

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Campus Araraquara
Programa de Pós-Graduação em Química

Filmes finos de LaNiO_3 e PZT preparados pelo método
das soluções precursoras poliméricas e depositados em
substratos de silício

ÉDER CARLOS FERREIRA DE SOUZA

Tese de Doutorado
2006



Instituto de Química

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Campus Araraquara
Programa de Pós-Graduação em Química

Éder Carlos Ferreira de Souza

Filmes finos de LaNiO_3 e PZT preparados pelo método das soluções precursoras poliméricas e depositados em substratos de silício

Tese apresentada ao Instituto de Química da UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador:
Prof. Dr. José Arana Varela

Araraquara
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

S729f Souza, Eder Carlos Ferreira de
Filmes finos de LaNiO_3 e PZT preparados pelo método das soluções precursoras poliméricas e depositados em substratos de silício / Eder Carlos Ferreira de Souza. -- Araraquara : [s.n], 2006
110 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Arana Varela

1. Filmes Finos. 2. Nióbio. 3. Ferroeletricidade. 4. Precursores poliméricos. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

Éder Carlos Ferreira de Souza

Tese apresentada ao Instituto de Química
da UNESP, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Química

Araraquara, 2006.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a Dr^a Maria Aparecida Zaghet Bertochi
Instituto de Química / UNESP / Araraquara

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior
Instituto de Química / UNESP / Araraquara

Prof. Dr. José Antonio Eiras
Universidade Federal de São Carlos / UFSCAR / São Carlos

Dr^a Andrea Simone Stucchi de Camargo
Instituto de Física / USP / São Carlos

DADOS CURRICULARES

1. Dados Pessoais

- **Filiação:** José Ferreira de Souza e Maria Delurdes Borges de Souza
- **Data de Nascimento:** 25/06/1976
- **Naturalidade:** Ponta Grossa PR

2. Formação Acadêmica

- **Doutorado em Química - Físico Química**

Universidade Estadual Paulista - UNESP
Instituto de Química - Campus Araraquara SP
2001-2006

- **Graduação - Licenciatura em Química**

Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG
Ponta Grossa PR
1995-1999

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que já recebi.

À minha família, pelo apoio e incentivo.

À minha querida Ana Claudia.

Ao Prof. José Arana Varela pela orientação.

Ao Alexandre e Alejandra pelo apoio no decorrer da pesquisa e na elaboração da tese.

Ao Marco, Igor, Ticão (Jéferson), Alison, Júnior (Anésio), Éderson, Marcelo, pela convivência nestes 5 anos em Araraquara.

Ao pessoal do laboratório: Dani, Neide, Selminha, Márcio, Manoel, Vegner, Vicentão, Rossano.

Aos demais amigos, colegas, professores e funcionários do IQ.

A todos que auxiliaram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

À Fapesp pela bolsa concedida.

“Não está na natureza das coisas que o homem faça uma descoberta inesperada. Todo seu trabalho depende do trabalho de seus predecessores”.

Linus Pauling

RESUMO

Nesta tese estudou-se a preparação de filmes finos de PZT não dopados e dopados com Nióbio, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si para aplicações em memórias não voláteis de acesso randômico (NVRAM) e memórias ferroelétricas de acesso randômico (FeRAM). A dopagem dos filmes de PZT com Nióbio foi realizada visando obter valores ótimos nas propriedades ferroelétricas para a aplicação destes filmes como memórias ferroelétricas. Todavia, problemas como imprint, corrente de fuga e fadiga na polarização, estão presentes nos dispositivos de memórias contendo filmes de PZT sobre substratos platinizados. Para tentar resolver estes problemas, estudamos a produção de eletrodos de LaNiO₃ depositados sobre substratos de SiO₂/Si, para substituição dos substratos com eletrodos de Pt na preparação de filmes de PZT. Além disso, a dopagem do PZT com Nb levou a uma melhoria na resistência à fadiga em substratos platinizados. Os filmes foram preparados pelo método das soluções precursoras poliméricas. A influência do tratamento térmico, em forno convencional e em forno microondas, nas propriedades microestruturais e ferroelétricas dos filmes também foi avaliada.

Palavras-Chaves: PZT, Filmes Finos, LaNiO₃, Nb, Memórias Ferroelétricas.

ABSTRACT

In this thesis, we have studied the preparation of non-doped and Nb-doped PZT thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates for applications in NVRAM and FeRAM devices. Nb doping of PZT films produces good values of ferroelectric properties for the application as ferroelectric memories. PZT films on Pt electrodes present imprint, fatigue and leakage current. We have prepared LaNiO₃ films on SiO₂/Si substrates to substitute Pt electrodes. Moreover, Nb-doped PZT films deposited on Pt electrodes lead to improved fatigue resistance when compared with non doped PZT films. Non-doped and Nb-doped PZT thin films and LaNiO₃ thin films were deposited by the polymeric precursor method. The influence of the thermal treatment in conventional and microwaves oven on the microstructural and ferroelectric properties was evaluated.

Keywords: PZT, Thin film, LaNiO₃, Niobium, FeRAM.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DESTE TRABALHO

- SOUZA, E. C. F.; SIMÕES, A. Z.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Influence of Nb doping in ferroelectric properties of PZT thin films prepared by polymeric precursors method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 8, n. 1, p. 155-159, Nov. 2004.
- SOUZA, E. C. F.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation of oriented LaNiO_3 thin films by Pechini method. In: Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology and Ceramics - PTECH, 26-29 de outubro de 2005, Costa do Sauípe, BA.
- SILVA, M.S.; LONGO, E.; SOUZA, E.C.F. Fotoluminescência à temperatura ambiente de PZT desordenado. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 06-09 de junho de 2005, Águas de São Pedro, SP.
- SOUZA, E. C. F.; PEREIRA, D. M. C.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructural Characterization of PZT thin films prepared by Pechini method and annealed in domestic microwave oven. In: 3º Encontro da SBPMAT – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 10-13 de outubro de 2004, Foz do Iguaçu, PR.
- SOUZA, E. C. F.; SIMÕES, A. Z.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Electric characterization of Nb doped PZT thin films prepared by Pechini method. In: Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology and Ceramics - PTECH, 19-21 de novembro de 2003, Guarujá, SP.
- SOUZA, E. C. F.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Efeito do Nb nas propriedades físicas de filmes finos de PZT 40/60. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 09-13 de novembro de 2002, Natal, RN.

