}{2}$. Caso continuemos a aumentar θ_a , a maior parte da radiação luminosa não passará para o meio "b", mas será refletida com grande eficiência de volta para o meio "a". Este fenômeno chama-se reflexão total e é bem conhecido e estudado na teoria ótica clássica.

Os guias de onda, um dos dispositivos importantes em optoeletrônica hodierna, utilizam tal efeito como princípio básico de funcionamento e podem, inclusive, ser definidos como uma estrutura óptica que permite o confinamento de luz no seu interior por meio de reflexões internas totais. Para tanto se faz necessário envolver um meio com um dado índice de refração por um meio com um índice inferior. Um exemplo simples de guia de onda é uma lâmina de vidro cercada por ar. Caso um raio de luz se propague por tal lâmina com um ângulo maior que o ângulo crítico deste sistema ele ficará confinado ao interior da mesma sendo libertado somente em sua outra extremidade.

Se partirmos de um guia de onda planar, como a lâmina de vidro citada no parágrafo acima, e reduzirmos a sua espessura progressivamente até que ela atinja uma dimensão comparada ao do comprimento de onda da radiação que se propaga um novo efeito vem à tona: devido à interferência produzida entre a luz refletida nas faces superior e inferior do dispositivo, somente um conjunto discreto de ângulos será permitido. Para cada ângulo de propagação permitido a estrutura transversal do campo eletromagnético associado com a radiação será mantida na medida em que o

raio se propaga pelo filme. Cada um desses modos permitidos é chamado de modo de propagação do sistema, que resulta da combinação de reflexões internas totais e de interferências construtivas. Uma descrição mais exata do fenômeno precisa abandonar o conceito de raios luminosos que é proveniente de uma aproximação [26].

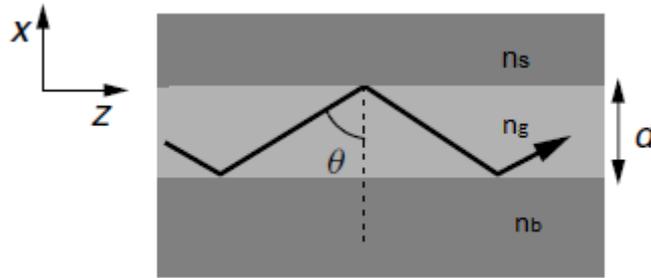


Figura 4.1: Raio de luz propagando-se em guia de onda.

Partindo de algumas identidades vetoriais e das famosas equações de Maxwell para um meio dielétrico (condutividade $\sigma = 0$), não magnético (permeabilidade magnética $\mu = \mu_0$) isotrópico e linear ($D = \epsilon E$), podemos demonstrar que as seguintes relações são válidas:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \nabla \left(\frac{1}{n^2} \nabla n^2 \mathbf{E} \right) - \epsilon_0 \mu_0 n^2 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (4.2)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + \frac{1}{n^2} \nabla n^2 x (\nabla_x \mathbf{H}) - \epsilon_0 \mu_0 n^2 \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (4.3)$$

Se o índice do meio não homogêneo depender somente de uma coordenada cartesiana, por exemplo x , e escolhermos a direção do eixo z como sendo a direção de propagação da radiação, então para uma radiação monocromática podemos garantir que a solução será dada por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{F}(x) e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (4.4)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(x) e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (4.5)$$

onde \mathbf{F} e \mathbf{J} são funções vetoriais, ω é a frequência angular e β é a constante de propagação da onda. Estas duas expressões determinam o campo eletromagnético para um modo, caracterizado pelo fator β , que se propaga no guia de onda. Para o

caso em que o campo elétrico da radiação é paralelo ao plano do substrato (Modos TE) teremos que:

$$J_x = -(\beta/\omega\mu_o)F_y \quad (4.6)$$

$$J_z = (i/\omega\mu_o)\frac{\partial F_y}{\partial x} \quad (4.7)$$

$$i\beta J_x + \frac{\partial J_z}{\partial x} = -i\omega\varepsilon_o n^2(x)F_y \quad (4.8)$$

Combinando as três equações e levando em consideração que o campo elétrico depende somente da componente x, chegaremos a:

$$\frac{d^2 F_y}{dx^2} + [k_o^2 n^2(x) - \beta^2]F_y = 0 \quad (4.9)$$

Essa equação diferencial é a equação de onda a qual a amplitude do campo elétrico ($F_y(x)$) deve satisfazer, em caso de propagação do tipo TE em estruturas planares. Para obtermos a equação de onda no caso de propagações TM basta substituir $F_y(x)$ por $J_y(x)$ na equação 4.9. A grande diferença entre os dois casos reside justamente nas diferentes condições de contorno adotadas na resolução das equações: para ambos os casos impomos a continuidade das componentes transversais dos campos elétricos e magnéticos na interface, mas as conseqüências desta condição são diferentes.

Uma vez que as equações de onda tenham sido determinadas para guias de onda planares, examinaremos que tipo de soluções são admitidas por elas. Tomemos o caso de polarização TE como exemplo. Suponhamos uma solução do tipo:

$$F_n(x) = A_n e^{ih_n x} + B_n e^{-ih_n x} \quad (4.10)$$

onde F_n representa a componente y da amplitude do campo elétrico de uma onda se propagando na n-ésima região, os coeficientes A_n e B_n são duas constantes complexas que serão calculadas após a aplicação das condições de contorno apropriadas. Esta expressão satisfaz a equação de onda 4.9 desde que:

$$h_n = \sqrt{k_o^2 n_n^2 - \beta^2} \quad (4.11)$$

Sendo assim, precisaremos dois casos particulares:

- i- $k_o n_n > \beta$: neste caso, h_n é um número real e a componente y da amplitude do campo elétrico será senoidal.
- ii- $k_o n_n < \beta$: neste caso, h_n é um número complexo e a componente y da amplitude do campo elétrico será exponencial.

Estamos aptos para finalizar a solução da equação de onda em questão em um guia de onda planar assimétrica no que se refere ao índice de refração, exatamente como indica a figura 4.1.

A partir de agora assumiremos que $n_s < n_b < n_g$. Além disso, que o plano $x = 0$ corresponde à fronteira entre os meios com índice de refração n_g e n_s e o plano $x = -d$ corresponde à interface entre os meios com índice de refração n_g e n_b .

Se desejarmos tomar somente o caso mais importante em que a onda está confinada ao guia precisaremos impor que a seguinte condição seja satisfeita:

$$k_o n_g > \beta > k_o n_b \quad (4.12)$$

Lembrando que um campo elétrico exponencialmente crescente não tem sentido físico, ficaremos com:

$$F_y = \begin{cases} A e^{-x \sqrt{\beta^2 - k_o^2 n_s^2}} & x \geq 0 \\ B e^{i \sqrt{k_o^2 n_g^2 - \beta^2} x} + C e^{-i \sqrt{k_o^2 n_g^2 - \beta^2} x} & 0 > x > -d \\ D e^{x \sqrt{\beta^2 - k_o^2 n_b^2}} & -d \geq x \end{cases} \quad (4.13)$$

Ao aplicarmos as condições de contorno (continuidade de F_y e dF_y/dx) teremos quatro equações que relacionam os cinco constantes: A, B, C, D e β . Sendo assim, uma delas ficará indeterminada e será definida somente quando a energia carregada por aquele modo for especificada. Após um cálculo exaustivo obteremos a seguinte equação transcendental:

$$tg\left(d\sqrt{k_0^2 n_g^2 - \beta^2}\right) = \frac{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_s^2} + \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_b^2}}{\sqrt{k_0^2 n_g^2 - \beta^2} + \frac{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_s^2} \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_b^2}}{\sqrt{k_0^2 n_g^2 - \beta^2}}} \quad (4.14)$$

A partir desta expressão podemos calcular numericamente a constante de propagação da onda para enfim concluir o nosso problema:

$$F_y = \begin{cases} Ae^{-x\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_s^2}} \\ A \left[\cos\left(x\sqrt{k_0^2 n_g^2 - \beta^2}\right) - \frac{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_s^2}}{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_g^2}} \operatorname{sen}\left(x\sqrt{k_0^2 n_g^2 - \beta^2}\right) \right] \\ A \left[\cos\left(d\sqrt{k_0^2 n_g^2 - \beta^2}\right) + \frac{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_s^2}}{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_g^2}} \operatorname{sen}\left(d\sqrt{k_0^2 n_g^2 - \beta^2}\right) \right] e^{(x+d)\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_b^2}} \end{cases} \quad (4.15)$$

Sendo estas soluções válidas nas regiões com índices de refração n_s, n_g e n_b , respectivamente.

É importante notar ainda que a periodicidade da função tangente ($tg(a) = tg(a + m\pi)$, $m = 0, 1, 2 \dots$) implica na existência de várias constantes de propagação β_m . Caso tratássemos um guia de onda como dois espelhos planos paralelos e infinitos, poderíamos determinar uma expressão fechada para a constante de propagação que dependeria do ângulo θ , do índice de refração do meio entre os espelhos e do comprimento de onda da radiação [27].

5 FERROELASTICIDADE

Neste capítulo apresentaremos o fenômeno estudado para a elaboração do presente trabalho, bem como um estudo teórico a respeito da orientação das paredes de domínios ferroelásticos, conteúdo este importantíssimo para um bom entendimento dos resultados obtidos.

5.1 *Materiais Ferróicos*

Na literatura científica a nomenclatura Ferróico é usada para a designação geral de qualquer material que contenha pelo menos uma das três propriedades a seguir: ferroelasticidade, ferroeletricidade e ferromagnetismo. Os dois últimos casos são, sem dúvida, os mais populares e mais fáceis de serem entendidos pelo fato de envolverem propriedades de um tensor de primeira ordem (vetor) ao invés de um tensor de segunda ordem como é o caso da ferroelasticidade. Sendo assim, uma breve descrição sobre o fenômeno do ferromagnetismo será dada por motivos didáticos.

5.1.1 *Ferromagnetismo*

Na maioria dos sólidos todos os elétrons são emparelhados, e a molécula ou sólido é denominada diamagnética. Vários tipos de comportamento magnético são possíveis, mas o efeito magnético mais forte resulta da existência de elétrons não emparelhados, o paramagnetismo.

Efeitos cooperativos nos quais muitos elétrons desemparelhados se comunicam e interagem uns com os outros podem levar a um comportamento magnético mais complexo num sólido do que o observado para moléculas nos estados gasosos e líquidos. O ferromagnetismo é um exemplo importante e é explorado no uso de ímãs permanentes, gravações magnéticas e transformadores.

A diferença entre um simples paramagnetismo e ferromagnetismo é mostrada na Figura 5.1 (elétrons desemparelhados ou spins estão representados por setas nesta figura). Num simples sólido paramagnético os spins estão orientados aleatoriamente na ausência de um campo magnético (Figura 5.1a) por causa do

movimento térmico e não interagem significativamente entre si. Na presença de um campo magnético, um sólido paramagnético tem seus spins alinhados ao longo do campo magnético ou em oposição (Figura 5.1b), mas voltam a se orientar desordenadamente quando o campo é removido.

Num sólido ferromagnético, os elétrons desemparelhados comunicam-se fortemente uns com os outros e se alinham (mesmo na ausência de um campo magnético) em regiões largas e conhecidas como domínios magnéticos (Figura 5.1c). O tamanho dos domínios varia com o material, mas muitas vezes pode abrigar várias celas unitárias. Na ausência de um campo magnético, os domínios individuais estão ordenados aleatoriamente de modo que a magnetização resultante de uma peça macroscópica é pequena ou até mesmo zero. Na presença de um campo magnético, forte o suficiente, (Figura 5.1d) todos os spins se alinham na direção do campo magnético, resultando numa grande magnetização. Num magneto permanente os domínios não se movem facilmente. Se a orientação dos spins é retida quando o campo aplicado é removido, produz-se um magneto permanente.

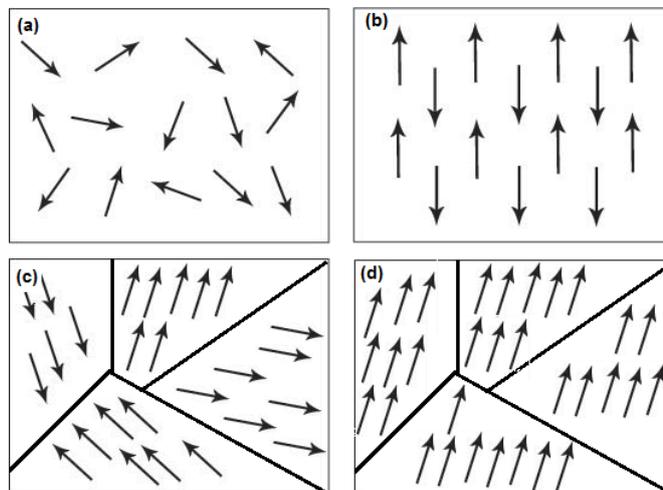


Figura 5.1: sólido paramagnético com spins orientados aleatoriamente (a) e em oposição (b). Domínios ferromagnéticos (c). Material com spins totalmente orientados.

Se fizermos um gráfico da magnetização M em função do campo magnético aplicado H , para um material ferromagnético, teremos um comportamento altamente não linear cuja forma é conhecida como curva de histerese.

5.2 O Tensor de Strain

Enquanto a ferroeletricidade é o análogo elétrico do ferromagnetismo, o fenômeno da ferroelasticidade é o seu análogo mecânico. Neste caso, a curva histerética será observada no gráfico que apresente *strain* espontâneo (quantidade relacionada à deformação) em função do *stress* (quantidade relacionada a força).

Em um corpo sólido composto de n átomos, a posição de cada um deles pode ser marcada em sistema ortonormal (e_1, e_2, e_3) e dextrógiro (não por necessidade, mas por conveniência) arbitrário por um vetor posição r_i com $i = 1, 2, \dots, n$. O vetor l_{ij} que localiza o átomo i em relação a um outro átomo j é trivialmente expresso por:

$$l_{ij} = r_i - r_j \quad (5.1)$$

Se

$$\frac{dl_{ij}}{dt} = 0 \quad (5.2)$$

Dizemos tratar-se de um corpo rígido, caso contrário dizemos tratar-se de um corpo deformável. Sob a ação de forças aplicadas um corpo sólido real poderá, até certo ponto, sofrer deformações. Pode, por exemplo, diminuir de volume devido a uma compressão. Apresentaremos agora, uma descrição geométrica infinitesimal do fenômeno:

Sejam r_i e r'_i os vetores os que localizam a partícula i antes e depois da aplicação de *stress*, respectivamente. Definimos o vetor deslocamento u por:

$$u = r'_i - r_i \quad (5.3)$$

As coordenadas do vetor r'_i são, obviamente, funções das coordenadas de r_i , sendo assim o vetor deslocamento é função das mesmas coordenadas. Se conhecermos u para todos os pontos da amostra, então a deformação do corpo estará completamente determinada. Consideremos, sem perda de generalidade, um sistema de coordenadas fixo sobre um ponto e analisemos o que acontece a um segundo ponto muito próximo dele quando o corpo é deformado. Se a distância

entre eles inicialmente for expressa no sistema de coordenadas adotado como $d\mathbf{l} = (dx_1, dx_2, dx_3)$ então, após a deformação a distância entre os mesmo dois pontos será dada por $d\mathbf{l}' = (dx'_1, dx'_2, dx'_3) = (dx_1 + du_1, dx_2 + du_2, dx_3 + du_3)$. Sendo assim, o módulo das distâncias será:

$$dl^2 = \sum_{m=1}^3 dx_m^2$$

$$dl'^2 = \sum_{m=1}^3 dx_m'^2 = \sum_{m=1}^3 (dx_m + du_m)^2 = \sum_{m=1}^3 (dx_m^2 + 2dx_m du_m + du_m^2) \quad (5.5)$$

Utilizando a notação do somatório de Einstein, podemos escrever:

$$du_m = \frac{\partial u_m}{\partial x_k} dx_k \quad (5.6)$$

Ficamos então com:

$$dl'^2 = dl^2 + 2 \frac{\partial u_m}{\partial x_k} dx_m dx_k + \frac{\partial u_m}{\partial x_k} dx_k \frac{\partial u_m}{\partial x_n} dx_n \quad (5.7)$$

Como no segundo termo o somatório é efetuado sobre os dois os índices m e k temos a seguinte igualdade:

$$\frac{\partial u_m}{\partial x_k} dx_m dx_k = \frac{\partial u_k}{\partial x_m} dx_m dx_k \quad (5.8)$$

Sabendo que a ordem das parcelas não altera a soma podemos trocar a ordem das mesmas e, além disso, trocar a nomenclatura dos índices de m para l no último termo da equação (5.7) para finalmente obter:

$$dl'^2 = dl^2 + 2u_{mk} dx_m dx_k \quad (5.9)$$

Onde u_{mk} é definido como:

$$u_{mk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_m}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_m} + \frac{\partial u_l}{\partial x_m} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (5.10)$$

Esta expressão dá a mudança no elemento de comprimento quando um corpo é deformado. O tensor u_{mk} é justamente o *tensor de strain*. A partir definição de \vec{u} é fácil ver que: $u_{mk} = u_{km}$, ou seja, o tensor em questão é simétrico e possui apenas seis componentes independentes, como é o caso de um tensor simétrico de segunda ordem. Como todo tensor simétrico, u_{mk} pode ser diagonalizado em qualquer ponto dado. É preciso notar, no entanto, que se o tensor é simétrico em um ponto do corpo ele não necessariamente o será em outro ponto.

Se um corpo é submetido a pequenas deformações todas as componentes do tensor de strain serão pequenas, pois eles dão as mudanças relativas nas distâncias de um corpo. O vetor deslocamento, no entanto pode ser grande mesmo para pequenos strains. Consideremos, por exemplo, uma haste muito longa e fina. Mesmo para grandes deflexões, nas quais as extremidades da mesma se movem consideravelmente, as compressões e alongamentos na haste serão consideravelmente pequenos. É evidente que no caso de um corpo tridimensional não pode haver um vetor deslocamento grande sem que haja também uma deformação relativamente grande. Sendo assim, para um corpo tridimensional, podemos considerar o último termo da definição como sendo desprezível por ser de segunda ordem. Conseqüentemente quando há apenas pequenas deformações o tensor de strain para um corpo tridimensional pode ser aproximado por [28]:

$$u_{mk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_m}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_m} \right) \quad (5.11)$$

5.3 Cristais ferroelásticos

Dizemos que um cristal é ferroelástico se ele possui, na ausência de stress mecânico, pelo menos dois estados de orientação idênticos ou enantiomorfos na sua estrutura cristalina, mas diferentes com relação ao *strain* espontâneo [1]. Um estado de orientação é obtido a partir de uma estrutura ideal de maior simetria, chamada fase protótipo ou fase paraelástica, a partir de pequenas deformações realizadas através de deslocamentos de átomos.

Consideremos dois estados de orientação arbitrários S e S' em um material ferroelástico qualquer. De um ponto de vista matemático, na ausência de um stress

mecânico S' deve ser obtido a partir S por meio de operações de simetria denominadas operações F de S para S' . É importante salientar que o grupo pontual da fase paraelástica deve conter todas as operações F , que levam cada estado de orientação de um ferroelástico em todos os outros, e nenhuma a mais.

Consideremos um cristal ferroelástico que possui q estados de orientação distintos: S_1, S_2, \dots, S_q . Chama-se de *sistema de operações F representativas* ao conjunto de q operações que, a partir de um dos elementos do conjunto de estados de orientação, gera todas os elementos deste mesmo grupo. Em geral, existem mais de um destes sistemas, mas usualmente é suficiente conhecer apenas um deles. Um segundo cristal ferroelástico é dito ser da mesma espécie deste primeiro se:

- I- Possuem a mesma simetria pontual.
- II- A simetria pontual da fase protótipo é a mesma.
- III- Possuem a mesma correspondência entre os elementos do grupo pontual ferroelástico e os elementos do grupo pontual da fase protótipo.

Cada espécie é representada por um símbolo que contém a letra F entre o grupo pontual da fase protótipo e o grupo pontual da fase ferroelástica na notação internacional. Muitas vezes a correspondência entre os elementos do grupo pontual ferroelástico e os elementos do grupo pontual da fase protótipo é única de forma que a correspondência não precisa ser explicitada. Na espécie $\bar{4}2mFmm2$, por exemplo, os planos especulares e a díade do grupo pontual $mm2$ devem corresponder ou ter origem nos planos especulares e no eixo $\bar{4}$ do grupo $\bar{4}2m$. Algumas vezes, no entanto, é necessário adicionar as letras "p" à espécie (abreviação da palavra principal) quando o eixo de maior simetria da fase ferroelástica deriva do eixo principal da fase protótipo ou "s" (abreviação da palavra em inglês "sided") quando o eixo de maior simetria da fase ferroelástica é perpendicular ao eixo principal da fase protótipo. Este é o caso das espécies $4/mmmF2/m(p)$ e $4/mmmF2/m(s)$. Na primeira, a díade do grupo pontual $2/m$ corresponde à tétrade da fase protótipo. Por outro lado, na última a díade da fase ferroelástica corresponde à díade perpendicular à tétrade da fase paraelástica [1].