OUTRAS PUBLICAÇÕES

- FILHO, F. M.; SIMÕES, A. Z.; RIES, A.; SOUZA, E. C. F.; PERAZOLLI, L.; CILENSE, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of electrical properties of tantalum doped SnO_2 varistor system. **Ceramics International**, v. 31, n. 3, p. 399-404, 2005.
- MOSQUEDA, Y.; PÉREZ-CAPPE, E.; RODRÍGUEZ, G.; SOUZA, E. C. F.; VARELA, J. A. Improvement of transport properties of $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ oxide in the formation of $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2/\text{PANI}$ composite. **Physica Status Solidi (c)**, v. 2, n. 10, p. 3774- 3777, July 2005.
- SIMÕES, A. Z.; GONZALEZ, A. H. M.; RICCARDI, C. S.; SOUZA, E. C. F.; MOURA, F.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Ferroelectric and dielectric properties of lanthanum-modified bismuth titanate thin films obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Electroceramics**, v. 13, n. 1/3, p. 65-70, July 2004.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da arquitetura de uma memória DRAM ferroelétrica baseada em 1 capacitor - 1 transistor (4). O capacitor aparece na parte de cima da figura, formado pelo filme de PZT entre eletrodos de Pt. O transistor está na parte inferior da figura.....	17
Figura 2: Os estados de polarização remanente ($\pm P_r$) de capacitores ferroelétricos têm grande interesse para estocagem não volátil de dados digitais “0” e “1” (3, 4).....	18
Figura 3: Diagrama esquemático de memória não volátil de matriz tipo 1 capacitor - 1 transistor (5).....	19
Figura 4: Curva de histerese ferroelétrica $P \times E$, onde podem ser vistos os estados de polarização remanente ($+P_r$ e $-P_r$), polarização de saturação ($+P_{sat}$ e $-P_{sat}$) e os campos coercitivos ($+E_c$ e $-E_c$) (4).....	21
Figura 5: Estrutura perovskita do PZT (4). Os átomos de Zr ou Ti ocupam o centro, os átomos de Pb ocupam os vértices e os átomos de oxigênio ocupam os centros das faces de estrutura tetragonal no caso do Ti ou romboédrica no caso do Zr.....	24
Figura 6: Esquema do método dos precursores poliméricos (LIEC).....	32
Figura 7 –Esquema do “Spin-Coating”: (a) vista superior, (b) vista lateral, (c) a solução é gotejada sobre o substrato que gira a alta velocidade (LIEC).....	36
Figura 8: Esquema do processo de Sputtering por átomo ou íon. O átomo ou íon com elevada energia cinética atinge a superfície do alvo e provoca a expulsão de material da superfície.....	37
Figura 9: Esquema geral do “RF Magnetron Sputtering” (32).....	38
Figura 10: Esquema da montagem para aquecimento indireto de materiais em forno microondas.....	40
Figura 11 - Fotos do forno de microondas modificado: (a) isolamento refratário e sistema de controle de temperatura, (b) porta amostra e suscepter de SiC.....	41
Figura 12 – Esquema do método de medidas de resistividade usando 4 pontas de prova.....	43
Figura 13: Difratogramas de raios X para os filmes de PZT depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 700°C/2h: (a) PZT 40/60, (b) PNZT 0,5/39,5/60, (c) PNZT 1/39/60.....	47
Figura 14: Micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente a 700°C/2h: (a) PZT não dopado, (b) PNZT 0,5/39,5/60, (c) PNZT 1/39/60.....	48
Figura 15: Histereses P-E dos filmes finos depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente a 700°C/2h: (a) PZT não dopados, (b) PNZT 0,5/39,5/60, (c) PNZT 1/39/60.....	50
Figura 16: Constante dielétrica (ϵ) e fator de dissipação ($\tan \delta$) em função da frequência para os filmes de PNZT 0,5/39,5/60.....	50
Figura 17 - Curva C-V característica dos filmes de PNZT 0,5/39,5/60.....	53
Figura 18: (a) Esquema dos pulsos retangulares bipolares usados para produzir a inversão dos domínios ferroelétricos dos filmes durante o experimento de fadiga ferroelétrica, (b) Esquema da sequência de pulsos usados para medir a polarização remanente ($+P^*$ e $-P^*$) e polarização não remanente ($P^\wedge$ e $-P^\wedge$) dos filmes finos, (c) Representação esquemáticos dos parâmetros ($+P^*$, $-P^*$, $P^\wedge$, $-P^\wedge$) usados para avaliar a fadiga ferroelétrica dos filmes finos de PZT.....	55

Figura 19: Perdas de polarização reversível ($P^*-P^{\wedge}$) dos filmes em função do número de ciclos bipolares aplicados: (a) PZT não dopados, (b) PNZT 0,5/39,5/60, (c) PNZT 1/39/60.....	56
Figura 20: Difratomogramas de raios X dos filmes de PZT: (a) PZT não dopado, (b) PZT dopado por adição de 0,5 % mol de Nb, (c) PZT dopados por adição de 1 % mol de Nb, (d) PZT dopado por substituição de Zr por 0,5 % mol de Nb.....	59
Figura 21: Histereses P-E dos filmes de PZT dopados por adição de 0,5 mol % de Nb, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente a 700°/2h.....	60
Figura 22: Constante dielétrica (ϵ) e fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para os filmes de PZT dopados por adição de 0,5 mol % de Nb.....	61
Figura 23: Curva C-V característica dos filmes de PZT dopados por adição de 0,5 mol % de Nb.....	61
Figura 24: Histerese P-E dos filmes de PZT dopados por adição de 1 mol % de Nb, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente a 700°/2h.....	64
Figura 25: Constante dielétrica (ϵ) e fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para os filmes de PZT por adição de 1 mol % de Nb.....	64
Figure 26: Curva C-V característica dos filmes de PZT dopados por adição de 1 mol % de Nb.....	65
Figura 27: Difratomogramas de raios X para os filmes de PZT em substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente: (a) PZT não dopado, 650°C/2h, forno convencional, (b) PZT dopado por adição de 1 % mol de Nb 650°C/2h, forno convencional, (c) PZT não dopado, 650°C/10min, forno microondas, (d) PZT dopado por adição de 1 % mol de Nb, 650°C/10min, forno microondas.....	67
Figura 28: Difratomogramas de raios X dos filmes de PZT depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente em forno microondas: (a) PZT não dopado, 600°C/10min, (b) PZT dopado por adição de 1 % mol de Nb, 600°C/10min, (c) PZT não dopado, 600°C/15min, (d) PZT dopado por adição de 1 % mol de Nb, 600°C/15min, (e) PZT não dopado, 500°C/20min.....	68
Figura 29: Imagens obtidas por MFA da superfície dos filmes de PZT depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente: (a) PZT dopado por adição de 1 mol % de Nb, convencional 650°C/2h, (b) PZT não dopado, microondas 600°C/10min, (c) PZT dopado por adição de 1 mol % de Nb, microondas 600°C/10min, (d) PZT não dopado, microondas 600°C/15min, (e) PZT dopado por adição de 1 mol % de Nb, microondas 600°C/15min.....	70
Figura 30: Histereses P-E dos filmes de PZT depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente: (a) PZT não dopado, forno convencional 650°/2h, (b) PZT dopado por adição de 1 mol% Nb, forno convencional 650°/2h, (c) PZT dopados por adição de 1 mol% Nb, forno microondas 600°C/10min.....	72
Figura 31: Constante dielétrica (ϵ) e fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para os filmes de PZT tratados termicamente: (a) PZT não dopado, forno convencional 650°/2h, (b) PZT dopado por adição de 1 mol% Nb, forno convencional 650°/2h, (c) PZT não dopado, forno microondas 600°/10min, (d) PZT dopado por adição de 1 mol% Nb, forno microondas 500°C/20min.....	73
Figura 32: Curva C-V característica dos filmes tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional: (a) PZT não dopado e (b) PZT dopados por adição de 1 mol % de Nb.....	74
Figura 33: Difratomogramas de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 650°C/1h em forno convencional com atmosfera de ar.....	76
Figura 34: Difratomogramas de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional com atmosfera de ar.....	76

Figura 35: Difrátogramas de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C/10min em forno microondas com atmosfera de ar.....	77
Figura 36 - Padrão de difração de raios-X para o LNO (ICDD – PDF 33-0711).....	77
Figura 37 - Estrutura romboédrica.....	75
Figura 38: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 650°C/1h em forno convencional.....	78
Figura 39: Imagem obtida por MFA da superfície dos filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si, tratados termicamente a 650°C/1h em forno convencional.....	78
Figura 40: Difrátograma de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si, tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional com atmosfera de O ₂	80
Figura 41: Imagem obtida por MFA da superfície dos filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si, tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional com atmosfera de O ₂	81
Figura 42: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si, tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional.....	81
Figura 43: Difrátograma de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si, tratados termicamente a 650°C/5h em forno convencional com atmosfera de O ₂	83
Figura 44: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 650°C/5h em forno convencional.	83
Figura 45: Difrátograma de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional com atmosfera de O ₂	85
Figura 46: Difrátograma de raios X para o alvo de LNO sinterizado a 1100°C/5h em forno convencional.....	86
Figura 47: Difrátograma de raios X para os filmes de LNO SPT-650°C/1h.....	87
Figura 48: Imagem obtida por MFA da superfície dos filmes de LNO SPT-650°C/1h.....	87
Figura 49: Difrátograma de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO ₂ /Si (650°C/2h, O ₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....	89
Figura 50: Difrátograma de raios X para os filmes de PZT + 1% mol Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO ₂ /Si (650°C/2h, O ₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....	89
Figura 51: Difrátograma de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO ₂ /Si (650°C/5h, O ₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....	90
Figura 52: Difrátograma de raios X para os filmes de PZT +1% mol Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO ₂ /Si (650°C/5h, O ₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....	90
Figura 53: Difrátograma de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO ₂ /Si (SPT-650°C/1h) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....	91
Figura 54: Difrátograma de raios X para os filmes de PZT +1% mol de Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO ₂ /Si (SPT-650°C/1h) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....	91