Já citamos que a ferroelasticidade é o análogo mecânico do ferromagnetismo. Analogamente ao ferromagnetismo quando observamos a curva strain versus stress para um cristal ferroelástico, vemos que ela apresenta uma histerese, chamada histerese elástica, como mostrado na Figura 5.2 , devido aos possíveis estados de strain. Observamos que, ao aumentarmos o stress positivamente desde zero, o valor do strain aumenta até atingir a saturação. Nesse ponto, o cristal é monodomínio, ou seja, apresenta apenas um dos dois estados de strain. A partir desse ponto, quando diminuimos o valor do stress aplicado, o cristal permanece monodomínio, mesmo quando o stress é nulo. A troca no sinal do stress não leva a uma imediata troca de estado de strain, até alcançarmos um valor negativo de stress, onde o strain começa a diminuir. Esse valor de stress é chamado stress crítico. A troca de estado começa a partir de um valor de stress, chamado de stress coercivo. A partir daí, o estado de strain muda e segue até saturar, levando novamente à condição de monodomínio. Ao aumentarmos novamente o stress no sentido contrário, a curva segue o caminho

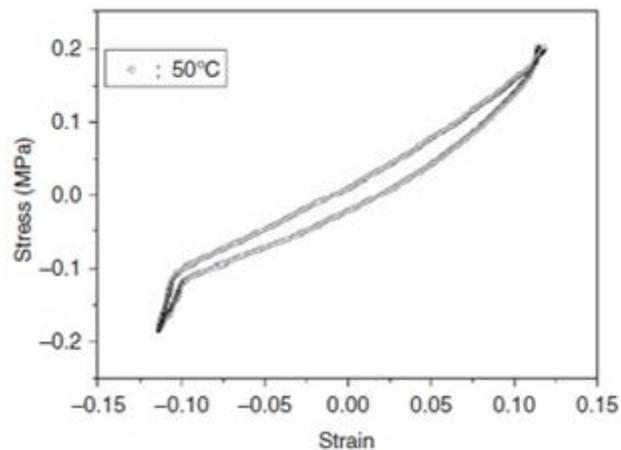


Figura 5.2: Histerese elástica observada em cristais de BiVO₄ [29].

inverso, fechando o ciclo. A verificação de um processo de histerese é o modo padrão na checagem da ferroelasticidade de um determinado composto. Vemos assim que a presença dos domínios e as suas orientações podem ser consideradas como um mecanismo de oposição ao desenvolvimento de grandes *strains*. Estes *strains* podem ser evitados macroscopicamente se a direção de distorções assimétricas for diferente em pequenas regiões alternadas de modo a produzir um cristal macroscopicamente não distorcido.

Para um cristal que apresenta o fenômeno da ferroelasticidade é importante conhecer aqueles elementos, ou combinação de elementos, do tensor de *strain* os quais não são iguais em todas as direções na fase ferroelástica e que vão a zero quando o material se encontra na fase paraelástica. Estas quantidades podem ser utilizadas como parâmetros de estado para discernir em qual fase o material se encontra e, caso se esteja na fase paraelástica, indicar a orientação dos estados. Em materiais ferromagnéticos e ferroelétricos o “grau” de ferromagnetismo e ferroeletricidade são avaliados através da grandeza magnetização e polarização espontânea, respectivamente. A definição de um strain espontâneo é um pouco mais difícil por se tratar de um tensor de segunda ordem e não de primeira como no caso dos dois primeiros tipos de ferroicos. Por se tratar de uma definição observamos uma relativa heterogeneidade na escolha da mesma [30]. No entanto, grande parte dos autores prefere seguir a definição de K. Aizu [1] em seu artigo clássico sobre domínios ferroelásticos. Neste artigo o autor define o strain espontâneo de tal forma que possua duas propriedades desejáveis:

- I- Seja independente do sistema de coordenadas escolhido.
- II- Se anule em todo o intervalo de temperatura em que o material estiver na fase paraelástica.

Uma definição possível, na notação de Einstein, para a quantidade u_s seria:

$$u_s^2 = u_{ij}u_{ij} \quad (5.12)$$

Se um tensor de primeira ordem \mathbf{r} se transforma pela aplicação de uma operação qualquer representada pelo tensor \vec{f} da seguinte forma:

$$\mathbf{r}' = \vec{f}\mathbf{r} \quad (5.13)$$

$$r'_i = f_{ij}r_j \quad (5.14)$$

Então o tensor strain se transformará da seguinte forma:

$$\vec{u}' = \vec{f}\vec{u}\vec{f}^T \quad (5.15)$$

$$u'_{ij} = f_{ir}f_{js}u_{rs} \quad (5.16)$$

Se efetuarmos uma mudança no sistema de coordenadas (entre duas bases ortonormais), representada pelo tensor \vec{c} , então o strain espontâneo como definido acima será dado por:

$$u'_s{}^2 = u'_{ij}u'_{ij} = c_{ir}c_{js}u_{rs}c_{ir}c_{js}u_{rs} \quad (5.17)$$

$$u'_s{}^2 = (c_{ir}c_{ir}c_{js}c_{js})u_{rs}u_{rs} = u_{rs}u_{rs} = u_s^2 \quad (5.18)$$

Sendo assim, esta definição satisfaz a primeira condição, mas não a segunda, pois os componentes do tensor de strain podem variar com a temperatura na fase paraelástica. Sendo assim, é conveniente definir o *tensor de strain modificado* referente ao estado de orientação S_i :

$$\vec{x}(S_i) = \vec{u}(S_i) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q \vec{u}(S_k) \quad (5.19)$$

Onde q é o número total de estados de orientação possíveis no material. Este tensor é obviamente não nulo e diferente para cada estado de orientação na fase ferroelástica. Entretanto, na fase paraelástica, todos os tensores de strain se tornam idênticos então o tensor de strain modificado se torna o tensor nulo. Suponhamos que $x_{ij}(S_1) = x_{ij}(S_2) = \dots = x_{ij}(S_k)$ então:

$$u_{ij}(S_1) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q u_{ij}(S_k) = u_{ij}(S_2) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q u_{ij}(S_k) = \dots = u_{ij}(S_q) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q u_{ij}(S_k) \quad (5.20)$$

Logo,

$$u_{ij}(S_1) = u_{ij}(S_2) = \dots = u_{ij}(S_q) \quad (5.21)$$

Sendo assim,

$$x_{ij}(S_1) = u_{ij}(S_1) - \frac{1}{q} q u_{ij}(S_1) = 0 \quad (5.22)$$

Ou seja, uma componente do tensor de strain modificado que seja não nula em todas as direções não será igual em todas as direções.

Podemos agora definir o strain espontâneo de tal forma que satisfaça as duas condições estabelecidas:

$$x_s^2 = x_{ij}(S_i)x_{ij}(S_i) \quad (5.23)$$

Como os estados de orientação são energeticamente equivalentes, em caso de uma transição de fase da fase paraelástica para a fase ferroelástica, o seu surgimento é igualmente provável levando a coexistência, inclusive adjacente, destes domínios. A região de fronteira entre estes domínios adjacentes é chamada de parede de domínio.

As propriedades dessas paredes tem sido alvo de grande estudo desde a década de 1960, aproximadamente. A determinação das suas equações foi obtida utilizando-se dois métodos distintos [31,32], nos dois casos de forma subsequente ao desenvolvimento análogo das equações para domínios ferroelétricos [33,34].

Na abordagem mais antiga [31] assumiu-se que as paredes entre os domínios são orientadas de forma que no seu plano seja atingida uma compatibilidade de strain entre os domínios adjacentes. Ou seja, a fronteira deve conter todas as direções para as quais a mudança de comprimento de um vetor infinitesimal, devido ao strain espontâneo, da fase protótipo toma o mesmo valor.

A forma do tensor de strain espontâneo depende somente L_p e L_f , onde os índices "p" e "f" se referem as fases ferroelástica e paraelástica, respectivamente, e são obtidos a partir da adição da inversão ao grupo pontual das mesmas. Todas as operações de L_f deixam o tensor de strain espontâneo inalterado. Por outro lado, as simetrias de L_p que não pertencem a L_f transformam este tensor em um tensor que caracteriza outro estado de orientação.

5.4 Cálculo das equações

Tomemos um sistema de coordenadas de tal forma que a sua origem pertença à parede de domínios. Como mostramos acima, a mudança em um vetor

de comprimento infinitesimal dl na direção do vetor unitário s é submetida a uma componente de strain pequena u_{mk} será obtida através de:

$$dl'^2 = dl^2 + 2u_{mk}dx_m dx_k \quad (5.24)$$

$$dl' = dl \left(1 + \frac{2u_{mk}dx_m dx_k}{dl^2}\right)^{\frac{1}{2}} \approx dl \left(1 + \frac{u_{mk}dx_m dx_k}{dl^2}\right) \quad (5.25)$$

Logo,

$$dl' - dl = \frac{u_{mk}s_m dls_k dl}{dl^2} = u_{mk}s_m s_k dl \quad (5.26)$$

Se o strain espontâneo for homogêneo, a mudança no comprimento de um vetor com componentes r_i e comprimento l será dada pela integração direta da equação (5.26):

$$l' - l = \int u_{mk}s_m s_k dl = \frac{u_{mk}r_m r_k}{l} \quad (5.27)$$

De acordo com a nossa hipótese, a variação neste comprimento deve ser igual nas paredes de domínios:

$$\frac{u_{mk}r_m r_k}{l} = \frac{u'_{mk}r_m r_k}{l} \quad (5.28)$$

$$(u_{mk} - u'_{mk})r_m r_k = 0 \quad (5.29)$$

A equação acima é a equação de um cone com vértice na origem. Devido ao fato de a superfície da parede ser independente da escolha do sistema de coordenadas, a solução cônica com uma singularidade deve ser rejeitada como uma solução fisicamente inaceitável a não ser que o mesmo degenerere em um plano. Isso acontece desde que a seguinte condição seja satisfeita:

$$\det|u_{mk} - u'_{mk}| = 0 \quad (5.30)$$

No caso mais geral, para se obter a orientação de todas as paredes permitidas é necessário uma solução direta da equação 5.29 utilizando as formas explícitas para o tensor de strain em dois estados de orientação diferentes. Quando a equação 5.30 é satisfeita teremos duas soluções na forma de planos mutuamente perpendiculares devido ao fato de os tensores de strain possuírem traço nulo [31].

A hipótese utilizada para o cálculo das equações das paredes foi a de que os tensores de strain espontâneo são relacionados exatamente pela operação de simetria perdida durante a transição de fase entre os estados paraelásticos e ferroelástico. Sendo assim, isto é exatamente válido somente em uma temperatura infinitesimalmente inferior à temperatura da transição T_c .

Quando os planos contendo as paredes de domínios são planos de simetria presentes na fase paraelástica como operação de simetria que não existem na fase ferroelástica, ou seja, estes planos são operações F , as paredes são chamadas proeminentes ou paredes W com índices fixos e, portanto com orientação independente da temperatura. Por outro lado as paredes W' são representadas por planos com índices irracionais com orientação que dependem da relação entre as componentes do tensor de strain espontâneo.

Consideremos agora o caso da espécie $4/mF2/m$, na qual o grupo pontual perde a simetria de rotação de $\frac{\pi}{2}$ em torno do eixo z . Na fase monoclinica o tensor de strain de um estado de orientação é dado por [35]:

$$\vec{u}(S_1) = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{21} & 0 \\ u_{21} & u_{22} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} \quad (5.31)$$

Por outro lado, o tensor de strain relacionado a um segundo estado de orientação será obtido a partir deste através de uma rotação de $\frac{\pi}{2}$ através do eixo z :

$$\vec{u}(S_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{11} & u_{21} & 0 \\ u_{21} & u_{22} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{22} & -u_{21} & 0 \\ -u_{21} & u_{11} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} \quad (5.32)$$

E o tensor de strain espontâneo modificado será:

$$\tilde{\mathbf{x}}(S_1) = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{21} & 0 \\ u_{21} & u_{22} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} u_{11} & u_{21} & 0 \\ u_{21} & u_{22} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} u_{22} & -u_{21} & 0 \\ -u_{21} & u_{11} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} \right) \quad (5.33)$$

$$\tilde{\mathbf{x}}(S_1) = \begin{bmatrix} -a & b & 0 \\ b & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.34)$$

Logo:

$$x_s^2 = 2(a^2 + b^2) \quad (5.35)$$

Onde $a = \frac{1}{2}(u_{22} - u_{11})$ e $b = u_{21}$.

Podemos aplicar diretamente a expressão de Sapriel [31] para determinar a orientação da parede de domínio:

$$[x \ y \ z] \left(\begin{bmatrix} u_{11} & u_{21} & 0 \\ u_{21} & u_{22} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} u_{22} & -u_{21} & 0 \\ -u_{21} & u_{11} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = 0$$

Antes prosseguir com o cálculo direto das orientações das paredes, é importante notar que neste caso $\det|u_{mk} - u'_{mk}| = 0$. Sendo assim, as paredes obtidas serão permitidas.

$$2[x \ y \ z] \begin{bmatrix} -a & b & 0 \\ b & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = 0 \quad (5.35)$$

E ficamos com:

$$a(y^2 - x^2) + 2bxy = 0 \quad (5.36)$$

Cujas soluções são dadas por:

$$x = py \text{ e } x = -y/p \quad (5.37)$$

Onde $p = \frac{b}{a} + \left(1 + \frac{b^2}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}}$.

Vemos então que a orientação das paredes desta espécie depende do fator irracional p sendo, portanto, denominada W' . Os cálculos foram realizados utilizando o sistema de coordenadas cartesianas da fase protótipo sendo trivial a demonstração de que os planos encontrados são perpendiculares entre si e perpendiculares ao eixo tetragonal c .

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo apresentaremos os resultados experimentais obtidos bem como a sua discussão baseada na teoria apresentada nos capítulos precedentes. Além disso, uma breve discussão teórica a respeito de cada material estudado será apresentada aqui devido a sua importância para o entendimento dos resultados.

6.1 *Vanadato de Chumbo*

O vanadato de chumbo faz parte da família de cristais do tipo $Pb_8O_5(XO_4)_2$ ($X = V, As, P$). Esta família foi estudada por muito tempo por causa de suas propriedades ferróicas. Esta pode ser representada de uma maneira geral como um conjunto de ânions tetraédricos XO_4^{3-} intercalados com camadas de PbO [36].

Em medidas elétricas os autores da ref. [37], não observaram uma curva de histerese ferroelétrica. Apesar de a literatura concordar com relação sistema cristalino monoclinico apresentado pelo PbO à temperatura ambiente, não foi possível realizar medidas de difração de raios-X que permitam fornecer de forma conclusiva o grupo espacial deste composto [38,39,40]. Estes mesmos autores concluíram que a diferença principal entre as estruturas cristalinas do arsenato de chumbo, fosfato de chumbo e do vanadato de chumbo está no número de fórmulas por cela unitária, que é $Z = 4$ para o fosfato e arseniato de chumbo e $Z = 8$ para o vanadato de chumbo. Neste último, o eixo principal aparece sempre como sendo aproximadamente o dobro do eixo principal dos outros dois compostos pertencentes à mesma família.

Quando observadas no microscópio de polarização, entre polarizadores cruzados, a amostra apresentou dois tipos de domínios já citados pela literatura [37,41]. O primeiro tipo é composto por dois conjuntos quase perpendiculares de domínios em forma de agulha (tipo “a”) e domínios em forma de cunha (tipo “b”). Estas duas estruturas podem coexistir no referido material, como mostra a figura 6.1, mas, na maior parte das amostras, somente domínios do tipo “a” foram encontrados. Estes podem ser movidos em resposta ao efeito de uma ligeira pressão, demonstrando assim um comportamento tipicamente ferroelástico. Apesar de uma determinação estrutural definitiva da fase de temperatura ambiente do vanadato de

chumbo ainda não ter sido atingida, as suas transições de fase relacionadas ao aumento de temperatura já foram reportada pela literatura [6]. As transições de fase detectadas por meio da calorimetria diferencial de varredura (DSC) [3] podem ser facilmente observadas através da microscopia de polarização, como mostram as figuras 6.1 a, b e c. Um cristal do material em questão foi aquecido a partir da temperatura ambiente até uma temperatura pouco superior a 500K. Na temperatura ambiente os dois tipos de domínios eram visíveis, a partir de 426 K os domínios do tipo “a” desaparecem. Desde esta temperatura até uma temperatura ligeiramente superior a 473 K somente os domínios em forma de cunha são visíveis quando estes somem subitamente.

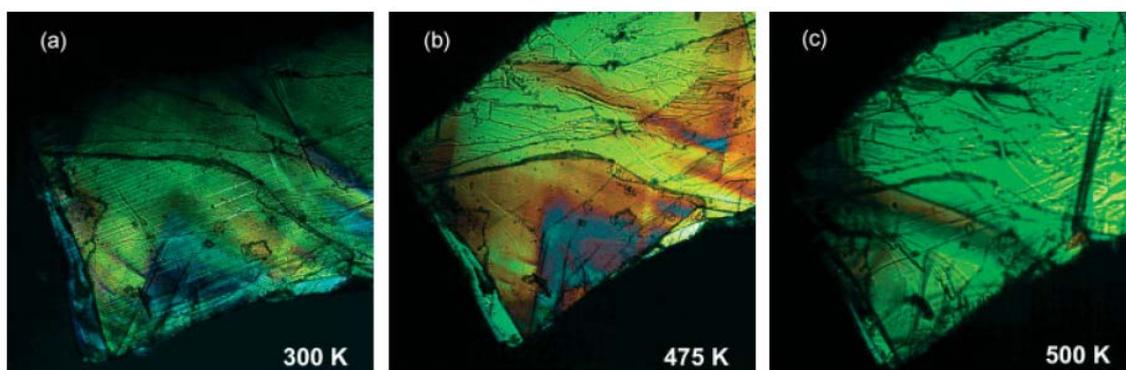


Figura 6.1: Imagem do vanadato de chumbo entre polarizadores cruzados em função da temperatura.

Mesmo que uma determinação estrutural definitiva não tenha sido obtida, algumas características do espectro Raman a temperatura ambiente devem ser preservadas quando o átomo de As do composto $Pb_8O_5(AsO_4)_2$ é substituído pelo átomo de V. Os modos internos do VO_4 , por exemplo, devem aparecer na região $\nu > 250 \text{ cm}^{-1}$, enquanto os modos da rede devem aparecer na região $\nu < 250 \text{ cm}^{-1}$. Como uma entidade isolada o tetraedro VO_4 possui quatro modos vibracionais internos ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 que correspondem ao estiramento simétrico, dobramento simétrico, estiramento anti-simétrico e dobramento anti-simétrico, respectivamente. Além disso, para o VO_4 , os modos ν_1 devem ser mais energéticos e mais intensos do que os ν_3 [42], portanto os três modos mais intensos em 813, 826 e 836 cm^{-1} que aparecem no espectro da Figura 6.2 são provavelmente relacionados à vibrações ν_1 .

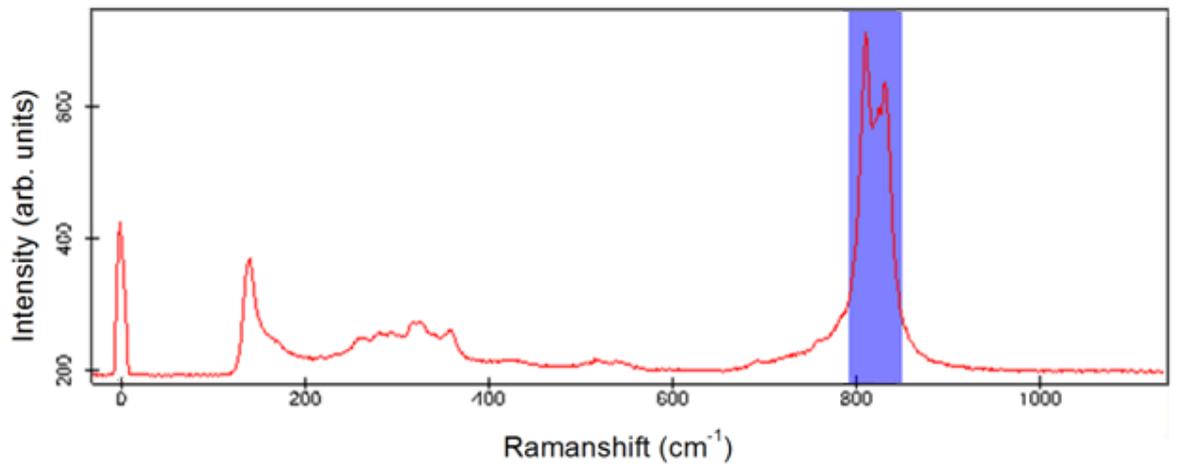


Figura 6.2: Espectro Raman do vanadato de chumbo a temperatura ambiente.