- Figura 55: Difractogramas de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h -O₂) e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional.....92
- Figura 56: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h-O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....94
- Figura 57: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT dopados com 1% mol Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h-O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....94
- Figura 58: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/5h-O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....95
- Figura 59: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (SPT-650°C/1h) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional..95
- Figura 60: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT dopados com 1% mol Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (SPT- 50°C/1h) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.....96
- Figura 61: Curva C-V para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (O₂ - 650°C/2h, policristalinos e com baixa resistividade elétrica) e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional (650°C/2h - O₂) e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional.....97
- Figura 62: Curva C-V para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (O₂ - 650°C/2h, policristalinos e com baixa resistividade elétrica) e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional: (a) sem tratamento térmico em atmosfera de O₂, (b) com tratamento térmico a 400°C/1h em atmosfera de O₂.....98
- Figura 63: Difractograma de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h -O₂) e tratados termicamente a 700°C/10min em forno microondas.....99
- Figura 64: Curva C-V para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (O₂ - 650°C/2h, policristalinos e com baixa resistividade elétrica) e tratados termicamente: (a) em forno convencional a 650°C/2h, (b) em forno microondas a 700°C/10min.....100
- Figura 65: Difractograma de raios X para os filmes de PZT depositados sobre LNO/SiO₂/Si (750°C/2h - O₂) e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional.....101
- Figura 66: Curva C-V para os filmes de PZT não dopados: (a) depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si - 650°C/2h, O₂, e tratados termicamente a 650°C/2h, forno convencional, (b) depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si - 650°C/2h, O₂, e tratados termicamente em forno microondas a 700°C/10min, (c) depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si - 750°C/2h, O₂, e tratados termicamente a 650°C/2h.102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constante dielétrica e parâmetros ferroelétricos para os filmes finos de PZT não dopados e dopados por substituição de Zr por Nb.....	52
Tabela 2 - Constante dielétrica e parâmetros ferroelétricos para os filmes finos de PZT não dopados e dopados por adição de Nb.....	65
Tabela 3 - Constante dielétrica e parâmetros ferroelétricos para os filmes finos de PZT não dopados e dopados por adição de 1 mol % de Nb tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas.....	72

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ - permissividade dielétrica do material
ρ - resistividade elétrica
ϵ_0 - permissividade dielétrica do vácuo
A - área do eletrodo
C - capacitância
CMOS - Complementary Metal Oxide Semiconductor
D - deslocamento das cargas livres
d - espessura do dielétrico
DRAM - Dynamic Random Access Memories
E - campo elétrico
E_c - campo coercitivo
EEPROM - Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory
FeRAM - Ferroelectric Random Access Memories
I - Corrente
k - constante dielétrica relativa
NVFRAM – Non Volatile Ferroelectric Random Access Memories
P - polarização
P_r - polarização remanente
P_{sat} - polarização de saturação
PVD - Physical Vapor Deposition
RTA - Rapid Thermal Annealing
S - Espaçamento das pontas de prova
$\tan \delta$ - perda dielétrica
ULSI - Ultra-Large-Scale Integration
V - diferença de potencial elétrico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 - Efeito da dopagem no PZT.....	27
2.2 - Efeito da epitaxia dos filmes finos.....	28
2.3 - Fadiga ferroelétrica.....	29
2.4 - Estudo de novos eletrodos para reduzir a fadiga ferroelétrica.....	29
2.5 - Métodos de preparação de filmes finos de PZT.....	31
3 - OBJETIVOS.....	33
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 - Preparação das soluções pelo método dos precursores poliméricos ou método Pechini.....	33
4.2 - Limpeza dos substratos.....	35
4.3 - Deposição dos filmes.....	35
4.4 - Tratamento térmico dos filmes.....	38
4.5 - Caracterização dos filmes.....	41
4.5.1 - Difração de raios-X (DRX)	41
4.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA).....	42
4.5.3 - Caracterização elétrica e dielétrica dos filmes.....	42
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.	45
5.1 - Filmes de PZT não dopados e dopados por substituição do Zr por Nb em substratos Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente em forno convencional.....	45
5.2 - Filmes de PZT não dopados e dopados por adição de Nb sobre substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente em forno convencional.....	58
5.3 - Filmes de PZT não dopados e dopados por adição de Nb em substratos Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados termicamente em forno microondas.....	66
5.4 - Filmes de LNO depositados a partir das soluções precursoras poliméricas em substratos de SiO ₂ /Si e tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas em atmosfera de ar.....	75
5.5 - Filmes de LNO tratados termicamente em forno convencional com atmosfera de O ₂	79
5.6 - Filmes de LNO depositados por “Sputtering”.....	85
5.7 - Filmes de PZT depositados a partir das soluções precursoras poliméricas sobre eletrodos de LaNiO ₃ /SiO ₂ /Si e tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas.....	88
6. CONCLUSÕES.....	103
7. REFERÊNCIAS.....	105
8. SUGESTÃO PARA CONTINUAÇÃO DAS PESQUISAS	110

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, cerâmicas avançadas têm sido utilizadas como capacitores, materiais piezoelétricos, piroelétricos, entre outros. Estes usos têm sido associados com os materiais na forma de “bulk”, mas há uma tendência à tecnologia de filmes finos e espessos que recentemente estão sendo desenvolvidos para algumas dessas aplicações.

A fabricação de dispositivos de memórias usando materiais ferroelétricos foi intensamente estudada entre os anos 50 e 70 pelas principais companhias da indústria eletrônica tais como a IBM, RCA, Bell Laboratories e a Westinghouse. Devido à incompatibilidade com a tecnologia do silício as pesquisas foram abandonadas até o fim de 1975. Embora as pesquisas sobre filmes finos, em especial filmes finos ferroelétricos, terem sido iniciadas nos anos 60 os resultados para o seu desenvolvimento foram obtidos apenas no fim dos anos 80 (1, 2).

Por outro lado, pode-se dizer que o desenvolvimento de filmes finos ferroelétricos inorgânicos está no seu estágio inicial, quando comparado às cerâmicas dielétricas e piezoelétricas. Entretanto, o conhecimento na preparação de filmes finos cerâmicos até o momento é rudimentar, comparado às tecnologias existentes de materiais semicondutores, tais como Si e GaAs, os quais já são usados em processo industrial há vários anos (2).