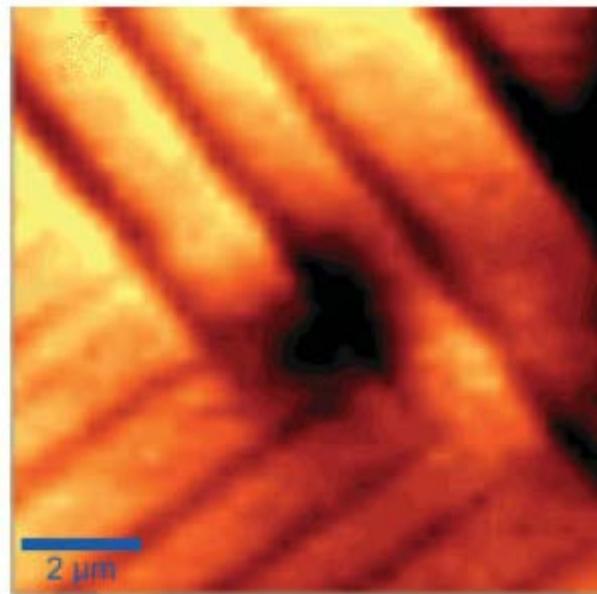


Figura 6.3: Domínios mapeados por meio da microscopia Raman confocal.

Nos domínios e em suas paredes, os eixos cristalográficos podem exibir diferentes orientações quando comparadas com a orientação do laser levando a um espectro Raman dependente da posição da amostra. Aproveitando-se desta propriedade podemos gerar imagens indiretas dos domínios.

Os domínios foram facilmente mapeados por meio da Microscopia Raman Confocal como mostra a Figura 6.3 em uma região de área igual a $100\mu\text{m}^2 = 10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. Para a geração das Figuras 6.3, utilizamos um filtro disponível no software *Witec Project* que calcula a área abaixo de uma região selecionada do

espectro (filtro *Sum*) e associa um tom de cor tanto mais claro quanto maior for o valor dessa área, acima descrito, tendo por base os modos vibracionais ν_1 como mostra a figura 6.2 no intervalo de 795 a 853 cm^{-1} . Nesta imagem, domínios paralelos e perpendiculares podem ser identificados. É importante notar que não se trata de uma imagem topográfica, mas uma medida da variação espacial do espalhamento Raman.

O vanadato de chumbo, a temperatura ambiente, possui um plano de clivagem perpendicular ao eixo principal da rede monoclinica. De acordo com as regras de seleção para um grupo pontual monoclinico, os modos ν_1 devem ser Raman ativos em qualquer configuração de retroespalhamento. Conseqüentemente, nesta configuração de medida os domínios ferroelásticos deveriam ser indistinguíveis uns dos outros se mapeados com a utilização do filtro citado. Entretanto, este não é o caso das paredes entre domínios onde o strain induzido pela mudança de estado de orientação quebra as regras de seleção. De fato, quando observamos a intensidade relativa de duas regiões centrais e próximas de domínios adjacentes, não é possível encontrar uma diferença considerável. Baseando-se nesta análise, as regiões finas e escuras podem ser associadas com as paredes de domínio.

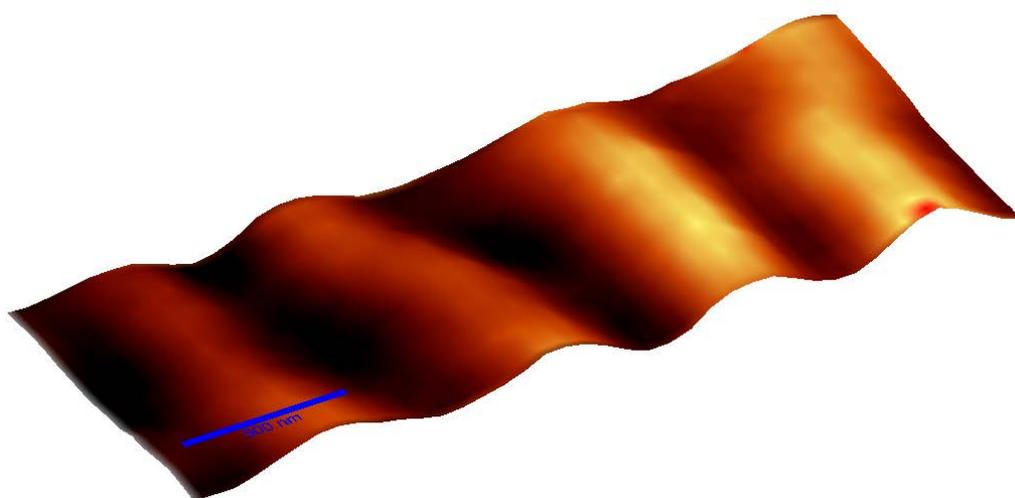


Figura 6.4: Imagem de campo próximo dos domínios em forma de agulha. A barra azul corresponde a 500 nm.

Domínios ferroelásticos paralelos, com espessura inferior ao limite de difração puderam ser detectados por meio da microscopia de campo próximo. A largura a meia altura de domínios do tipo “a” chegou a 257 nm. A Figura 6.4 mostra um exemplo típico de uma imagem de campo próximo de tais domínios. A maioria dos domínios paralelos detectados, no entanto possuía uma espessura um pouco maior.

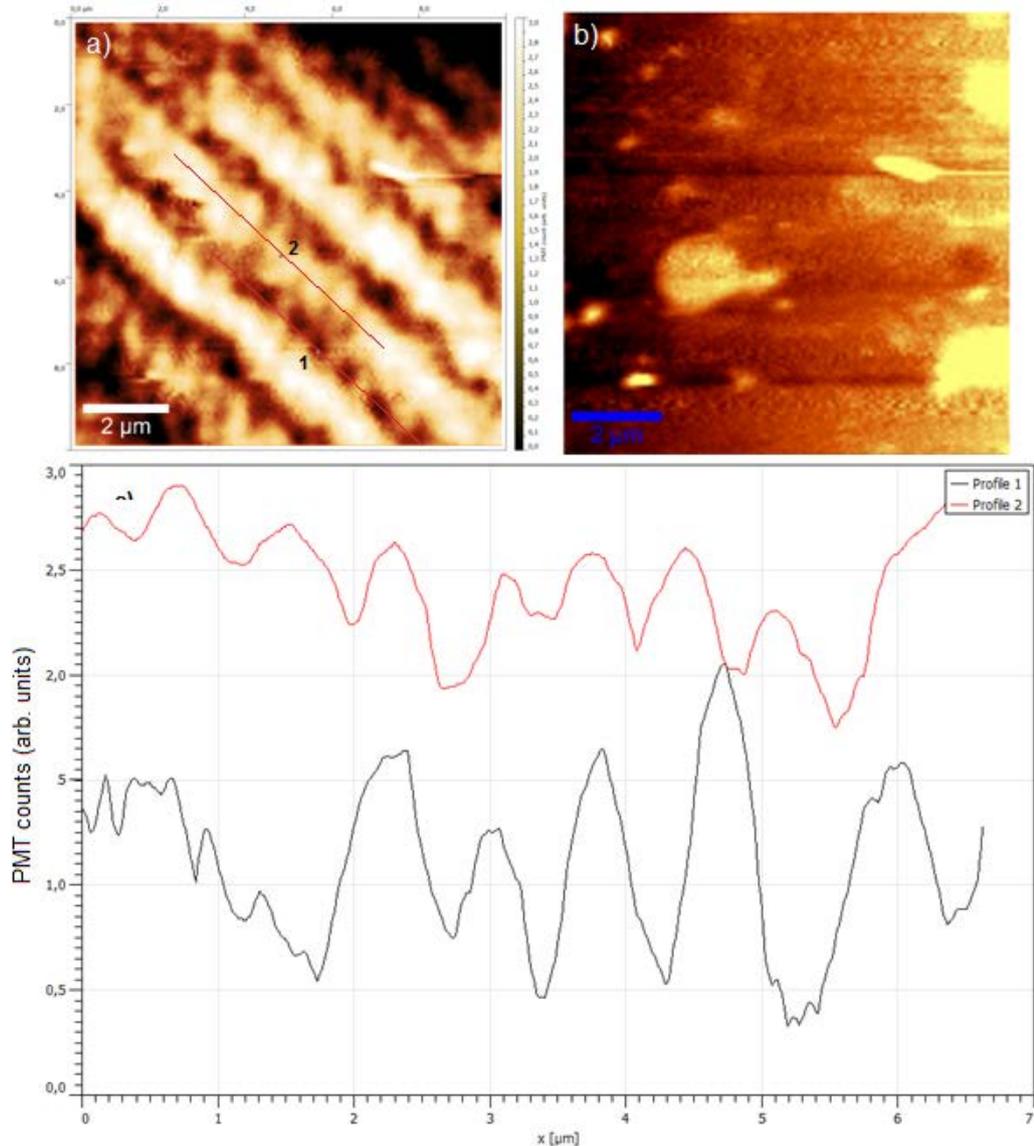


Figura 6.5: Imagem de campo próximo do vanadato de chumbo mostrando um padrão de fundo (a) e sua respectiva topografia (b). Seções transversais de (a) orientadas pelas linhas marcadas.

Além do estudo de cristais com domínios do tipo “a” foram realizadas imagens em amostras nas quais os dois tipos de domínios estavam presentes. A imagem topográfica adquirida simultaneamente, apesar de revelar uma superfície bastante

irregular, não apresentou qualquer relação com as imagens de campo próximo (cf. figura 6.5 a). Nestas últimas podemos observar listras aproximadamente paralelas e muito nítidas, com espessura em torno de um micrômetro. Um observador atento ainda perceberá algumas estruturas paralelas entre si, mais finas e formando um ângulo agudo com as primeiras (cf. figura 6.5 a). Afim de confirmar a existencia de tais objetos, extraímos a seção transversal em duas regiões da imagem seguindo a orientação das linhas mais evidentes, como mostra a figura 6.5 a.

Tanto a seção transversal da parte mais escura da imagem quanto da parte clara, apresentam curvaturas em forma de lombadas sucessivas, cuja largura a meia altura chegou a 217 nm, embora a maioria delas tenha ficado em torno de 400 nm. É preciso levar em consideração, no entanto, que a seção transversal aqui apresentada não é perpendicular ao eixo da estrutura em questão, portanto as “lombadas” possuem uma largura a meia altura maior do que a espessura da estrutura.

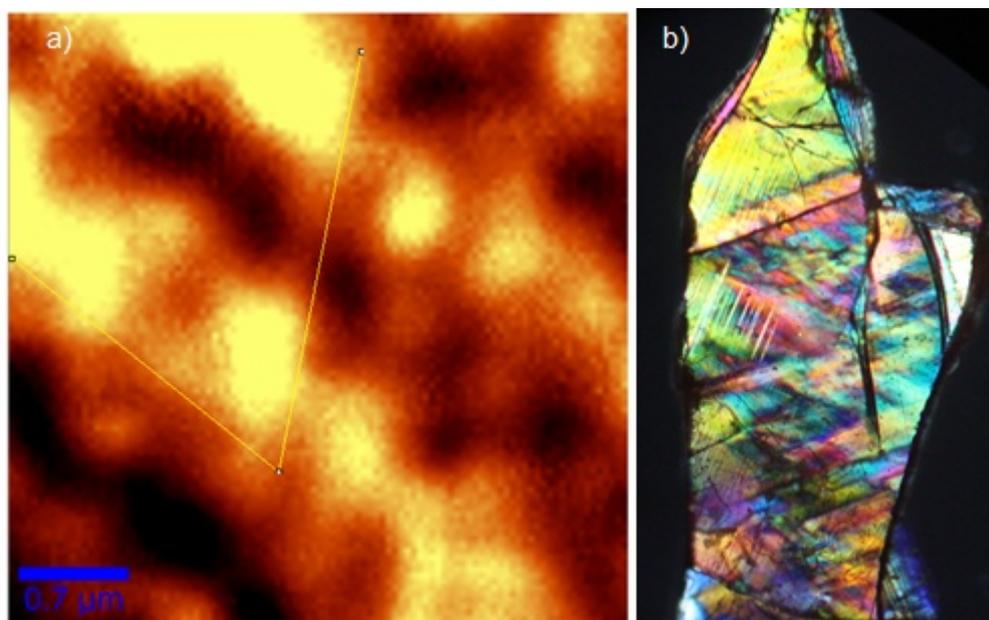


Figura 6.6: Imagem de campo próximo do vanadato de chumbo mostrando estruturas em forma de cunha (a) e cristal com tais tipos de domínios (b).

Ao medir o ângulo agudo entre as duas estruturas, tanto na figura 6.5a quanto na Figura 6.6a encontramos um ângulo de 60° o que concorda bastante bem com o valor da abertura dos domínios em forma de cunha verificados na figura 6.6b. Além

disso, o formato peculiar marcado na primeira imagem citada nos leva à crer que o sinal detectado relaciona-se, de fato aos domínios em forma de cunha.

6.2 Vanadato de Bismuto

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um mineral de fácil crescimento artificial e modificação através da moagem [43,44]. Além de um promissor fotocatalisador na geração de hidrogênio [45] é bastante útil na preparação de materiais ferroelétricos. Mas é provavelmente devido a uma transição ferroelástica, em torno de $250\text{ }^\circ\text{C}$ [46], que o material atrai tanta atenção da comunidade científica [47].

Atualmente são conhecidas três possíveis fases cristalinas, observadas em diferentes temperaturas, para o vanadato de bismuto: tetragonal (dreyerita), monoclinico (clinobisvanita) e ortorrômbico (pucherita) [48].

A fase ferroelástica já citada é termodinamicamente estável e possui estrutura cristalina monoclinica de base centrada cujo grupo pontual é o $2/m$. Possui quatro sítios de rede únicos: Bi (4e), V (4e), O1 (8f) e O2 (8f) (cf. Figura 6.7).

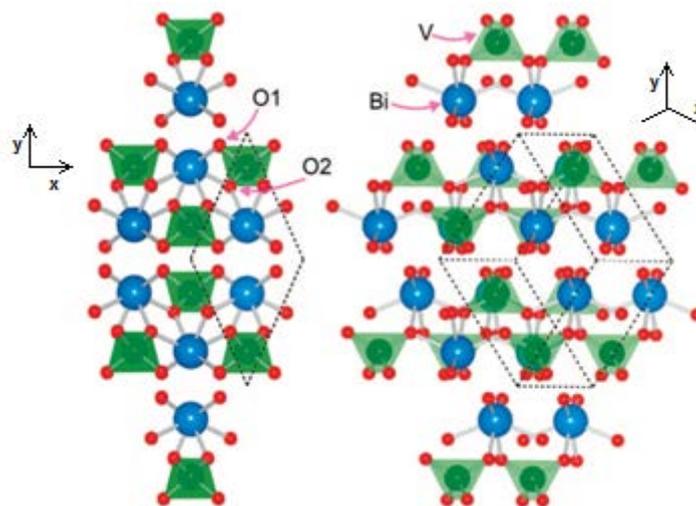


Figura 6.7: Representação da estrutura cristalina do BiVO_4 monoclinico. As esferas azul, verde e vermelha, correspondem ao bismuto, vanádio e oxigênio, respectivamente. A linha pontilhada mostra a célula unitária [45].

Levando em consideração a simetria de inversão do cristal podemos construir uma célula primitiva contendo duas fórmulas, onde as estruturas em camadas Bi-V-O são empilhadas paralelamente ao eixo c . O átomo de bismuto encontra-se no

interior de um octaedro distorcido em cujos vértices encontramos oxigênios, sendo que a menor distância entre o átomo de bismuto e um oxigênio fica entre 2.35 e 2.53 Å. Por outro lado, o átomo de vanádio se encontra no centro de um tetraedro distorcido formado por átomos de oxigênio [45].

Dentre os três materiais ferroelásticos estudados na elaboração deste trabalho, o vanadato de bismuto é o que tem as suas propriedades ferróicas mais amplamente discutidas na literatura. Entretanto, até hoje há apenas um estudo, como o nosso, a respeito das dimensões dos domínios que tenha encontrado domínios com dimensões nanométricas, mas os autores não pareceram dar importância ao fato [49]. No artigo citado, utilizaram a técnica TEM que é, do ponto de vista prático, bem mais complexa do que utilizada neste trabalho. Além disso, existe uma certa dúvida a respeito da fase pontual do composto em temperaturas acima da temperatura de transição ferroelástica. Inicialmente, alguns autores relataram a existência somente de paredes do tipo W' e consideraram o material como pertencente à espécie ferroelástica $4/mF2/m$ [50,51,35]. Por outro lado, estudos de difração de raios-x e ressonância magnética [52] e um outro com ressonância magnética nuclear e microscopia de polarização [53] relataram a presença de paredes cristalograficamente proeminentes.

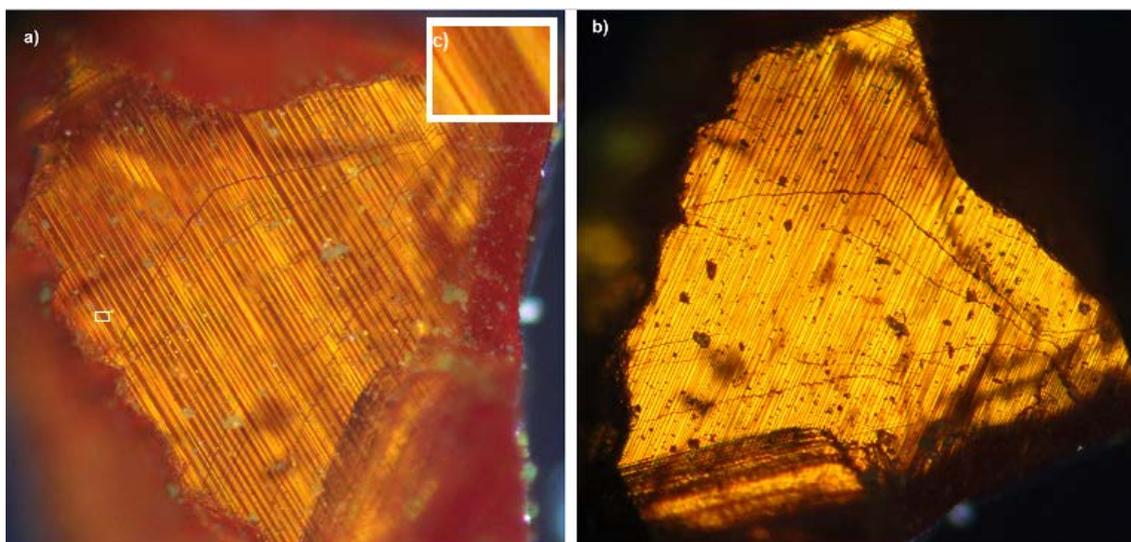


Figura 6.8: BiVO_4 entre polarizadores cruzados em duas orientações distintas.

As figuras 6.8 a e b mostram um mesmo cristal de vanadato de bismuto visto em um microscópio de polarização com polarizadores cruzados. Nas duas

orientações apresentadas (o cristal foi girado de 55° no intervalo de tempo entre a captura das duas imagens) podemos ver claramente os domínios ferroelásticos em forma de listras bem definidas. Olhando diretamente no microscópio para o cristal vemos uma imagem muito semelhante à Figura 6.8a, na qual percebemos dois tipos de listras (claras e escuras) o que poderia nos fazer supor que temos apenas dois estados de orientação. No entanto, se capturarmos a imagem com uma câmera de alta resolução e ampliarmos bastante a imagem, como no *inset* da figura 6.8a, veremos que as listras claras e escuras são formadas por listras ainda menores.

Uma análise utilizando microscopia Raman confocal foi realizada. Como pode ser visto na Figura 6.9, o espectro Raman do vanadato de bismuto apresenta bandas em 137, 202, 318, 360, 706 e 820 cm^{-1} . As bandas em 820, 760 e 360 cm^{-1} foram atribuídas aos modos ν_1 (estiramento simétrico do tetraedro VO_4), ν_3 (estiramento antisimétrico da tetraedro VO_4) e ν_2 (dobramento do tetraedro VO_4), respectivamente; enquanto as bandas abaixo de 300 cm^{-1} são atribuídas a modos da rede [48].

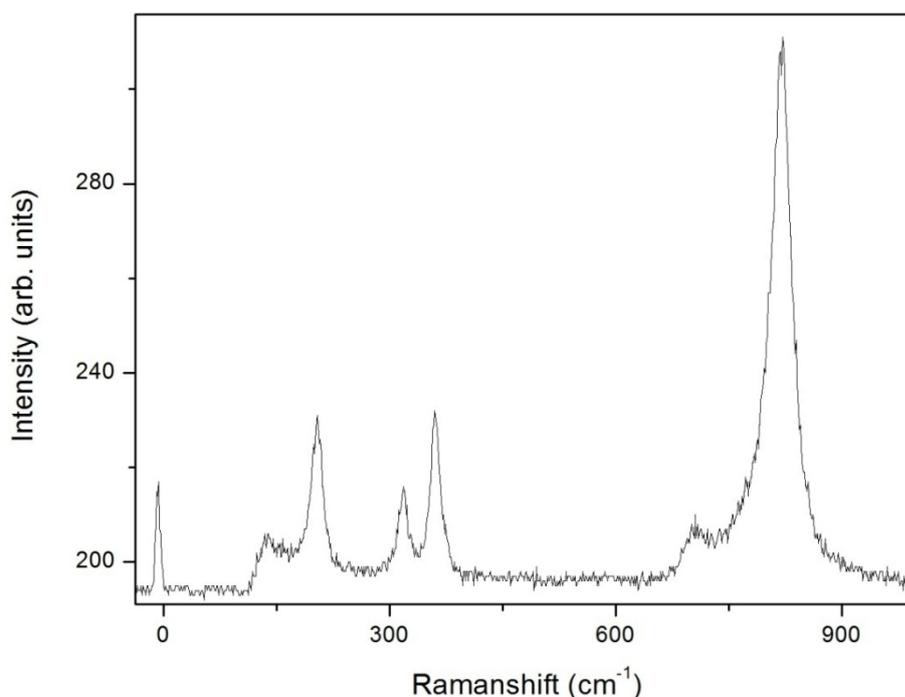


Figura 6.9: Espectro Raman do Vanadato de Bismuto.

A fim de estudar a relação do espalhamento Raman com a presença dos domínios ferroelásticos, fizemos um mapeamento do espectro em uma região com uma área de $400 \mu\text{m}^2 = 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, na qual foram realizadas nove medidas por micrômetro quadrado. Para a geração das Figuras 6.10 a e b, utilizamos o filtro Center of Mass e Sum, respectivamente na região que corresponde aos modos ν_1 e ν_3 (aproximadamente de 690 a 905 cm^{-1}). A imagem proveniente destes dois filtros mostra uma alternância de listras claras e escuras com uma fronteira bem definida. A possibilidade de formar uma imagem utilizando o filtro *Center of Mass* revela uma alteração na intensidade relativa das bandas em questão, além disso, ela garante que a informação coletada não se deve somente uma característica topográfica da amostra. Fato este que pode ser comprovado ao se observar o canto superior esquerdo das duas imagens, nos quais um grande defeito topográfico está presente em somente uma delas. Também foi possível a obtenção de uma imagem relacionada aos modos da rede utilizando o filtro Sum (de 128 a 228 cm^{-1}). As imagens deste tipo, no entanto não apresentaram o mesmo padrão de claros e escuros, mas mostram um contraste somente nas regiões fronteiriças destas listras. Assim, nesta região o domínios são indistinguíveis, mas as paredes de domínios podem ser facilmente identificadas.

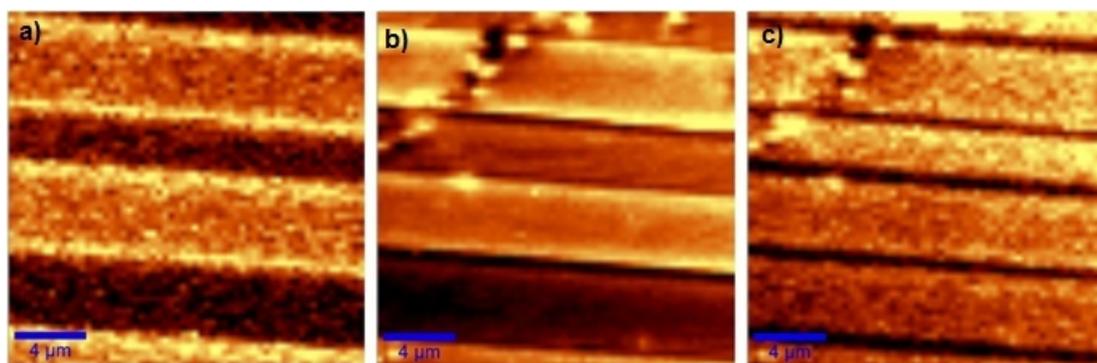


Figura 6.10: Imagens de microscopia Raman confocal. Utilizando os filtros Center of Mass (a) e Sum (b) na região que corresponde aos modos ν_1 e ν_3 . (c) Utilizando o filtro Sum na região dos modos da rede.

Com o intuito de investigar as dimensões dos domínios no BiVO_4 , realizamos medidas de microscopia de campo próximo com captação simultânea da topografia. Os cristais deste material apresentam nítido plano de clivagem perpendicular ao eixo [001] [54]. Devido a isto, optamos por amostras provenientes de clivagens, devido a

sua reduzida espessura e elevada qualidade superficial. As Figuras 6.11 e 6.12 mostram as imagens de campo próximo (e suas respectivas topografias) nas quais os menores domínios detectados estão presentes. As imagens foram feitas em regiões diferentes da mesma amostra após

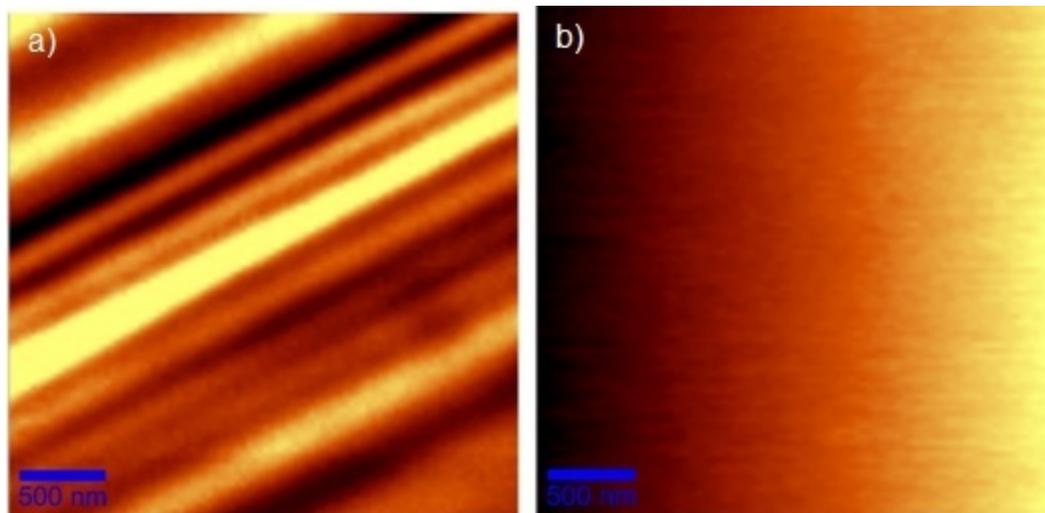


Figura 6.11: Imagem de campo próximo típica do BiVO_4 (a) e sua topografia(b).

uma pequena rotação o que garante a reprodutibilidade do resultado. Além disso, é importante notar que as duas topografias são bastante lisas, dentro de uma precisão nanométrica, e nenhuma delas apresenta qualquer característica relacionada às imagens de campo próximo o que garante que o padrão observado se deve às propriedades óticas e não topográficas da amostra. A Figura 6.12c mostra um perfil da Figura 6.12a orientado segundo a reta desenhada na mesma. A distância entre as duas retas verticais desenhadas no perfil é de apenas 106 nm e nos dá a largura à meia altura do pico entre elas (um domínio). Este comprimento é da ordem do limite de resolução do nosso experimento, sendo assim é possível que o domínio em questão tenha uma espessura ainda menor.

Nas imagens com polarizadores cruzados, era clara a subdivisão das linhas claras e escuras em linhas ainda mais estreitas. No caso das imagens de microscopia campo próximo, podemos observar um comportamento semelhante, mas em uma escala menor. Observemos, por exemplo, as Figuras 6.13 a e b que mostram uma imagem de campo próximo e uma seção transversal orientada pela linha desenhada na mesma, respectivamente. A seção transversal revela claramente

uma estrutura em forma de platôs com espessura micrométrica (entre 2 e 3 μm) e subestruturas com espessura nanométricas. Na região interior dos platôs existe uma espécie intensidade de fundo, só a partir da qual os subdomínios se manifestam. Estas intensidades estão marcadas por linhas horizontais azuis e são diferentes para platôs adjacentes. Além disso, é importante notar que entre estes platôs a intensidade varia muito. Vale ainda ressaltar que o tamanho dos platôs observados nas imagens de campo próximo coincide com o das listras apresentadas pelas imagens de microscopia Raman confocal (cf. Figura 6.10 e 6.13).

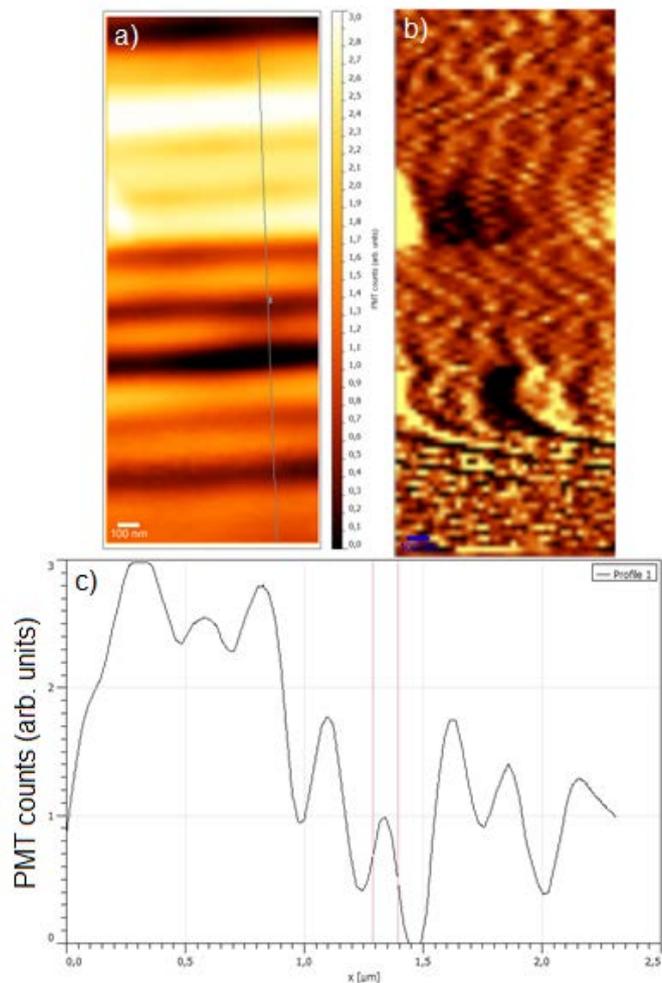


Figura 6.12: Imagem de campo próximo típica do BiVO_4 na qual o domínio mais estreito foi encontrado (a) e sua topografia(b). A figura (c) mostra uma seção transversal de (a) orientada pela reta desenhada na mesma.

Consideremos que a subestrutura tem sua origem na existência de subdomínios. Por um lado, isto nos sugere que as espessuras possíveis para domínios são bem menores do que um micrômetro. E por outro, indicaria a existência de mais de dois estados de orientação possíveis para BiVO_4 na fase ferroelástica. Isto é inconsistente com a espécie ferroelástica $4/mF2/m$ que possui apenas dois estados de orientação distintos [31] e suporta a proposta de alguns autores de que a espécie do BiVO_4 é, na verdade, do tipo $4/mmmF2/m$.

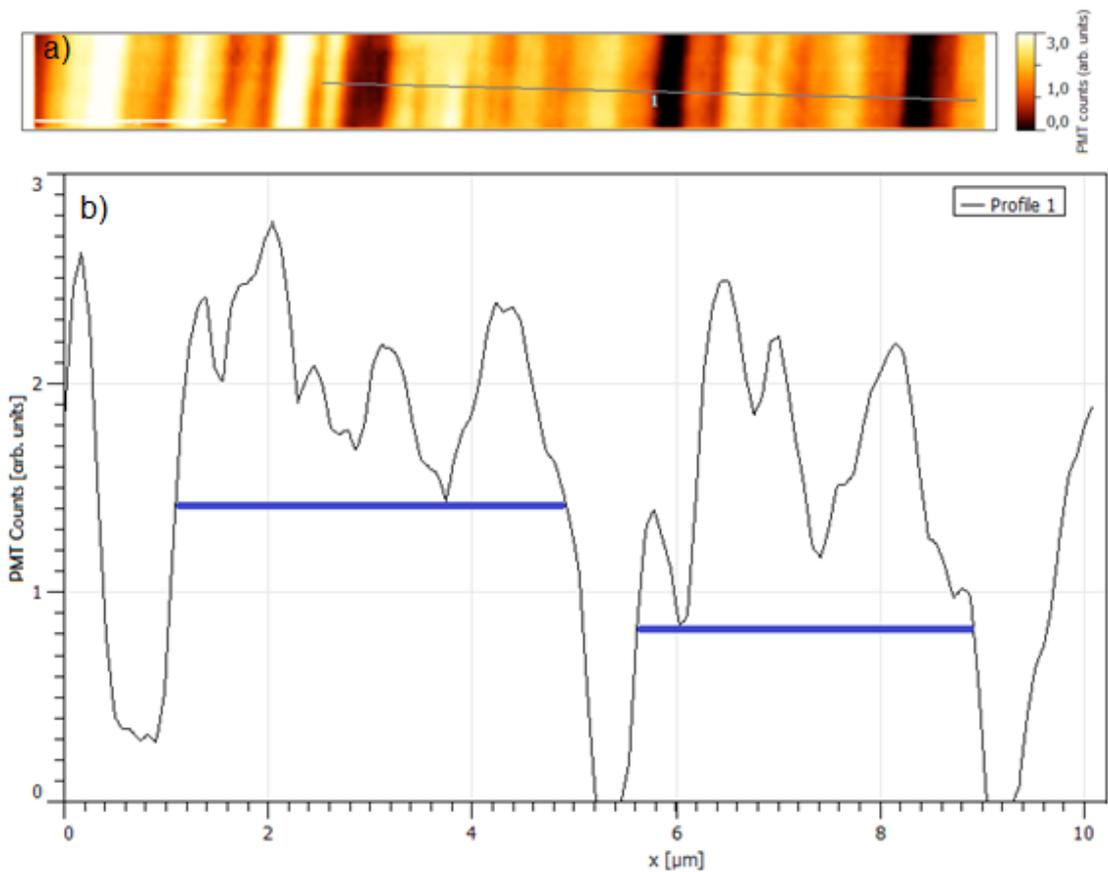


Figura 6.13: Imagem de campo próximo (a) e seção transversal (b) mostrando estruturas em forma platôs.

Todo o nosso estudo de materiais ferroelásticos com a técnica de campo próximo baseia-se na dependência, teoricamente modelada e experimentalmente verificada, do sinal com respeito à orientação da amostra. Além disso, baseia-se no fato de que listras adjacentes nas imagens de campo próximo com tonalidades diferentes possuem orientações diferentes. Para confirmar tal dependência em nossas medidas foi preciso marcar a amostra queimando-a com o laser a fim de garantir uma noção mais ou menos precisa de espaço em nossos experimentos. As

marcações realizadas possuíam o formato de um “L” invertido, como mostra a Figura 6.14.

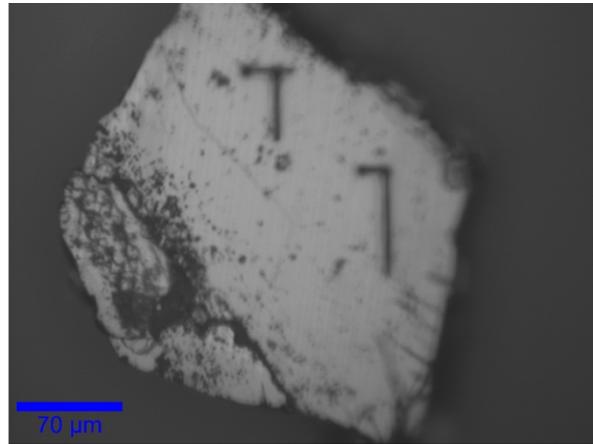


Figura 6.14: Imagem ótica da marcação do cristal estudado.

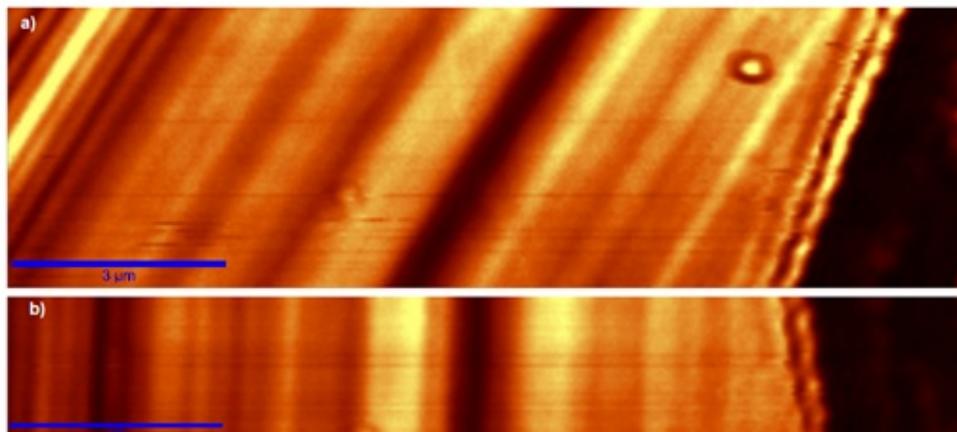


Figura 6.15: Dependência do sinal de campo próximo com relação a orientação do material.

As figuras 6.15 a e b mostram duas imagens da mesma região rotacionadas por um ângulo de aproximadamente 40° . Apesar de não poder garantir uma relação direta entre as intensidades da mesma região da amostra nas duas imagens devido à perturbação inserida no sistema com o processo de rotação da mesma, temos, como dado confiável, a razão entre as intensidades de duas regiões adjacentes. Esta relação sofre uma clara alteração, especialmente na região localizada a esquerda da amostra. É interessante notar que a alteração mais drástica ocorreu em uma região com espessura certamente menor do que 200 nm . Este fato confirma mais uma vez que o que estamos observando são realmente os domínios.

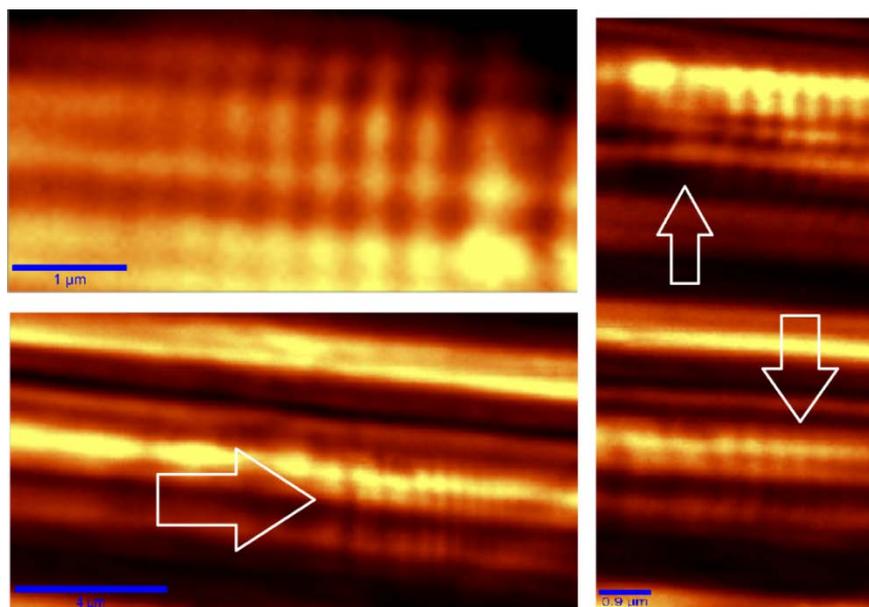


Figura 6.16: Imagens de campo próximo mostrando ondas eletromagnéticas confinadas aos domínios.

Em diversas medidas foi possível a observação de dois tipos de estruturas formando linhas mutuamente perpendiculares, como mostra a Figura 6.16. Estas linhas se cruzam o que pode indicar a presença de um artefato em forma de linha devido á varredura da ponta, mas o fato de que estas linhas estão localizadas somente em algumas regiões da amostra praticamente descarta esta hipótese. Junte-se a isso a leve curvatura apresentada por estas linhas em suas extremidades e o argumento para descartar esta possibilidade está completo. Um dos conjuntos de linhas era sempre menos evidente do que o outro, certas vezes parecendo uma superposição ou modificação no mesmo. Note que um efeito similar foi observado no vanadato de chumbo (Figura 6.5), o que nos levou a suspeitar que poderíamos estar frente a um fenômeno característico das estruturas de domínios possivelmente relacionado a um efeito de guia de ondas.

Um grande número de métodos experimentais têm sido utilizados para visualizar domínios ferroelétricos [55]. Entre eles, a microscopia de campo próximo produz imagens com uma boa resolução lateral das paredes de domínios e foi empregada por diversos autores [56,57,58].