No entanto, há duas razões para a rápida expansão das atividades direcionadas a filmes finos ferroelétricos: a disponibilidade de diversas técnicas de deposição dos filmes finos e a identificação dos filmes finos ferroelétricos como candidatos em potencial para o desenvolvimento de memórias FeRAM (“Ferroelectric Random Access Memories”) não voláteis e de memórias de acesso aleatórias dinâmico (DRAM - “Dynamic Random Access Memories”) para computadores (3).

Desde que as memórias DRAM com configuração do tipo 1T-1C, onde uma célula composta por 1 transistor e 1 capacitor armazena um bit de informação, surgiram no fim dos anos

70, esta célula alcançou importante “status” na tecnologia de silício para integração de larga escala (ULSI). O dielétrico utilizado no capacitor destas memórias era o SiO_2 .

Assim, a indústria de semicondutores tem realizado grandes esforços no desenvolvimento de tecnologia para filmes finos ferroelétricos para obtenção de melhores dielétricos em substituição ao SiO_2 . Esta tendência que se iniciou nos fim dos anos 80 e continua até os dias atuais, resulta em uma rápida expansão nas pesquisas de filmes finos ferroelétricos com alta constante dielétrica. Estes filmes serão usados como capacitores de filme dielétrico numa célula de memória DRAM. Como a área do capacitor na célula tem que ser muito pequena para a miniaturização das células de memórias integradas como um todo, devem-se utilizar filmes finos com alta constante dielétrica.

Há diferentes tipos de DRAM quanto a sua configuração e acesso aos dados. Uma configuração simples é ilustrada na Figura 1. O conceito básico desta célula de memória é relativamente simples. Os “bits” da informação digital são armazenados na forma de carga em um capacitor de placas paralelas. O transistor na DRAM atua como um interruptor que conecta o capacitor aos outros circuitos externos durante as operações de leitura e escrita (“read/write”) e depois é desconectado. Organizando-se estas células individuais e repetindo-as em uma matriz, é fabricado um dispositivo de memória.

A integração desses capacitores de filmes finos ferroelétricos junto a dispositivos CMOS (“Complementary Metal Oxide Semiconductor”) já foi bastante estudada. Muitos laboratórios ao redor do mundo têm focado seus esforços no desenvolvimento de estratégias para a integração submicrométrica de capacitores formados por filmes finos ferroelétricos, com a tecnologia bem desenvolvida de transistores baseados em Si, criando arquiteturas de memórias baseadas em capacitor-transistor, como a memória mostrada na Figura 1.

O grande desafio está em combinar um grande número de materiais e processos

necessários para a formação dos capacitores ferroelétricos, de modo a que estes processos não danifiquem os transistores CMOS e o processo subsequente de integração da memória não danifique as propriedades ferroelétricas do capacitor.

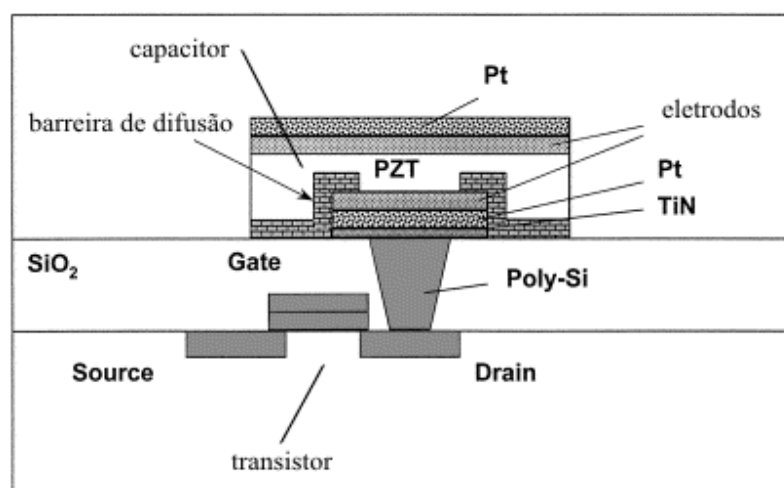


Figura 1: Esquema da arquitetura de uma memória DRAM ferroelétrica baseada em 1 capacitor - 1 transistor (4). O capacitor aparece na parte de cima da figura, formado pelo filme de PZT entre eletrodos de Pt. O transistor está na parte inferior da figura.

O fato dos materiais ferroelétricos apresentarem um dipolo elétrico que pode ser orientado em função do campo elétrico aplicado, dando origem a uma polarização remanente que permanece mesmo após a retirada do campo elétrico, forma a base da nova tecnologia de filmes finos para armazenamento não volátil de informação. Cristais ferroelétricos têm vetores polarização que podem ser orientados em duas direções diametralmente opostas pela aplicação de um campo elétrico externo (Figura 2). Os valores “1” e “0” da álgebra booleana, bases da computação digital, são mantidos na forma de carga nos capacitores de memórias ferroelétricas não-voláteis de acesso randômico (NVFRAM). Essas camadas ferroelétricas podem suportar uma polarização induzida, mesmo sem potencial elétrico aplicado, provendo assim, uma não volatilidade única das NVFRAM.

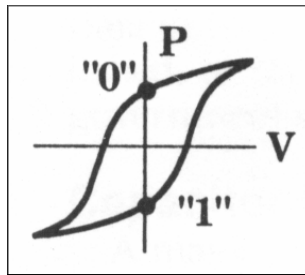


Figura 2: Os estados de polarização remanente ($\pm P_r$) de capacitores ferroelétricos têm grande interesse para estocagem não volátil de dados digitais “0” e “1” (3, 4).