Segundo J. Lamela et al. [57] o alto contraste ótico observado em imagens de campo próximo entre a região do domínio e sua parede sugere claramente a idéia de que um processo de guias de onda ocorre através da estrutura periódica de

domínios. Enquanto os autores do artigo supracitado consideraram o contraste de 80% grande o suficiente para considerar a existência de tais processos, em nossas medidas detectamos um contraste de 90% e 60% para domínios com espessuras em torno de $4 \mu m$ e $200 nm$, respectivamente. Esta dependência do contraste ótico com a espessura do domínio também está de acordo com outro artigo do mesmo grupo [58], no qual se demonstrou que a influência das paredes de domínios em imagens de campo próximo é maior do que alguns micrômetros.

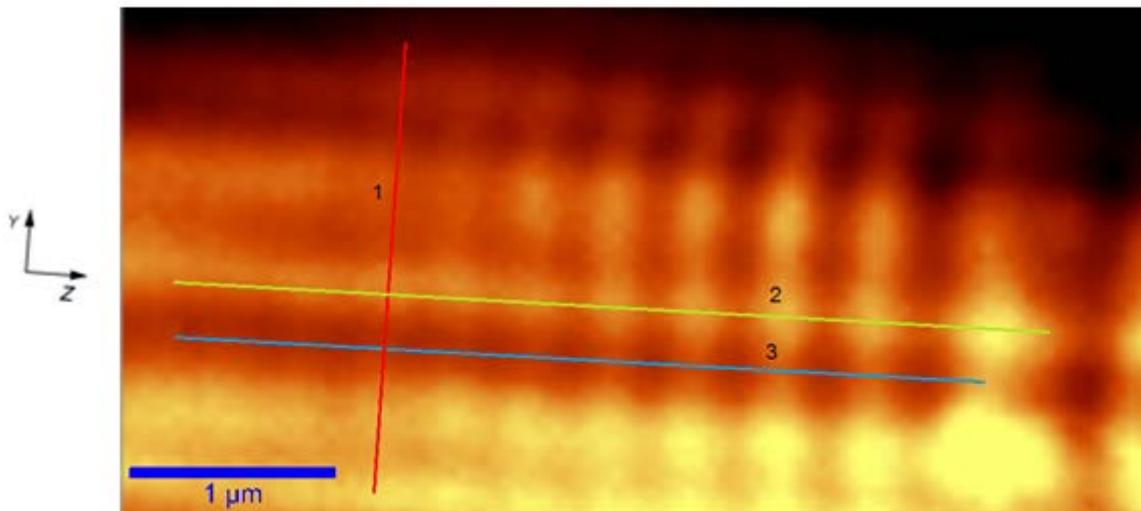


Figura 6.17: Imagem de campo próximo indicando a orientação das seções transversais apresentadas na Figura 6.18.

A fim de investigar tal efeito extraímos seções transversais das mesmas. O primeiro conjunto de seções foi orientado de acordo com as linhas da Figura 6.17 e são expostas nas Figuras 6.18a, 6.18b e 6.18c. Após uma exaustiva extração e análise destas seções observamos que, quando o caráter ondulatório da curva extraída era evidente, o comprimento de onda da radiação utilizada constituía um limite superior para a distância entre duas cristas ou dois vales consecutivos. Além disso, as seções orientadas segundo as retas quase horizontais, de forma particular apresentavam a distância variável entre dois vales ou cristas consecutivas. Tal observação é consistente com o transporte da radiação do laser no interior dos domínios que, por sua vez funcionariam como guias de onda. Antes prosseguirmos com a análise mais profunda destas seções, se faz necessária uma descrição matemática do efeito.

No Capítulo 4 desta dissertação resolvemos as equações de Maxwell para um filme dielétrico envolto por duas camadas de material com índices de refração inferiores. Lá consideramos, por simplicidade matemática, o guia de onda como sendo planar (semelhante a um plano infinito), mas aqui esta aproximação não é razoável, pois nossas imagens são capturadas na superfície do material. Suponhamos que, na média, a onda se desloque na direção do eixo z como indicado na Figura 6.19. Exponho as duas alternativas principais pelas quais se pode fazer uma analogia a todas as outras e, assim, descartar o modelo que trate o guia como sendo planar:

- i. A onda se movimentaria paralelamente ao plano xz , ou seja, o vetor k seria paralelo ao mesmo plano. Nesse caso, para que o modelo fosse válido precisaríamos que os domínios fossem muito grandes na direção do eixo- y o que não acontece.
- ii. A onda se movimentaria paralelamente ao plano yz , ou seja, o vetor k seria paralelo ao mesmo plano. Nesse caso, mesmo que os domínios fossem muito grandes na direção do eixo- x precisaríamos estar medindo longe da parede do domínio o que também não acontece.

Sendo assim, devido à proximidade entre “plano” da imagem (“paralelo” ao plano yz) e o “plano” da superfície do material, devemos analisar o caso como um guia de onda em forma de canal, tendo os domínios como o meio que efetivamente conduz a radiação, enquanto as paredes de domínios e o ar constituem o invólucro com índice de refração menor.

O tratamento matemático para o caso de um guia de onda em forma de canal é um pouco mais complexo do que aquele dado no Capítulo 4, mas através de algumas aproximações podemos tratá-los de forma análoga. A primeira diferença é que não existem modos puramente TE ou TM, mas duas famílias híbridas de modos transversais eletromagnéticos (TEM). Felizmente, os modos que se propagam nestes guias são fortemente polarizados ao longo das direções x e y . Logo, podemos fazer a classificação de acordo com a maior componente do campo elétrico associado àquela radiação eletromagnética. Modos com a maior

componente do campo elétrico ao longo do eixo-x (y) são muito similares aos modos TM (TE) dos guias de onda planares e, por isso são chamados de quasi-TM (TE).

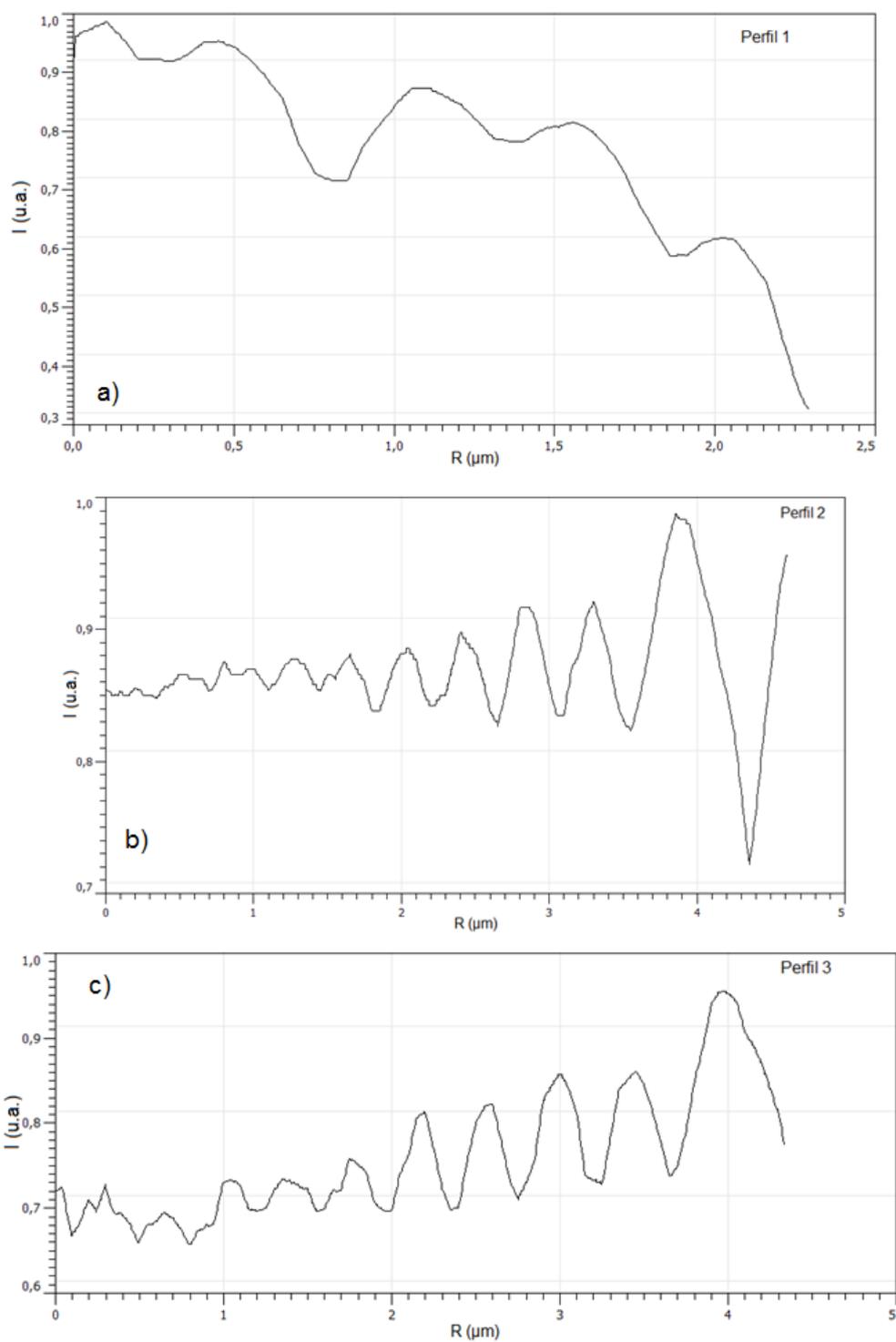


Figura 6.18: Secções transversais orientadas segundo as linhas da Figura 6.17.

Mesmo que as complicações matemáticas surjam, se o índice refração do sistema depender somente das direções x e y , poderemos escrever uma solução da seguinte forma:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{F}(x, y)e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (6.1)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(x, y)e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (6.2)$$

Adotaremos o método do Índice de Refração Efetivo [26], no qual resolvemos o problema em uma das direções perpendiculares à propagação (por exemplo, o eixo- x) de tal forma que a coordenada “ y ” atue como um parâmetro. Desta forma, obteremos um índice de refração efetivo que depende da coordenada “ y ”. Em seguida, resolvemos mais uma vez o problema unidimensional, mas desta vez como o índice efetivo obtido na etapa anterior. Se considerarmos o meio no qual se encontrará a maior parte da radiação como sendo uma barra cuja secção transversal é um retângulo, então o campo vetorial $\mathbf{F}(x, y)$ será oscilante em “ x ” e “ y ”. Por outro lado, fora desta região obteremos uma solução do tipo exponencial decrescente.

As medidas de campo próximo são realizadas a pouquíssimos nanômetros de uma superfície, que pode ser bem descrita de acordo com a Figura 6.19 pela equação $x = cte$. Nesta região $\mathbf{F}(x, y)$ decresce exponencialmente em “ x ” e oscila de forma senoidal em “ y ”. Tal oscilação explica a modulação secundária (com dimensão da ordem de 500 nm) observada em algumas de nossas imagens e cuja secção transversal de uma delas está representada na Figura 6.18a. Apesar da dependência senoidal em “ z ” da expressão 6.1, este modelo simplificado no qual consideramos um único guia, não pode explicar a modulação principal cuja secção transversal está representa, por exemplo, na Figura 6.18b. Isso é devido ao fato de que nossas medidas são, na verdade, médias temporais. Para tanto, precisamos considerar o acoplamento entre as radiações eletromagnéticas em um conjunto de domínios adjacentes.

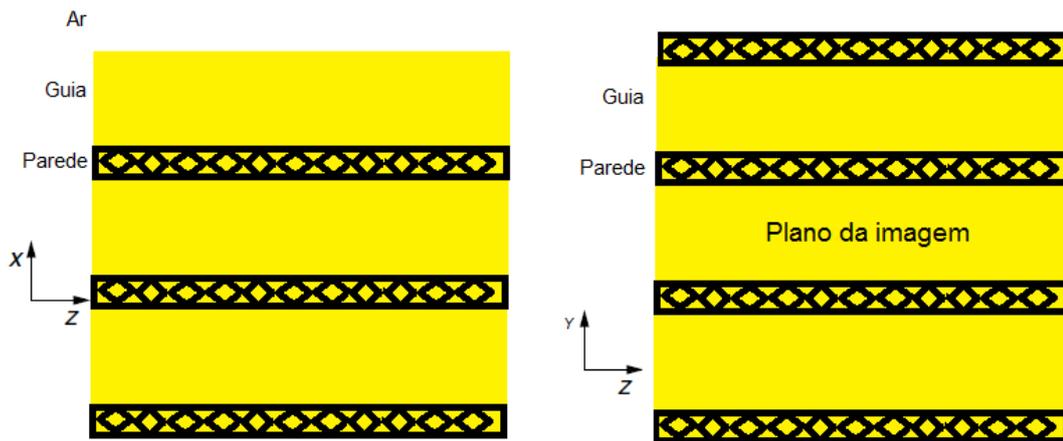


Figura 6.19: Esquema indicando a orientação do deslocamento das ondas em relação às amostras.

Um guia de onda não dissipativo e invariante ao longo do eixo-z admite uma série de modos guiáveis que são definidos pela estrutura do guia e pelas condições de contorno. Existe uma relação de ortogonalidade e completude entre os diversos modos de tal forma que eles podem se propagar independentemente e representar qualquer onda eletromagnética se propagando neste guia.

Se o sistema for levemente alterado, como por exemplo, alterando-se o índice de refração nas proximidades do guia, teremos duas possibilidades para solucionar o problema: ou calculamos os modos normais para as novas configurações, o que pode ser matematicamente bastante complicado; ou expressamos a nova solução através da soma ponderada de modos normais do sistema não perturbado. O que é uma aproximação, mas pode nos dar informações valiosas sobre o que está acontecendo. Neste caso, os índices que multiplicam cada modo são acoplados entre si e funções da distância de propagação “z”.

O campo eletromagnético de uma onda monocromática se propagando ao longo de um guia pode, geralmente, ser bem representado pela principal componente do seu campo elétrico ou campo ótico. Consideremos o sistema composto por dois guias de onda nos quais Ψ_a e Ψ_b descrevem os campos óticos:

$$\Psi_a = A(z)e^{-i\beta_a z} f_a(x, y) e^{i\omega t} \quad (6.3)$$

$$\Psi_b = B(z)e^{-i\beta_b z} f_b(x, y)e^{i\omega t} \quad (6.4)$$

onde $A(z)$ e $B(z)$ estão relacionados através de uma equação diferencial acoplada [27]. Para o caso particular de uma excitação seletiva de dois guias idênticos ($A(0) = 1$ e $B(0) = 0$) teremos que:

$$A(z) = e^{-i\Delta z} \left[\cos(\gamma z) + \frac{i\Delta}{\gamma} \text{sen}(\gamma z) \right] \quad (6.5)$$

$$B(z) = -e^{i\Delta z} \frac{ik}{\gamma} \text{sen}(\gamma z) \quad (6.6)$$

onde k é um parâmetro que mede o acoplamento entre as ondas [26] e:

$$2\Delta \equiv \beta_b - \beta_a \quad (6.7)$$

$$\gamma \equiv (k^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (6.8)$$

Vemos assim que uma modulação surge na direção do eixo de propagação se levamos em consideração o acoplamento entre dois destes guias. Tal resultado está em total acordo com as imagens capturadas. Esta interpretação justifica-se pelo fato de que os domínios ferroelásticos (guias de onda) encontram-se separados somente por suas minúsculas paredes de domínio o que propicia um forte acoplamento [57].

Simulações baseadas no método numérico BPM (do inglês: *Beam Propagation Method*) foram realizadas para auxiliar na interpretação relacionada das modulações e acoplamentos. O BPM é ordinariamente utilizado na solução da equação de Helmholtz sob a hipótese de uma variação lenta da função envelope.

Em nossa simulação adotamos domínios de dimensão lateral igual a $5 \mu m$, mas com dois índices de refração distintos: $n_A = 2,4$ e $n_B = 2,4001$ [59]. A diferença de índices de refração foi estimada por analogia com as observações realizadas em arranjos periódicos de domínios ferroelétricos. Tais domínios foram intercalados formando uma grade do tipo ABAB. Além disso, por simplicidade matemática a dimensão lateral das paredes de domínio foi desprezada. Seguindo a referência [60], a propagação da luz foi considerada ao longo da grade de domínios. Na Figura

6.20a vemos um exemplo deste tipo de simulação na qual o padrão de claros e escuros de uma imagem real (Figura 6.20b), bem como as, já citadas, modulação principal e secundária foram muito bem reproduzidas. Ao observarmos a intensidade do campo elétrico na direção do eixo-z, particularmente na região dos asteriscos, verificamos uma espécie de amortecimento do mesmo, exatamente como mostrado nas secções transversais da Figura 6.17. Assim, os resultados obtidos nas simulações BPM, ainda que preliminares, estão em bom acordo com o sinal detectado em imagens de SNOM.

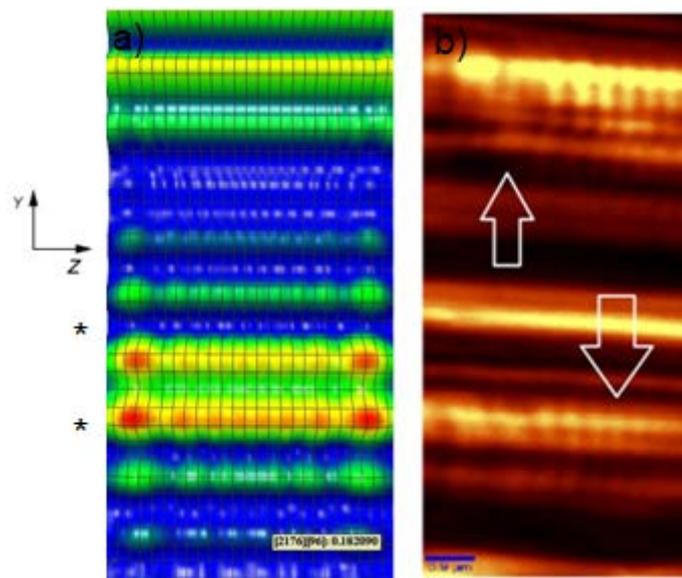


Figura 6.20: Simulação BPM de domínios no BiVO_4 (a) comparada a imagem real de campo próximo reais (b).

Sendo assim, tudo indica que dois efeitos influenciaram predominantemente as imagens de domínios ferroelásticos obtidas através da técnica de microscopia de campo próximo. Cada um dos efeitos relaciona-se mais diretamente ao primeiro ou ao segundo termo da Equação 3.50:

- i. Geração de dipolos por radiação eletromagnética: permite a obtenção de imagens mais puras no que se refere à geometria de uma grade de domínios.
- ii. Funcionamento dos domínios como guia de onda: tal efeito gera imagens que não correspondem fielmente à geometria dos domínios, mas revelam o processo de interferência e acoplamento entre os diversos modos permitidos.

6.3 Troegerita

A *troegerita*, $H_2(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, é um mineral que pertence ao grupo das *metatorbenitas*, pois possui uma fórmula do tipo: $A^z(UO_2XO_4)_z \cdot nH_2O$, onde A pode ser quase qualquer cátion monovalente ou bivalente, X=As ou P e n é um inteiro que varia de 2 à 8.

O conjunto de amostra de arseniato de urânio hidratado a qual tivemos acesso para a elaboração deste trabalho era relativamente heterogêneo com relação a sua estrutura macroscópica. A começar pelo perfil que às vezes é composto de quatro ou oito lados, sendo que os maiores cristais pertencem a última classe. Alguns possuíam uma saliência na região central perpendicular ao eixo [001]. O último tipo de cristal era composto de placas com perfil retangular empilhadas paralelamente ao eixo cristalográfico [001] e sem qualquer saliência [61,62]. Estas placas eram facilmente separadas o que permitia a obtenção de amostras consideravelmente finas. Como nosso objetivo principal está relacionado à obtenção de imagens de SNOM no modo transmissão, os cristais deste material selecionados por nós pertenciam ao último grupo descrito.

Ao serem resfriados, os cristais de *troegerita* crescidos artificialmente apresentam uma transição de fase de primeira ordem, em torno da temperatura ambiente, de uma fase paraelástica tetragonal para uma fase ferroelástica monoclinica [63]. A temperatura de transição não é a mesma para todas as amostras e varia de 18°C a 28°C [61]. Essa temperatura relativamente baixa de transição consistiu na primeira dificuldade significativa na caracterização deste material, pois muitas vezes o composto perdia os domínios simplesmente pelo fato de serem iluminados por um tempo um pouco mais prolongado pela luz de um microscópio.

Quando observado em um microscópio de polarização com polarizadores cruzados, acima da temperatura de transição, vemos um material isotrópico e aproximadamente homogêneo (cf. Figura 6.21b). Por outro lado, abaixo da temperatura de transição, domínios ferroelásticos, na sua maioria com formato de agulha, são observados. No cristal estudado, os domínios cresciam com o eixo da

agulha paralelamente aos eixos tetragonais [100] e [010], com paredes de domínios orientadas segundo as direções [100], [010], [110] e [1 $\bar{1}$ 0]. Além dos domínios acima descritos foi possível observar domínios em forma de grade cuja origem está relacionada à história das transições de fase do material [62] (cf. Figura 6.21a). Paredes de domínios como estas são consistentes com o modelo de Sapriel para as espécies $4/mmmF2/m(s)$ e $4/mmmF2/m(p)$. Vale ressaltar que quando um cristal inicialmente abaixo da temperatura de transição era aquecido até perder totalmente os domínios e em seguida resfriado até o reaparecimento dos mesmos, a orientação dos novos domínios era relacionada, mas distinta da orientação original. Além disso, de acordo com a ref. [61], cada domínio é subdividido em vários subdomínios com formato um pouco irregular. Sendo um dos objetivos deste trabalho o estudo destas subdivisões.

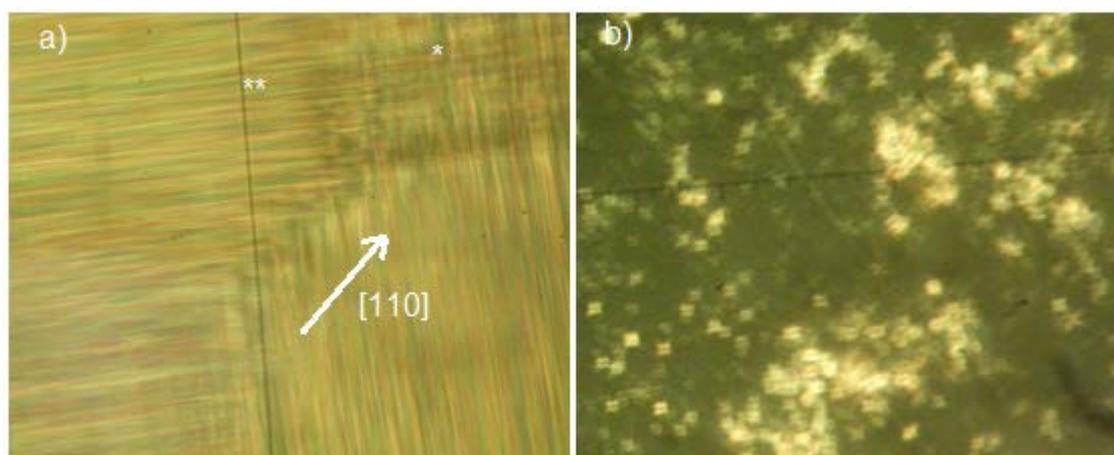


Figura 6.21: *Troegerita* em uma temperatura abaixo (a) e acima (b) da temperatura de transição ferroelástica. A seta indica a direção [110]. O asterisco simples indica a presença de domínios em grade, enquanto o duplo asterisco indica um indício de um deslocamento macroscópico de domínios.

Após um breve estudo das propriedades dos domínios vistos sob um microscópio de polarização com polarizadores cruzados, a microscopia Raman (e de fotoluminescência) confocal, foram utilizadas para a caracterização dos mesmos. As primeiras tentativas em obter quaisquer informações falharam devido ao aquecimento da amostra, que era grande o suficiente para induzir uma transição de fase, devido ao laser. A fim de superar tal dificuldade utilizamos um peltier para resfriar a amostra enquanto a medida era realizada. Um *peltier* transfere calor de seu *lado frio* para o seu *lado quente* mediante a aplicação de uma diferença de

potencial em seus terminais. Devido às leis da termodinâmica o calor total produzido é maior do que o calor retirado do lado frio. Além disso, a distância entre os lados frio e quente do *peltier* é relativamente pequena o que nos obriga a retirar calor do lado quente afim de que o mesmo não retorne e aqueça o lado frio acima da temperatura ambiente. Para isso, fixamos, no lado quente do peltier, com o auxílio de uma pasta térmica, uma placa de cobre cheia de canaletas por onde fazíamos passar água corrente. Com este aparato, fomos capazes de atingir a temperatura de 4°C o que possibilitou um breve estudo do espectro em função temperatura e o mapeamento dos domínios.

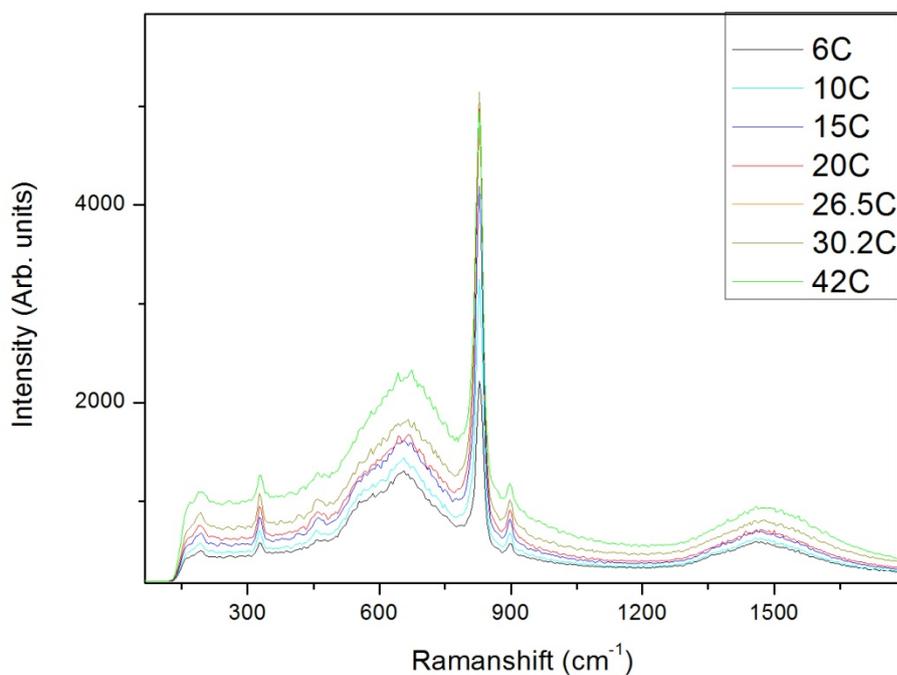


Figura 6.22: Espectro Raman do arseniato de uranilo em função da temperatura.

A Figura 6.22 mostra os espectros obtidos no intervalo estudado. Para a linha de laser com a qual foram realizadas as medidas (532 cm^{-1}), há uma banda larga centrada em torno de 700 cm^{-1} (composta pela soma de pelo menos duas bandas). Esta foi a única que apresentou alterações significativas entre a fase paraelástica e ferroelástica. Note que há uma modificação do seu formato relacionado com o aumento da temperatura com uma conseqüente alteração do seu centróide. Isso indica que esta banda está relacionada, de alguma forma, aos domínios ferroelásticos.

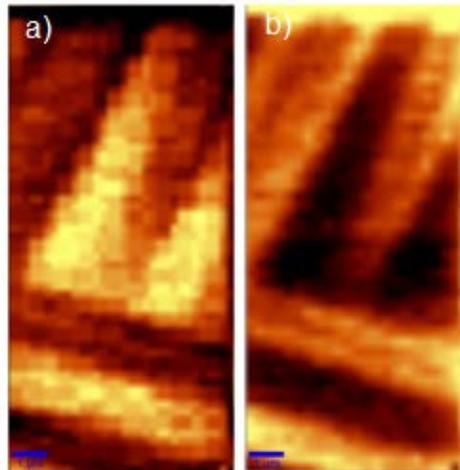


Figura 6.23: Imagens de microscopia Raman confocal de domínios paralelos e perpendiculares do arseniato de urânio.

A fim de confirmar a relação da banda larga apresentada pelo material e obter algum entendimento a respeito da estrutura de domínios do material em questão, fizemos um mapeamento do espectro em uma região com uma área de $91 \mu\text{m}^2 = 6.5 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$, na qual foram realizadas nove medidas por micrômetro quadrado. Para a geração das Figuras 6.23 a e b, utilizamos dois filtros disponíveis no software *Witec Project*. O primeiro calcula o centróide de uma região selecionada do espectro (filtro *Center of Mass*) e associa um tom de cor tanto mais claro quanto maior for a posição do mesmo, por sua vez o segundo calcula a área abaixo de uma região selecionada do espectro (filtro *Sum*) e associa um tom de cor tanto mais claro quanto maior for o valor dessa área. A tabela 4.1 sumariza as propriedades utilizadas na geração das imagens:

Figura	Filtro	Região espectral cm^{-1}
6.23 a)	Center of Mass	551.5-852
6.23 b)	Sum	428-858

Tabela 6.1: Filtros utilizados na geração de imagens confocais.

Nas duas figuras podemos observar domínios em forma de agulhas paralelas e perpendiculares com uma espessura aproximada de $1.5 \mu\text{m}$. Note-se que a primeira imagem corresponde, aproximadamente, a um negativo da segunda: quando a área abaixo da região do espectro aumenta o centróide daquela região é deslocado para números de onda menores o que indica que uma parte considerável

do aumento da mesma área corresponde ao aumento da banda de menor energia que compõe o espectro no intervalo espectral selecionado. Podemos ver, no entanto, que a Figura 6.3 b é mais bem definida, o que indica que a variação do centróide é a principal, mas não a única alteração na região espectral que ocorre em diferentes pontos dos domínios ferroelásticos.

Em materiais similares ao estudado neste trabalho os modos Raman na região do espectro utilizado para o mapeamento poderiam ser associadas ao movimento de libração das moléculas de água [64], que corresponde a um movimento oscilatório da molécula como um todo, em torno de uma orientação preferencial. Este movimento depende da vizinhança da molécula de água que por sua vez varia na região entre os domínios, pois aí acontece uma transição mais ou menos suave de um estado de orientação para outro, o que provoca uma distorção das células unitárias na região da parede de domínios. Alguns autores chegaram a sugerir que os domínios observados no arseniato de urânio são, na verdade, devidos a uma distribuição irregular das moléculas de água e não a ferroelasticidade [65]. No entanto a seção de espalhamento da água é usualmente muito baixa, o que não é compatível com a intensidade destas bandas. Por outro lado, espectros Raman obtidos com diferentes comprimentos de onda confirmam que estas bandas estão associadas à luminescência do urânio. Assim, as variações do campo cristalino entre as duas fases da troegerita são refletidas na luminescência e permitem identificar a transição de fase.

Já mencionamos que a ref. [61] foi capaz de detectar a existência de subdomínios relativamente irregulares em amostras de troegerita sintética. Com o intuito de investigar estes domínios com resolução nanométrica, realizamos medidas de microscopia de campo próximo, com captação topográfica simultânea.

Como as medidas foram realizadas em uma configuração de transmissão e o material podia ser facilmente clivado, optamos por amostras em forma de lâminas provenientes das clivagens, que apresentariam duas propriedades muito desejáveis em uma medida como essas: pequena espessura e uma superfície com ausência de defeitos. As Figuras 6.24 a e b correspondem a uma imagem com uma área de $100\mu\text{m}^2 = 10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ de campo próximo e a sua respectiva topografia. A imagem

de campo próximo apresenta uma estrutura de domínios em forma de grade na mesma forma geral daqueles que podem ser observados por meio de um microscópio de polarização com polarizadores cruzados. A topografia, por outro lado, dentro de uma precisão axial de unidades de nanômetro, é completamente lisa, o que garante que o padrão observado nas medidas de campo próximo não são relacionados a propriedades topográficas da superfície, mas a propriedades óticas da mesma. Como citado na ref. [61], os domínios apresentam uma irregularidade considerável, mas em algumas regiões podemos ver uma estrutura quadrangular bem definida como no caso da Figura 6.24 c.

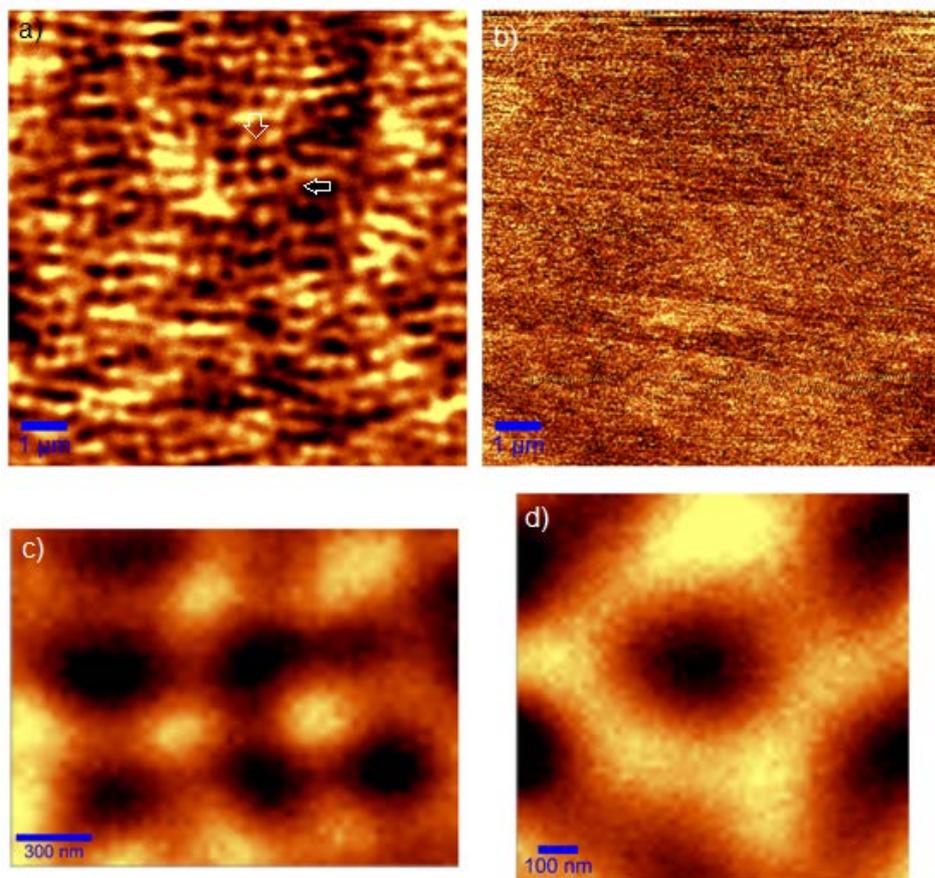


Figura 6.24: Imagem de campo próximo do padrão em forma de grade (a, c, d) e topografia da mesma região (b). As setas verticais e horizontais na figura (a) indicam as regiões correspondentes às imagens (c) e (d).

Devido à relativa complexidade do padrão presente na Figura 24 (a) optamos por um tratamento de dados utilizando a técnica da Transformada de Fourier Rápida (FFT) e a sua inversa. Se uma imagem como $N \times N$ pixels, em escala de cinza, por exemplo, for representada pela função $I(n, m)$ onde n e m localizam um determinado

pixel, a FFT tem como entrada a função $I(n, m)$ no domínio da intensidade e como saída uma função:

$$F(h, k) = \sum_{h=0}^N \sum_{k=0}^N I(n, m) \exp\left[\frac{2\pi i}{N}(hn + km)\right] \quad (6.9)$$

A função $F(h, k)$ é, em geral, um número complexo e, como todo número complexo, pode ser escrito como o produto de seu módulo por um número complexo unitário com uma fase real. Se utilizarmos como entrada a Figura 6.24(a) com uma função janela do tipo Hann, obtemos as figuras 6.25 a e b que representam o módulos e a fase da função de saída da FFT, respectivamente. Nestas duas imagens destacam-se a simetria mais ou menos retangular da distribuição de intensidades e o padrão em forma de linhas nas proximidades dos eixos $h = 0$ e $k = 0$ na distribuição da fase.

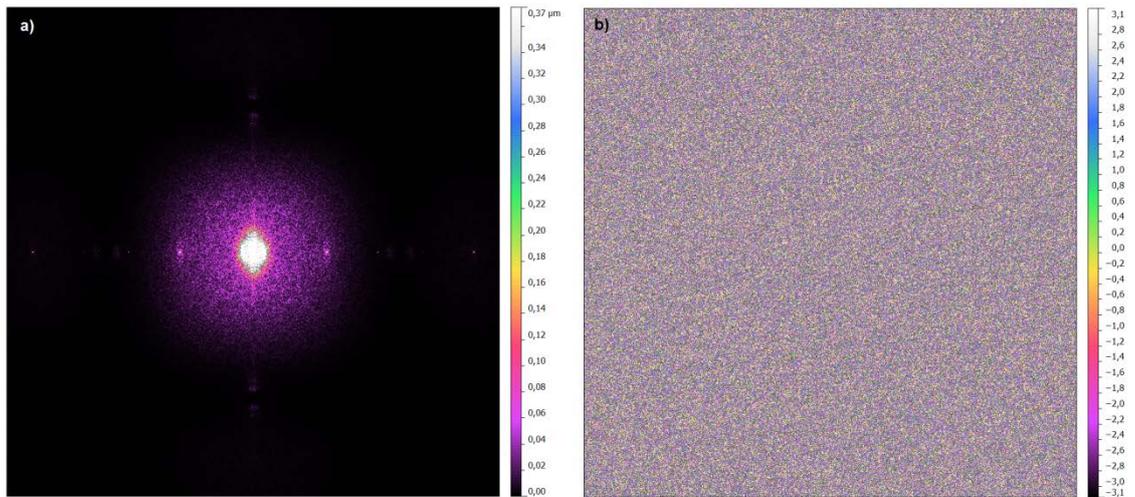


Figura 6.25: Módulo (a) e fase (b) da transformada de Fourier da Figura 6.24a.

Por sua vez, a imagem original pode ser obtida a partir da sua transformada de Fourier pela aplicação de uma transformada inversa de Fourier:

$$I(n, m) = \frac{1}{N^2} \sum_{h=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}-1} \sum_{k=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}-1} F(h, k) \exp\left[-\frac{2\pi i}{N}(hn + km)\right] \quad (6.10)$$

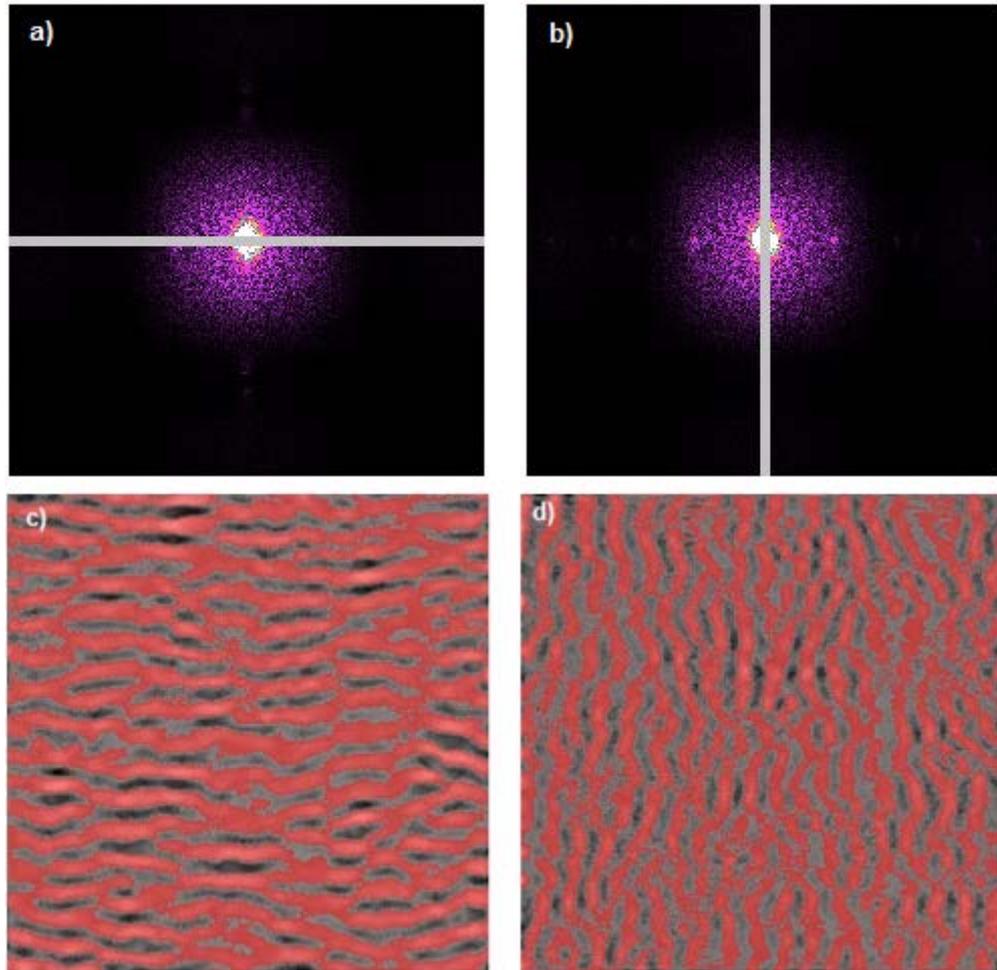


Figura 6.26: Filtros utilizados (a) e (b) na geração das imagens (c) e (d), respectivamente.

Muitas vezes é útil que descartemos certa parte da informação contida na transformada de Fourier para obter, através da transformada inversa uma imagem com um certo tipo de informação desejada. Quando observamos o padrão de campo próximo até agora discutido, percebemos que existem linhas horizontais e verticais, as quais queremos separar com a utilização da técnica da transformada de Fourier. Para isso utilizamos as máscaras mostradas nas Figuras 6.26 a e b. Para obter as Figuras c e d, respectivamente, o único tratamento adicional foi o realce (com a cor vermelha) dos padrões obtidos com o auxílio de um marcador do tipo *threshold*, ou seja, que marca com a cor vermelha todo pixel onde se verifica:

$$I(n, m) \geq t \quad (6.11)$$

onde t é uma constante escolhida para uma determinada imagem.