Uma matriz de memória simples pode ser formada por linhas e colunas perpendiculares de condutores com um capacitor ferroelétrico em cada ponto de cruzamento destas linhas e colunas. Na geometria mais simples, estes condutores são também os eletrodos dos capacitores nos dois lados da camada ferroelétrica.

Cada capacitor armazena um “bit” de dado digital. Se um potencial elétrico V_0 é necessário para escrever o dado no capacitor, então os dados podem ser escritos em um “bit” específico aplicando-se $V_0/2$ e $-V_0/2$ na linha e na coluna apropriadas. Este tipo de memória foi construído no começo dos anos 50 e é similar à memórias de núcleo magnético.

Todavia estas memórias apresentam um problema, já que devido à facilidade da transição ferroelétrica, quando se escreve um dado em um capacitor específico o sinal de potencial elétrico $V_0/2$ perturba a polarização dos outros capacitores. Esta é uma desvantagem em relação às memórias de matriz de materiais ferromagnéticos similares usadas nos núcleos de memórias dos computadores iniciais.

Este problema é resolvido pelo uso de um transistor de acesso para controlar a conexão com o capacitor ferroelétrico associado, como ilustrado esquematicamente na Figura 3. Esta matriz é similar à das memórias de acesso randômico dinâmicas (DRAM) que usam capacitores lineares. Todavia, a linha “drive” é mantida num potencial elétrico constante na DRAM enquanto

o potencial elétrico é pulsado nas memórias de acesso randômico ferroelétricas (FeRAM). Durante uma operação de escrita uma polaridade correspondente ao estado de lógica desejado (“0” ou “1”) é gerado para cada capacitor na linha, mantendo-se a linha de “bit” individual com o valor de V_0 ou 0 e fazendo a transição da linha “plate” entre V_0 e 0. Para ler os capacitores ao longo de uma linha, a linha “word” liga os transistores de acesso e a linha “drive” é pulsada. Um maior deslocamento na corrente gerada no capacitor de referência ocorre quando o capacitor ferroelétrico previamente no estado de lógica “1”, devido à inversão dos domínios, e uma corrente menor é gerada quando o capacitor ferroelétrico está no estado lógico “0”, já que não há inversão dos domínios pela aplicação dos pulsos na linha “drive”. Um sensor amplificador compara a corrente gerada no capacitor de referência para identificar o estado lógico. A operação de travamento do sensor amplificador leva o potencial elétrico da linha “bit” a V_0 para “1” lógico e a 0V para um “0” lógico. A transição da linha “drive” então reescreve o dado previamente armazenado (5).

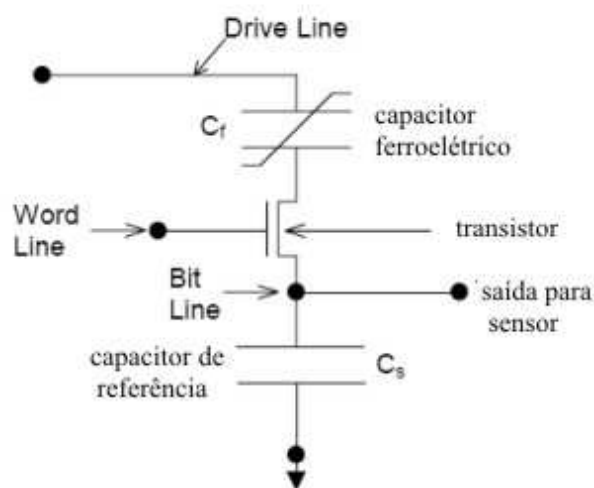


Figura 3: Diagrama esquemático de memória não volátil de matriz tipo 1capacitor - 1 transistor (5).

As memórias FeRAM apresentam vantagens sobre outras memórias não voláteis, como as memórias “flash”, que são EEPROM (“Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory”) e usam tecnologia “floating gate”.

A tecnologia de “floating gate” usa tunelamento de elétrons para estocar carga no “gate” de um transistor isolado que requer altas voltagens (12-18 V) e ciclos de escrita relativamente longos (~ 1 ms). Em contraste, FeRAM têm velocidade de escrita altas (≈ 100 ns) e opera em voltagens padrões de fonte de energia (≤ 5 V). As memórias do tipo “floating gate” requerem uma operação separada para apagar os dados, enquanto as FeRAM usam métodos de sobreposição dos dados, o que torna este processo mais rápido.

Memórias FeRAM são baseadas na ferroeletricidade, que é o aparecimento de uma polarização elétrica espontânea relacionada com a estrutura cristalina não simétrica, que produz um dipolo elétrico que pode ser orientado em função de um campo elétrico externo. Mesmo com a retirada deste campo elétrico externo, o material mantém uma polarização, denominada polarização remanente.

Filmes finos de óxidos com propriedades ferroelétricas idealizados são formados por monocristais com orientação preferencial (epitaxia). Mas geralmente os filmes são policristalinos.

Grupos de células unitárias que apresentam a mesma orientação cristalográfica são denominados domínios ferroelétricos e podem permanecer no material uma vez que é necessária uma certa energia para mover o íon central de sua posição de mais baixa energia. Em equilíbrio, um material ferroelétrico tem seus domínios orientados aleatoriamente, de forma a não apresentar nenhuma polarização resultante. Ao aplicar-se um campo elétrico neste material, as fronteiras entre os domínios se movem de forma a expandir os domínios, orientando-os na direção do campo elétrico aplicado. Como resultado, origina-se uma polarização total P não nula no material

que aumenta rapidamente com a intensidade do campo aplicado.