A primeira, e talvez mais importante, observação a ser feita é que este tratamento da imagem confirma que o padrão de campo próximo é de fato composto de dois padrões: um aproximadamente vertical e outro aproximadamente horizontal. Um segundo comentário relaciona-se a irregularidade das linhas. As irregularidades não são raras e muitas vezes abruptas o que pode indicar a presença de defeitos de deslocamento na rede cristalina do material. Marcamos com um asterisco estes defeitos na Figura 6.27 e verificamos um considerável alinhamento o que confirma a hipótese dos deslocamentos.

Além disso, não são raras as vezes em que os defeitos nas linhas verticais relacionam-se com os das horizontais como, por exemplo no caso da Figura 4.4 d na qual uma distorção horizontal e outra vertical gerou uma estrutura hexagonal ao invés da retangular típica. Se considerarmos ainda o fato de que o alinhamento dos defeitos marcados faz muitas vezes um ângulo consideravelmente menor do que 90° com a horizontal teremos bons indicativos de que os dois sub-padrões encontram-se no mesmo plano.

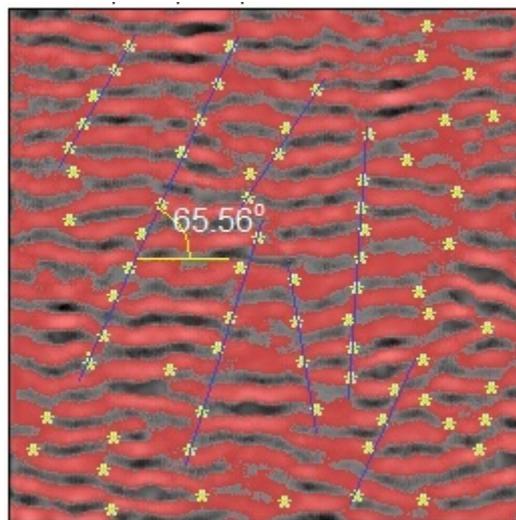


Figura 6.27: Defeitos na estrutura dos domínios.

Nós ainda aquecemos o cristal observado até uma temperatura superior a 40°C , a fim de garantir a ocorrência da transição de fase ferroelástica. As imagens de campo próximo durante o resfriamento da amostra revelaram a ausência de qualquer padrão até que a mesma atingisse a temperatura ambiente. O novo padrão de campo próximo revelou-se completamente diferente do primeiro. A nova imagem

mostra, provavelmente, a região de transição entre dois conjuntos de domínios aproximadamente paralelos (cf. Figura 6.28), um deles formando um ângulo de 45° e 90° com a horizontal, respectivamente. Os novos domínios apresentam uma largura a meia altura da ordem de 200 nm . Esta imagem está de acordo com as referências [61,62] que citam uma alteração do padrão após duas transições ferroelásticas em sentidos opostos, além de confirmar que o padrão detectado é de fato devido aos domínios ferroelásticos.

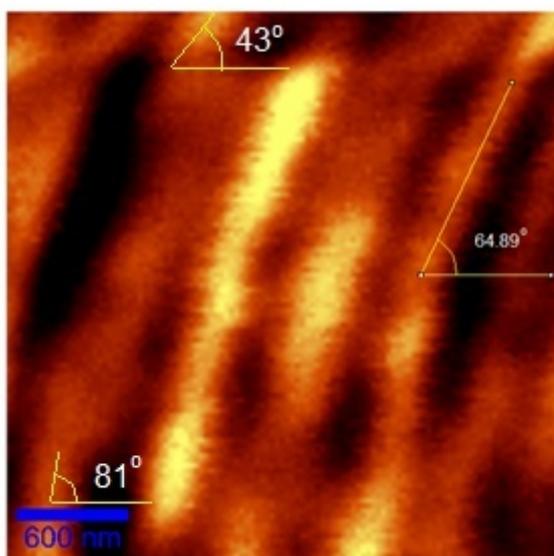


Figura 6.28: Domínios após aquecimento e resfriamento do material.

Nos dois compostos previamente estudados, os vanadatos de chumbo e de bismuto, as fases ferroelásticas se caracterizam preferencialmente por estruturas de domínios paralelos. Os mesmos, em bom acordo com os resultados observados por outros autores para domínios ferroelétricos, atuam como guias de ondas acopladas e geram uma modulação característica nas imagens de campo próximo. Já na troegerita, os domínios formam preferencialmente estruturas bidimensionais. Considerando a hipótese das guias de onda acopladas, vemos que os padrões observados nas figuras 6.24 e 6.26 seriam compatíveis com uma rede de domínios deste tipo, já que podem ser facilmente decompostos em dois conjuntos quase ortogonais. No entanto, o tratamento detalhado deste fenômeno requer a análise de redes de guias de ondas bidimensionais, o que escapa aos objetivos desta dissertação e será abordado em trabalhos futuros.

7 CONCLUSÃO

Com a finalização deste trabalho podemos concluir que, apesar de pouco utilizadas no estudo de domínios ferroelásticos, as técnicas Microscopia de Campo Próximo e Microscopia Raman Confocal mostraram-se não apenas efetivas, mas complementares no que diz respeito ao estudo de materiais com tais domínios.

A microscopia de campo próximo é capaz de investigar estes domínios com uma resolução superior ao limite de difração, em parte, devido ao fato de a relação entre o sinal de dois domínios adjacentes depender da transformação de um tensor simétrico de segunda ordem, da mesma forma que depende a transformação do tensor que caracteriza um estado de orientação em um material ferroelástico. E em parte devido ao funcionamento dos domínios como guias de onda que influenciam na geração de imagens que não correspondem fielmente à geometria dos domínios, mas revelam o processo de interferência e acoplamento entre os diversos modos permitidos.

Em geral, observamos que as imagens de campo próximo apresentam modulações que poderiam estar associadas ao fato de que os domínios se comportam como guias de ondas, as quais podem estar acopladas devido à proximidade entre domínios vizinhos. Os três compostos investigados nesta dissertação apresentam padrões de domínios uni e bidimensionais, os quais são refletidos na modulação do sinal de campo próximo. Ainda que um fenômeno deste tipo (para o caso unidimensional) tenha sido reportado para compostos ferroelétricos, é apresentado pela primeira vez para domínios ferroelásticos neste trabalho. Uma análise mais cuidadosa destes resultados, que permita obter valores quantitativos e descrever o caso bidimensional requer o estudo detalhado de estruturas com variações periódicas 1D e 2D do índice de refração o que será abordado em trabalhos futuros.

Por outro lado, a Microscopia Raman confocal é sensível à diferentes orientações dos domínios por meio da dependência do espectro Raman na orientação da estrutura cristalina com relação a polarização do laser, além de ser sensível ao strain induzido na região de transição entre os estados de orientação.

.A *troegerita* apresentou domínios em forma de agulhas paralelas e perpendiculares que puderam ser mapeadas utilizando a Microscopia Raman por meio de uma banda relacionada à luminescência, apresentando domínios consistentes com a espécie $4/mmmF2/m$ de Aizu. Por outro lado, os domínios em forma de grade, também observados na microscopia ótica de polarização, foram detectados nas imagens de SNOM com dimensões em torno de 180 nm. Por meio de um tratamento de imagem baseado na transformada de Fourier foi demonstrado a presença de possíveis falhas de deslocamento na estrutura cristalina. Além disso, verificou-se óticamente uma alteração completa do padrão de domínio observado por meio de duas “transições ferroelásticas” sucessivas e em sentidos opostos.

No *Vanadato de Chumbo* foram detectados, por meio da microscopia de polarização, domínios em forma de agulha e em forma de cunha não mais presentes a 426 e 480 K, respectivamente. Os domínios foram facilmente mapeados por meio da Microscopia Raman Confocal utilizando o filtro Sum para a geração de imagens, tendo por base os modos vibracionais ν_1 . Nesta configuração de medida, os domínios ferroelásticos deveriam ser indistinguíveis, entretanto, este não é o caso das paredes entre domínios onde o strain induzido pela mudança de estado de orientação quebra as regras de seleção. Embora menores do que os domínios estudados pela técnica confocal supracitada, os domínios em forma de agulha observados pela microscopia de campo próximo revelaram, sem contar com raras exceções, domínios em forma de agulha com espessura maior do que o limite de difração. Além disso, foram observadas estruturas que formavam um ângulo de aproximadamente 60° , concordando assim bastante bem com o ângulo de abertura das cunhas observadas sob o microscópio ótico.

O vanadato de bismuto, quando observado em um microscópio ótico polarizado, apresentou domínios ferroelásticos em forma de listras bem definidas. Quando tais listras foram observadas sob a ação de um forte zoom observou-se uma subdivisão das mesmas, indicando que o material em questão pertence, na verdade, à espécie $4/mmmF2/m$, como sugeriram alguns autores. Imagens utilizando a microscopia Raman confocal puderam ser geradas utilizando os filtros Sum e Center of Mass. Ambas revelaram um padrão em forma de listras com uma espessura em torno de $4 \mu m$. Este material apresentou os domínios mais estreitos,

com uma largura a meia altura de 106 nm , quando observados por meio da SNOM. Devido à relativa facilidade de obtenção de boas imagens deste material, foi possível comprovar a dependência da imagem adquirida com relação à orientação entre o cristal e a ponta utilizada. Foram ainda capturadas imagens que revelavam estruturas em forma de platôs cujas larguras são da mesma ordem das listras observadas nas imagens de microscopia Raman, indicando a presença de subdomínios, confirmando mais uma vez a hipótese da espécie $4/mmmF2/m$ ao invés de $4/mF2/m$. Além disso, foram observadas, na mesma região de algumas amostras, listras aproximadamente perpendiculares. Existindo assim a possibilidade de estarmos detectando domínios em profundidades ligeiramente diferentes em relação ao eixo [001]. A diferença de profundidade, no entanto, não pode ser muito grande devido às características da técnica utilizada, como foi mostrado no segundo capítulo.

8 ANEXO I: ÉTENDUE E SUA CONSERVAÇÃO

O efeito confocal

A luz espalhada pelo efeito Raman é, por natureza, incoerente e, portanto, pode ser tratada de acordo com as leis da ótica convencional, pois os efeitos de difração serão desprezíveis. Nós utilizaremos o modelo geométrico no qual a luz é considerada como o fluxo de energia luminosa ao longo dos raios que por sua vez estão sujeitos às leis geométricas de conservação da energia.

O ramo da ótica que se preocupa com as medidas de luz é chamado radiometria. Em radiometria estamos essencialmente preocupados com a energia luminosa proveniente de uma superfície S . Esta superfície pode ser imaginária, coincidir com a superfície de uma fonte luminosa ou com a superfície iluminada de um sólido.

Consideremos o ponto $P(\xi, \eta)$ sobre a superfície em questão expresso em termos de algum sistema de coordenadas conveniente. Se considerarmos cada ponto P como fonte de energia luminosa com um determinado comprimento de onda então, em um determinado ponto X , precisaremos somar as contribuições de todos os pontos para obter os campos elétricos e magnéticos totais:

$$\mathbf{E} = \sum_n \mathbf{E}_n \quad (\text{AI.1})$$

$$\mathbf{H} = \sum_n \mathbf{H}_n \quad (\text{AI.2})$$

A energia por unidade de área que se propaga na direção é dada pelo vetor de Poynting, mas os detetores existentes não possuem velocidade suficiente para acompanhar a variação rápida do campo elétrico e fazem uma média temporal do sinal. Portanto, devemos calcular a média temporal do vetor de Poynting, sendo assim, a intensidade é dada por:

$$I(X) = |\langle \mathbf{S} \rangle| = \frac{c}{4\pi} |\langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle| = \frac{c}{4\pi} |\sum_{n,m} \langle \mathbf{E}_n \times \mathbf{H}_m \rangle| \quad (\text{AI.3})$$

$$I(X) = \frac{c}{4\pi} \left| \sum_n \langle \mathbf{E}_n \times \mathbf{H}_n \rangle + \sum_{n \neq m} \langle \mathbf{E}_n \times \mathbf{H}_m \rangle \right| \quad (\text{AI.4})$$

No caso do espalhamento Raman a radiação em questão é incoerente, portanto podemos considerar o segundo termo da expressão acima como sendo nulo. Ficamos então com:

$$I(X) = \left| \sum_n \langle \mathbf{S}_n \rangle \right| = \sum_n |\langle \mathbf{S}_n \rangle| \quad (\text{AI.5})$$

A última igualdade só é válida se negligenciarmos a variação de \mathbf{S}_n com as direções espaciais, o que só é verdade quando o ângulo sólido envolvido for pequeno. Isto é obviamente verdadeiro para um *elemento de ângulo sólido* [5].

Mas o número de pontos emissores pode ser considerado tão grande que nenhum erro considerável é introduzido ao supormos uma distribuição contínua. Neste caso, a soma (integral) será proporcional ao ângulo sólido definido pelo ângulo polar (α, β) :

$$I(X) = Ld\Omega \quad (\text{AI.6})$$

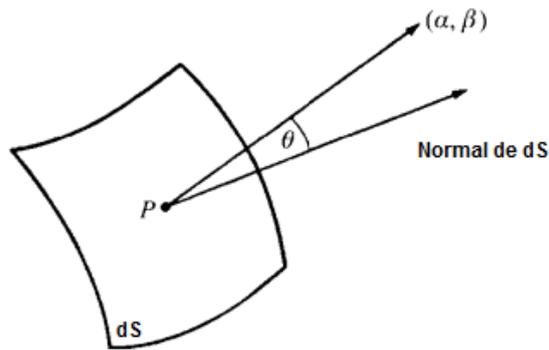


Figura AI. 1: Definição do ângulo polar (α, β) na superfície dS . Adaptado de [3].

E a média temporal d^3F da quantidade de energia que emerge do elemento de área dS por unidade de tempo será expressa por:

$$d^3F = L \cos \theta dS d\Omega \quad (\text{AI.7})$$

Onde θ é o ângulo que a direção (α, β) faz com a normal do elemento de superfície e L é a luminância, radiância ou brilho. O brilho depende, em geral, da direção (α, β) e do ponto (ξ, η) e deve ser distinguido da sensação de brilho que depende da frequência da radiação.

A quantidade de luz que chega até o espaço das imagens de um sistema óptico não depende somente do brilho do objeto, mas também das dimensões dos elementos óticos e dos *stops* (diafragmas). Um diafragma consiste de uma pequena abertura, geralmente circular, em uma tela opaca. A parte opaca previne que alguns dos raios mais aberrantes cheguem até a imagem. Para o propósito deste trabalho será conveniente também qualificar as bordas das lentes e espelho como “stops”.

Consideremos todos os raios do objeto pontual e axial P_0 . O *stop* que determina a secção transversal do feixe formador da imagem é chamado de *stop de abertura*. Para determinar a sua posição a imagem Gaussiana de cada *stop* deve ser encontrada com relação à parte do sistema que o precede; a imagem que subtender o menor ângulo com P_0 será denominada como *pupila de entrada* e o seu respectivo stop será o stop de abertura do sistema. Por outro lado, a imagem do stop de abertura formada pela parte do sistema subsequente é a *pupila de saída*.

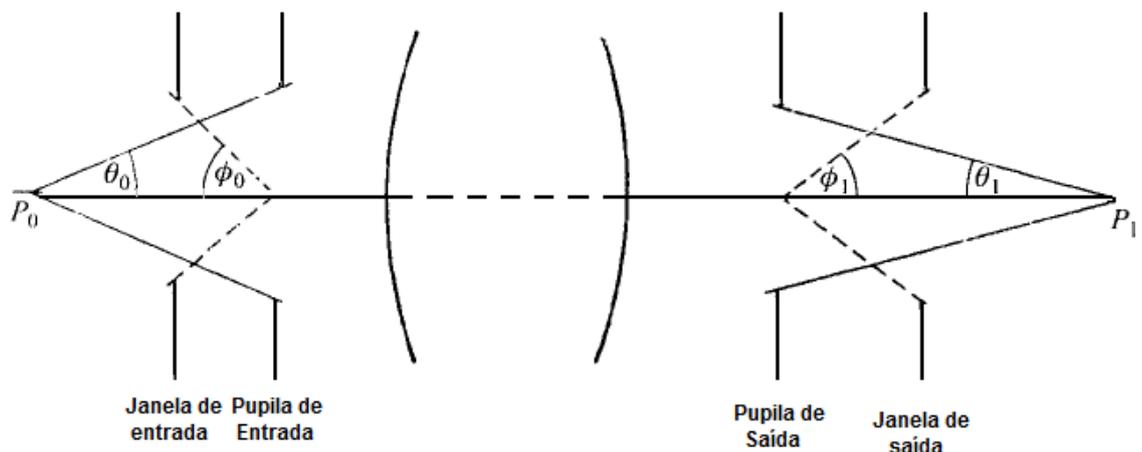


Figura A1. 2: Janelas e pupilas de entrada e saída. Adaptado de [3].

Para um sistema fixo, O ângulo θ_0 mostrado na figura acima, é um indicador da capacidade de captação de radiação do mesmo, mas em microscopia geralmente utiliza-se a *abertura numérica* (NA), definida por:

$$NA = n \sin \theta_o \quad (\text{A1.8})$$

Onde “n” é o índice de refração do meio onde se encontra o objeto.

Consideremos que o objeto seja uma fatia muito fina de uma amostra homogênea e isotrópica cuja superfície S_o seja definida pelo diâmetro do raio laser focalizado. Assumindo um perfil radial para a excitação do laser, esta fatia pode ser considerada como uma fonte de radiação Raman emitindo uniformemente em todas as direções. Desta forma:

$$d^3F = L_R \cos \theta \, dS d\Omega \quad (\text{A1.9})$$

Onde L_R corresponde à luminância Raman e é, como veremos a seguir, independente da direção. O fluxo total entrando no instrumento será:

$$dF_o = \int_0^{S_o} dS \int_0^{\theta_o} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) \, d\theta \quad (\text{A1.10})$$

$$dF_o = L_R \pi S_o \sin^2 \theta_o = L_R \pi S_o \frac{(NA)^2}{n^2} \quad (\text{A1.11})$$

O fluxo de luz espalhada entrando no instrumento é, portanto, proporcional ao quadrado da abertura numérica da objetiva. Conseqüentemente um ganho significativo na eficiência da coleta de radiação para esta amostra pode ser atingido através da utilização de objetivas com grande abertura numérica.

Transmissão de radiação através de um diafragma confocal

Queremos estudar na presente seção as condições para a ocorrência do efeito confocal bem como a dependência da resolução axial com a abertura do diafragma. Para tanto, precisamos antes demonstrar algumas relações importantes.

1. Em um sistema ótico sem perdas a luminância é conservada:

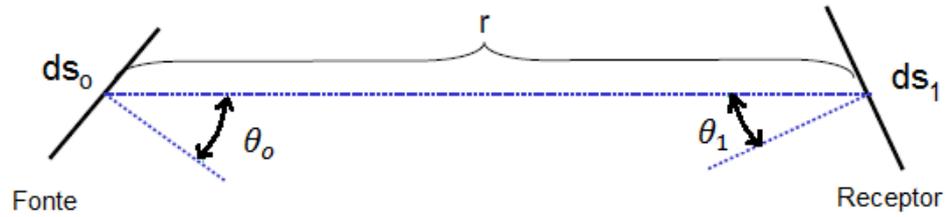


Figura A1.3: Elementos de área ds_o e ds_1 .

Consideremos que temos ao invés de uma fonte pontual, como na Figura A1.5, temos um elemento de área ds_o como fonte e uma imagem com elemento de área ds_1 projetada em algum anteparo. Então de acordo com a equação (A1.9) a potência transferida da fonte para a imagem é dada por:

$$d^3F = L_o \cos \theta_o ds_o d\Omega_o$$

Pela própria definição a luminância medida na área infinitesimal correspondente a imagem será:

$$L_1 = \frac{d^3F}{\cos \theta_1 ds_1 d\Omega_1} \quad (\text{A1.12})$$

Por outro lado,

$$d\Omega_1 = \frac{\cos \theta_o ds_o}{r^2} \quad (\text{A1.13})$$

e

$$d\Omega_o = \frac{\cos \theta_1 ds_1}{r^2} \quad (\text{A1.14})$$

Substituindo a expressão para $d\Omega_1$ na equação (A1.12) ficamos com:

$$L_1 = \frac{d^3F r^2}{\cos \theta_1 ds_1 \cos \theta_o ds_o} = \frac{r^2 L_o \cos \theta_o ds_o d\Omega_o}{\cos \theta_1 ds_1 \cos \theta_o ds_o} = \frac{L_o d\Omega_o}{d\Omega_o} = L_o \quad (\text{A1.15})$$

Que é justamente o resultado buscado.