A melhor forma de caracterizar uma cerâmica ou filme ferroelétrico é sua curva de histerese: um gráfico de polarização P em função do campo elétrico aplicado (Figura 4). Um campo elétrico é aplicado ao material e os dipolos passam a se orientar na direção do campo, levando a um aumento de P , até que praticamente todos os domínios estão orientados na direção do campo elétrico externo, dando uma polarização de saturação P_{sat} . Com a retirada do campo elétrico, a maioria dos dipolos se mantém alinhados dando uma polarização remanente P_R . Se o campo elétrico é aplicado no sentido inverso, os dipolos mudam de orientação. Quando o valor de P é igual a zero, temos o chamado campo coercitivo $-E_c$. Os dipolos continuam se alinhando até atingirem o estado de saturação novamente, mas agora no sentido inverso ($-P_{sat}$). Se aumentarmos novamente o campo, o valor de polarização vai aumentar. Quando P é igual a zero temos o campo coercitivo E_c . A polarização aumenta novamente até atingir P_{sat} e o ciclo prossegue com a variação do campo elétrico aplicado. Esta é uma das características mais importantes dos materiais ferroelétricos.

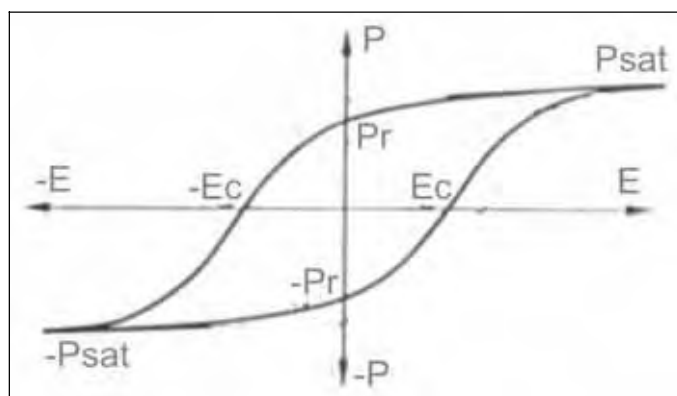


Figura 4: Curva de histerese ferroelétrica $P \times E$, onde podem ser vistos os estados de polarização remanente ($+P_r$ e $-P_r$), polarização de saturação ($+P_{sat}$ e $-P_{sat}$) e os campos coercitivos ($+E_c$ e $-E_c$) (4).

Outra característica destes materiais com propriedades dielétricas é que há uma diferença de energia entre as bandas de valência e a de condução. Quando o material é colocado entre as placas de um capacitor e submetidos a um campo elétrico externo E , a corrente elétrica gerada é muito pequena. Em consequência o material sofre uma polarização P relacionada ao campo elétrico aplicado, a qual é dada pela expressão:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (E1)$$

onde: D é o deslocamento relacionado com as cargas livres do capacitor, e

ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

A constante dielétrica (k) do material é uma medida experimental que indica quantas vezes a permissividade dielétrica do material analisado (ε) é maior que a permissividade dielétrica do vácuo (ε_0).

$$k = \varepsilon / \varepsilon_0 \quad (E2)$$

A constante dielétrica está diretamente relacionada com a capacitância do material, pela equação E3 (formalismo do capacitor de placas paralelas).

$$k = C \cdot d / \varepsilon_0 \cdot A \quad (E3)$$

onde: C é a capacitância,

d é a espessura do dielétrico,

A é a área do eletrodo.

Para aplicações de filmes finos ferroelétricos em dispositivos de memória dinâmicas DRAM é necessário o filme fino apresentar uma alta constante dielétrica relativa (ε) para se obter

uma alta capacidade de armazenamento de carga. Já para memórias NVFRAM (Non-Volatile Ferroelectric Random Access Memory) são necessárias certas características, como alta polarização remanescente (P_r) e baixo campo coercitivo (E_c), ou seja, alta velocidade de inversão de domínios com aplicações de baixas voltagens (menores do que 3 V para os dispositivos mais modernos), resistência à fadiga e uma constante dielétrica razoável.

Os ferroelétricos são em geral caracterizados por:

- (a) Constantes dielétricas (100-10.000) mais altas do que substâncias isolantes normais (5-100), tornando-os úteis para a utilização como capacitores e materiais para armazenamento de energia;
- (b) Perda dielétrica relativamente baixa (0,1 % - 7%);
- (c) Alta resistividade elétrica específica ($> 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$);
- (d) Ruptura dielétrica moderada (100 - 120 kV/cm para a cerâmica e 500-800 kV/cm para filmes finos).

Essas propriedades não podem ser encontradas todas em um dado material ou composição química e, portanto uma grande variedade de materiais cerâmicos são estudados. Além disso, os parâmetros P_r , E_c e ϵ podem ser ajustados pela adição de dopantes ao material.

As memórias FeRAM são comumente feitas com titanato zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), tantalato de estrôncio e bismuto, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), niobato de estrôncio e bismuto (SBN) ou ferroelétricos relacionados.

Segundo Araújo et al. (6), as cerâmicas de titanato zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT, de estrutura do tipo perovskita, têm sido um dos materiais mais estudados nos últimos anos devido às suas propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas, piroelétricas e eletro-ópticas.

A maioria dos compostos de fórmula molecular ABO_3 tem estrutura do tipo perovskita (Figura 5). Esta estrutura pode ser considerada uma combinação das estruturas cúbica simples, cúbica de corpo centrado, e cúbica de face centrada. Uma análise mais profunda mostra que diferentes átomos ocupam as posições dos vértices (sítio A), do centro da estrutura (sítio B) e do centro das faces (O^{2-}). Esta estrutura apresenta cinco íons (1A, 1B, 3O) por célula unitária.