2. Luminância e refração (caso geral):

Como é bem conhecido um feixe luminoso ao atravessar uma interface que separa dois meios com índices de refração diferentes sofre um desvio segundo a famosa lei de Snell-Descartes. Queremos, com base nesta lei e no já exposto até aqui, estudar a relação entre a luminância nos dois meios.

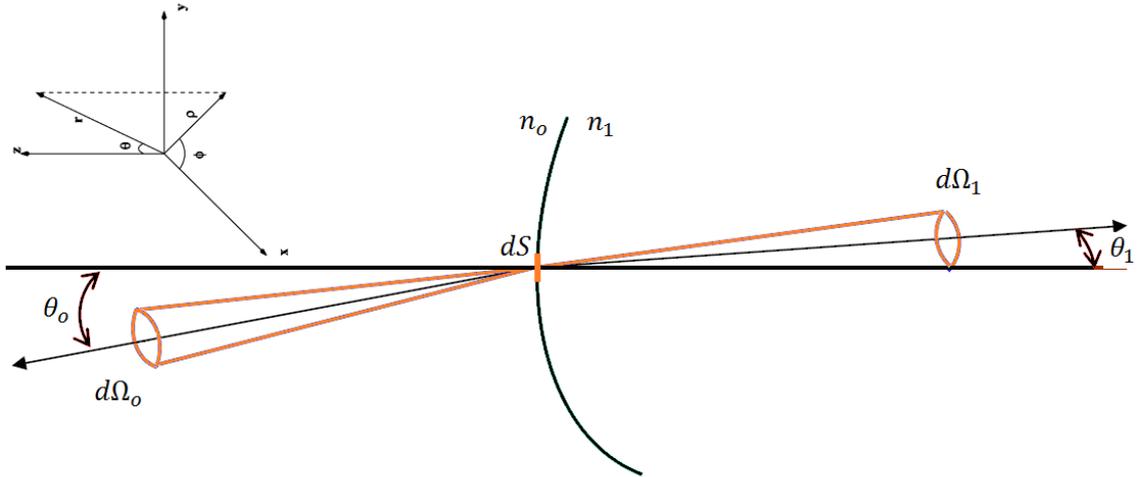


Figura A1.4: Definição dos ângulos sólidos $d\Omega_0$ e $d\Omega_1$.

Consideremos um feixe convergente, contido em um elemento de ângulo sólido $d\Omega_0$, incidindo sobre uma superfície com uma dada curvatura e que separa dois meios homogêneos com índices de refração n_0 e n_1 . Suponhamos que a interseção entre o feixe incidente (índice de refração n_0) e a superfície tenha uma área infinitesimal dS e que orientamos um sistema de coordenadas esféricas de tal forma que o eixo z seja perpendicular a dS .

Teremos que a razão entre os ângulos sólidos que contêm os feixes incidentes e refratados será:

$$\frac{d\Omega_0}{d\Omega_1} = \frac{\cos\theta_0 d\theta_0 d\varphi_0}{\cos\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1} \quad (\text{A1.16})$$

Mas de acordo com a lei de Snell-Descartes:

$$d\varphi_0 = d\varphi_1 \quad (\text{A1.17})$$

Ou seja, um raio luminoso se mantém sempre no mesmo plano ao atravessar uma superfície refratora.

Além disso:

$$n_o \text{sen} \theta_o = n_1 \text{sen} \theta_1 \quad (\text{AI.18})$$

Diferenciando a expressão acima:

$$n_o \cos \theta_o d\theta_o = n_1 \cos \theta_1 d\theta_1 \Rightarrow \frac{n_1}{n_o} = \frac{\cos \theta_o d\theta_o}{\cos \theta_1 d\theta_1} \quad (\text{AI.19})$$

Sendo assim:

$$\frac{d\Omega_o}{d\Omega_1} = \frac{\cos \theta_o d\theta_o}{\cos \theta_1 d\theta_1} = \left(\frac{n_1}{n_o}\right)^2 \left(\frac{\cos \theta_o d\theta_o}{\cos \theta_1 d\theta_1}\right)^{-1} \quad (\text{AI.20})$$

Por outro lado, a potência atravessando a área dS será:

$$d^3F = L_o \cos \theta_o dS d\Omega_o = L_1 \cos \theta_1 dS d\Omega_1 \left(\frac{n_1}{n_o}\right)^2 \Rightarrow \quad (\text{AI.21})$$

$$\Rightarrow \frac{L_o}{L_1} = \frac{\cos \theta_1 dS d\Omega_1}{\cos \theta_o dS d\Omega_o} = \left(\frac{n_1}{n_o}\right)^{-2} \quad (\text{AI.22})$$

Logo:

$$\frac{L_o}{n_o^2} = \frac{L_1}{n_1^2} \quad (\text{AI.23})$$

Étendue

Consideremos um elemento de área dS irradiante, em um meio com índice de refração n , e um elemento de ângulo sólido $d\Omega$. Definimos o elemento de étendue $d\xi$ por:

$$d^2\xi = n^2 \cos \theta dS d\Omega \quad (\text{AI.24})$$

Nem toda a literatura inclui na definição o fator dependente do índice de refração, mas ele é bastante conveniente do ponto de vista da conservação do étendue.

Suponhamos um sistema ótico sem perda de energia. Se a superfície irradiante for pequena o suficiente para que o ângulo sólido subtendido pela pupila de entrada do mesmo sistema não mude ao longo da fonte então:

$$\xi = \iint d^2\xi = n^2 \int dS \int \cos\theta d\Omega \quad (\text{A1.25})$$

O étendue é uma quantidade puramente geométrica e corresponde a uma medida da capacidade de captação do sistema ótico. Sendo a potência captada o produto do mesmo pela radiância da fonte.

Se nós considerarmos o fluxo infinitesimal passando, na mesma direção, através de um elemento de área no interior do mesmo ângulo sólido teremos:

$$d^2F = LdS\cos\theta d\Omega = \frac{L}{n^2} d^2\xi \quad (\text{A1.26})$$

Em um sistema não dissipativo d^2F será conservado por conta da conservação total da energia. Além disso, já provamos que a quantidade L/n^2 é invariante em um sistema ótico como este. Sendo assim, $d^2\xi$ é, necessariamente, invariante. A consequência disso é que podemos avaliar o étendue sobre qualquer superfície que intercepte todos os raios que atravessam o sistema.

9 ANEXO II: TEOREMA DA RECIPROCIDADE

A fim de prosseguir o tratamento teórico da formação de imagens na microscopia de campo próximo, precisaremos demonstrar um importante resultado da teoria eletromagnética: o teorema da reciprocidade. Seguiremos a demonstração realizada por Landau [66].

Teorema da reciprocidade

A emissão de ondas eletromagnéticas monocromáticas por uma fonte consistindo de um fino fio em um meio arbitrário é descrita pelas seguintes equações:

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mathbf{B} \quad (\text{AII.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\mathbf{D} + \mathbf{j}_{ex} \quad (\text{AII.2})$$

Onde \mathbf{j}_{ex} é a densidade de correntes periódicas fluindo num fio exterior ao meio. Consideremos duas fontes de mesma frequência colocadas em um mesmo meio, a serem identificadas por meio dos sufixos 1 e 2. O meio pode ser não homogêneo e anisotrópico. Faremos apenas duas hipóteses relacionadas aos meios em questão:

- O campo de deslocamento elétrico é relacionado ao campo elétrico através do tensor simétrico $\vec{\epsilon}$.

- O campo magnético é relacionado ao campo magnetizante através do tensor simétrico $\vec{\mu}$.

Sob essas condições é possível obter uma relação entre os campos presentes nas fontes e as correntes estranhas a cada uma delas. Tomemos o produto escalar das equações $\nabla \times \mathbf{E}_1 = i\omega\mathbf{B}_1$ e $\nabla \times \mathbf{H}_1 = -i\omega\mathbf{D}_1 + \mathbf{j}_{ex1}$ com \mathbf{H}_2 e \mathbf{E}_2 , respectivamente. E das mesmas equações, mas desta vez com índice 2 por $-\mathbf{H}_1$ e $-\mathbf{E}_1$, respectivamente. Se somarmos todas as quatro equações obteremos:

$$(\mathbf{H}_2 \cdot \nabla \times \mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1 \cdot \nabla \times \mathbf{H}_2) + (\mathbf{H}_1 \cdot \nabla \times \mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_2 \cdot \nabla \times \mathbf{H}_1) = i\omega(\mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{B}_2) + i\omega(\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{E}_2) + (\mathbf{j}_{ex1} \cdot \mathbf{E}_2 - \mathbf{j}_{ex2} \cdot \mathbf{E}_1) \quad (\text{All.3})$$

Se utilizarmos a notação de Einstein:

$$\mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{H}_2 = B_{i1}H_{i2} = \mu_{ik}H_{k1}H_{i2} = H_{k1}\mu_{ki}H_{i2} = H_{k1}B_{k2} = \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{B}_2 \quad (\text{All.4})$$

Pois $\mu_{ik} = \mu_{ki}$, por hipótese. De forma inteiramente análoga chega-se a conclusão de que $(\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{D}_2 = \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{E}_2)$. Sendo assim, o primeiro e o segundo termo do lado direito de All.3 vão à zero. Por sua vez o lado esquerdo da mesma equação pode ser transformado através de uma conhecida identidade vetorial, ficamos então com:

$$\nabla \cdot [\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_2 - \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_1] = (\mathbf{j}_{ex1} \cdot \mathbf{E}_2 - \mathbf{j}_{ex2} \cdot \mathbf{E}_1) \quad (\text{All.5})$$

Integrando no volume de todo o espaço:

$$\int_V \nabla \cdot [\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_2 - \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_1] dV = \int_V (\mathbf{j}_{ex1} \cdot \mathbf{E}_2 - \mathbf{j}_{ex2} \cdot \mathbf{E}_1) dV \quad (\text{All.6})$$

Utilizando o teorema da divergência:

$$\int_S [\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_2 - \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_1] dS = \int_V (\mathbf{j}_{ex1} \cdot \mathbf{E}_2 - \mathbf{j}_{ex2} \cdot \mathbf{E}_1) dV \quad (\text{All.7})$$

Onde S é uma superfície no infinito. Como o produto vetorial na primeira integral vai a zero mais rapidamente do que $\frac{1}{r^2}$, a integral de superfície toma um valor nulo. Ficamos então com:

$$\int_V (\mathbf{j}_{ex1} \cdot \mathbf{E}_2 - \mathbf{j}_{ex2} \cdot \mathbf{E}_1) dV = 0 \Rightarrow \int_{V_1} \mathbf{j}_{ex1} \cdot \mathbf{E}_2 dV_1 = \int_{V_2} \mathbf{j}_{ex2} \cdot \mathbf{E}_1 dV_2 \quad (\text{All.8})$$

Tomamos agora o volume de integração V_1 e V_2 , correspondendo aos volumes das fontes 1 e 2, respectivamente, pois as densidades de corrente se anulam enquanto os campos elétricos permanecem finitos em quaisquer outras regiões. Como os fios são pequenos, a interferência de um no campo do outro é

desprezível, logo os campos em questão são os campos devido a uma fonte no espaço da outra fonte.

10 BIBLIOGRAFIA

1. AIZU, K. Determination of state parameters and formulation of spontaneous strain for ferroelastics. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 28, p. 706, 1970.
2. BHALLA, A. S.; RAINA, G.; SHARMA, S. Ferroelastic domain study by atomic force microscope (AFM). **Materials Letters**, 1998. 28-32(5).
3. NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica Ótica, Relatividade, Física Quântica**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, v. 4, 1998.
4. MURPHY, D. B. **Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging**. [S.I.]: A John Willey & Sons, v. 1, 2001.
5. BORN, M. **Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light**. 7. ed. Nova Iorque: Cambridge University Press, 2001.
6. HETCH, E. **Optics**. 4. ed. Nova Iorque: Cambridge U. Press, 2006.
7. TURRELL, G.; CORSET, J. **Raman Microscopy: Developments and Applications**. Londres: Academic Press, 1996.
8. ZENNECK, J. Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen langs einer ebenen Leiterfläche. **Ann. d. Physik**, 1907. 846–866.
9. SYNGE, E. H. A suggested model for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. **Phil. Mag.**, 1928. 356–362.
10. MCMULLAN, D. The prehistory of scanned image microscopy. Part I: Scanned optical microscopes. **Royal Microscopical Society Proceedings**, 1990. 127-131.
11. FISCHER, U. C.; POHL, D. W. Observation on single-particle plasmons by near-field optical microscopy. **Phys. Rev. Lett.** , 1989. 458.
12. POHL, D. W.; DENK, W.; LANZ, M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. **Appl. Phys. Lett.**, 1984. 651-653.
13. TAI, C.-T. **Dyadic Green Functions in Electromagnetic Theory**. 2. ed. Piscataway: IEEE Press, 1994.
14. SOMMERFELD, A. **Partial Differential Equations in Physics**. [S.I.]: Academic Press, 1949.

15. VESPERINAS, M. N. **Scattering and Diffraction in Physical Optics**. Nova Torque: Wiley, 1991.
16. GREFFET, J. J.; CARMINATI, R. Image Formation in near-field optics. **Prog. Surf. Sci**, 1997. 133.
17. JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3. ed. [S.I.]: J. Wiley & Sons, 1999.
18. MARTIN, O. J.; GIRARD, C.; DETREUX, A. **J. Opt. Soc. Am. A** , 1996. 1801.
19. SENTENAC, A.; GREFFET, J. J. **Ultramicroscopy**, 1995. 246.
20. GREFFET, J. J.; SENTENAC, A.; CARMINATI, R. **Opt. Commun.**, 1995. 116.
21. BETZIG, E.; CHICHESTER, R. **Science**, 1993. 262.
22. JANOVEC, V.; LITVIN, D. B.; RICHTEROVÁ, L. Tensor distinction of ferroelastic domain states in completely transposable domain pairs, v. 157, p. 75-80, 1994.
23. WITEC. **Manual Witec Control**. [S.I.].
24. WITEC. **Manual SNOM contact**. [S.I.].
25. BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. ATOMIC FORCE MICROSCOPE. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**. 930-933.
26. LIFANTE, G. **INTEGRATED PHOTONICS: FUNDAMENTALS**. [S.I.]: John Wiley & Sons Ltd, v. Único, 2003.
27. BAHAA, E. A. S.; TEICH, M. C. **Fundamentals of Photonics**. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
28. LANDAU, L. D.; DAVIDOVICH, L. **Course of theoretical physics: Theory of elasticity**. Paris: Pergamon Press, v. VII, 1959.
29. LIM, A. R.; JEONG, S.-Y. Ferroelastic Phase Transition of BiVO₄ Single Crystals with Prominent W-Domain Walls by Stress-Strain Hysteresis Measurements. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 21, 2010.
30. CARPENTER, M. A.; SALJE, E. K. H.; GRAEME-BARBER, A. Spontaneous strain as a determinant of thermodynamic properties for phase transitions in minerals. **European Journal of Mineralogy**, v. 10, p. 621-691, 1998.
31. SAPRIEL, J. Domain Wall Orientation in Ferroelastics. **Phys. Rev. B** , p. 5128,

1975.

32. JEONG, H. T. et al. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 70, p. 2588 , 2001.
33. FOUSEK, J.; JANOVEC, V. **J. Appl. Phys.** , v. 40, p. 136, 1969.
34. JANOVEC, V. **Czech J. Phys. B** , v. 20, p. 974 , 1972.
35. DAVID, W. I. F.; WOOD, I. G. Ferroelastic phase transition in BiVO₄: VI. Some comments on the relationship between spontaneous deformation and domain walls in ferroelastics. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 16, p. 5149-5166, 1983.
36. ISUPOV, V. A. Phase transitions in anhydrous phosphates, vanadates and arsenates of monovalent and bivalent elements. **Ferroelectrics**, v. 274, p. 203–283, 2002.
37. DUDNIK, E. F.; KOLESOV, I. S. PB8V2O₅ and PB8P2O₅ new ferroelastics. **Fizika Tverdogo Tela**, v. 22, p. 700, 1980.
38. OLIVEIRA, E. A. D. **Estudo das transições de fase nos ferroelásticos Pb8O5(XO4)2 com X = V e As**. Fortaleza: [s.n.], 2007.
39. KIOSSE, G. A. et al. **Kristallografiya**, v. 27, p. 1189, 1982.
40. BAGGIO, R. et al. **Ferroelectrics**, v. 55, p. 773, 1984.
41. BAGGIO, R.; DEWAINER, L. S.; BENYACAR, M. A. R. D. **Ferroelectrics** , v. 47, p. 9, 1983.
42. GUEDES, I. et al. **J. Appl. Phys.**, v. 90, p. 1843, 2001.
43. GOTTLIEB, I. M.; KELLY, D. P. **Therm. Anal. Proc. Int. Conf**, 1975.
44. BHATTACHARYA, A. K.; MALLICK, K. K.; HARTRIDGE, A. **Materials Letters**, v. 30, p. 7, 1997.
45. WALSH, A. et al. Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. **CHEMISTRY OF MATERIALS** , v. 21, p. 547-551, 2009.
46. BIERLEIN, J. D.; SLEIGHT, A. W. FERROELASTICITY IN BIVO₄. **SOLID STATE COMMUNICATIONS**, v. 16, p. 69-70 , 1975.
47. HAZEN, R. M.; MARIATHASAN, J. W. E. BISMUTH VANADATE - A HIGH-PRESSURE, HIGH-TEMPERATURE CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF THE FERROELASTIC-PARAELASTIC TRANSITION. **SCIENCE**, v. 216, p. 991-993,

1972.

48. FROST, R. L. et al. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO₄: clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO₄)(3)-bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite. **JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY**, v. 37, p. 722-732, 2006.
49. LIM, A. R.; CHOH, S. H.; JANG, M. S. 'Prominent Ferroelastic Domain Walls in BiVO₄ Crystal. **Journal of Physics: Condensed Matter** , v. 7, p. 7309-7323, 1995.
50. MANOLIKAS, C.; AMELINCKX, S. 'Ferroelastic Domain in BiVO₄. **Physica Status Solidi** , v. 60, p. 167-172, 1980.
51. WAINER, L. S. et al. 'Study of Domains and Domain Walls in Ferroelastic BiVO₄ Ferroelectrics, v. 31, p. 121-126., 1981.
52. MOON, E. Y. et al. A New Twin Structure of Ferroelastic BiVO₄. **Journal of Physics C: Solid State Physics** , v. 20, p. 867-1873, 1987.
53. LIM, A. R.; CHOH, S. H.; JANG, M. S. 'Domain Structure and 51V NMR in the Ferroelastic BiVO₄ Crystal. **Journal of Korean Physics Society**, v. 23, p. 162-165, 1990.
54. LIM, A. R.; CHANG, J.-H.; CHOH, S. H. Phase transition of ferroelastic BiVO₄ crystals under stress at various temperatures. **physica status solidi (b)**, v. 196, p. 33-37, 1996.
55. SORGEL, E. Visualization of ferroelectric domains. **Applied Physics B**, 2005. 729-752.
56. JORGE LAMELA, FRANCISCO JAQUE, EUGENIO CANTELAR, DANIEL JAQUE, ALEXANDER A. KAMINSKII AND GINÉS LIFANTE. BPM simulation of SNOM measurements of waveguide arrays induced by periodically poled BNN crystals. **Optical and Quantum Electronics**, v. 39, p. 805-811, 2007.
57. LAMELA, J. et al. Effects of laser light confinement in periodically poled orthorhombic non-centrosymmetric Ba₂NaNb₅O₁₅ crystals. **Laser Phys. Lett.**, 2008. 291–295.
58. LAMELA, J. et al. The effect of the ferroelectric domain walls in the scanning near field optical microscopy response of periodically poled Ba(2)NaNb(5)O(15) and LiNbO(3) crystals. **J. Phys.: Condens. Matter**, 2009. 1-4.
59. ZHAO, Z.; LI, Z.; ZOU, Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic

- clinobisvanite BiVO_4 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2011. 4746-4753.
60. JORGE, L. et al. BPM simulation of SNOM measurements of waveguide arrays induced by periodically poled BNN crystals. **OPTICAL AND QUANTUM ELECTRONICS**, 2007. 805-811.
61. BENYACAR, M. A. R. D.; ABELEDO, M. E. J. D. Phase transition in synthetic troegerite at room temperature. **American Mineralogist** , v. 59, 1974.
62. MANGHI, E.; POLLA, G. Hydrogen uranyl arsenate hydrate single crystals: $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; gel growth and characterization. **Journal of Crystal Growth**, p. 606-614., 1983.
63. BAGGIO, R. F. et al. **Acta Cryst. B** , v. 33, p. 3495–3499, 1977.
64. CEJKA, J. et al. Raman spectroscopic study of the uranyl mineral metauranospinite $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **J. Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 1786–1790, 2009.
65. NUFFIELD, E. W.; MILNE, J. H. **Am. Mineral.**, v. 38, p. 476–488, 1953.
66. LANDAU, L. D.; DAVIDOVICH, L. **Course of theoretical physics: Electrodynamics of Continuous Media**. 2. ed. Paris: Pergamon Press, v. VIII.