O composto $PbZrO_3$, de estrutura perovskita, apresenta o íon Zr^{+4} no sítio B, e uma estrutura ortorrômbica e apresenta propriedade anti-ferroelétrica. Já o composto $PbTiO_3$, onde o íon Ti^{+4} no sítio B, tem uma estrutura tetragonal e é ferroelétrico. O PZT ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$) é uma solução sólida dos dois compostos mencionados. As melhores propriedades ferroelétricas são obtidas quando a proporção de $PbZrO_3:PbTiO_3$ é 53/47. Nesta proporção, as fases tetragonal e romboédrica estão em equilíbrio.

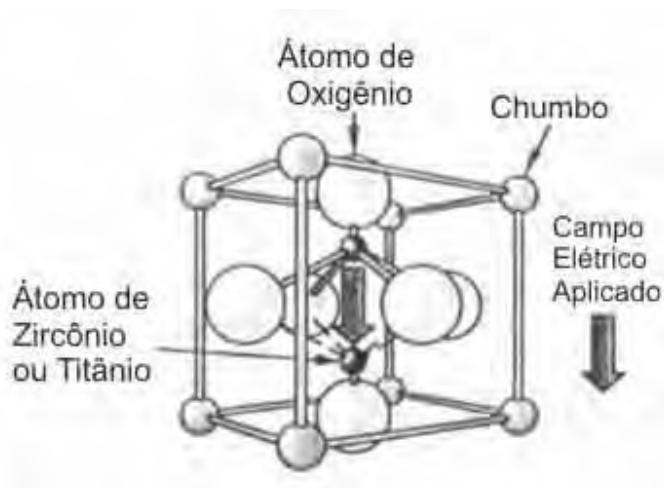


Figura 5: Estrutura perovskita do PZT (4). Os átomos de Zr ou Ti ocupam o centro, os átomos de Pb ocupam os vértices e os átomos de oxigênio ocupam os centros das faces de estrutura tetragonal no caso do Ti ou romboédrica no caso do Zr.

Os processos de deposição dos filmes ferroelétricos expõem o eletrodo inferior dos substratos a uma alta temperatura, numa atmosfera rica em oxigênio. Qualquer oxidação do

eletrodo inferior pode formar uma camada isolante que pode degradar seriamente a performance do capacitor. Para evitar isto, o eletrodo deve ser de metal resistente à oxidação, por exemplo, Pt, ou um óxido metálico com alta condutividade, ou um metal que forme um óxido condutivo. Pt é o metal mais comumente usado como eletrodo. A adesão do Pt ao SiO_2 é fraca e normalmente usa-se uma camada de Ti depositada no substrato, abaixo da camada do eletrodo. Interação entre a Pt e o Ti devem ser controladas, pois o Ti pode difundir para a interface Pt/ferroelétrico e ter um impacto negativo nas propriedades da camada ferroelétrica. Pt e Ti irão interdifundir prontamente na temperatura de cristalização do ferroelétrico em atmosferas inertes. Em atmosfera com oxigênio, ocorre uma competição da difusão do oxigênio através da Pt. Como TiO_2 é formado dentro do eletrodo, este problema fica relativamente localizado. O perfil estável final depende dos detalhes do ciclo térmico, bem como da espessura relativa de Ti e Pt.

O componente chave de dispositivos FeRAM é um capacitor ferroelétrico, por exemplo, filme fino de PZT, entre eletrodos de Pt e este dispositivo deve responder à ciclagem da polarização rápida e repetidamente sem ocorrer degradação extensa nas propriedades. Todavia, durante a integração do capacitor Pt/PZT/Pt em um dispositivo FeRAM, ocorre degradação das propriedades ferroelétricas (fadiga) devido ao processo de passivação/formação de isolante. Este dano é provocado pela presença de platina sobre a superfície do PZT.

Vários óxidos metálicos têm sido investigados como eletrodos em substituição à Pt. PZT com eletrodos de RuO_2 geralmente tem uma maior resistência contra fadiga ou perda de reversibilidade da polarização com os ciclos elétricos. Todavia, a corrente de fuga aumenta e o PZT tem uma estrutura com duas fases. Estes problemas podem ser reduzidos pela adição de uma camada de Pt sobre ou abaixo do eletrodo inferior de RuO_2 , antes da deposição do PZT. IrO_2 e combinações com camadas de Pt ou Ir também podem reduzir a fadiga no PZT. O PZT depositado sobre IrO_2 tem uma redução da polarização remanente devido à orientação randômica

dos grãos de PZT. Isto pode ser melhorado pela orientação no plano (111) do PZT depositado sobre Pt/IrO₂.

Capacitores de PZT também têm sido fabricados (4) sobre eletrodos de YBa₂Cu₃O₇, SrRuO₃ e (La,Sr)CoO₃ crescidos epitaxialmente sobre ZrO₂ estabilizada com Y₂O₃ depositada sobre Si. Capacitores com hetero-estruturas de (La,Sr)CoO₃/PLZT/(La,Sr)CoO₃ altamente orientados, onde PLZT é o PZT dopado com Lantânio, foram depositados sobre uma camada template de Bi₃Ti₄O₁₂ orientada no eixo c, depositada sobre SiO₂/Si (4). Estes eletrodos complexos geralmente levam à uma boa performance dos filmes ferroelétricos, mas são difíceis de sintetizar, pois muitas variáveis de processo precisam ser controladas.

O intuito deste trabalho é estudar a produção de filmes finos de PZT não dopados e dopados com Nb. A composição de PZT escolhida foi 40/60 por apresentar a fase tetragonal, que é ferroelétrica. A dopagem com Nb foi feita para otimizar as propriedades ferroelétricas de PZT com vista à aplicação destes filmes como FeRAM. Os filmes foram preparados a partir de soluções obtidas pelo método dos precursores poliméricos. A obtenção de eletrodos condutores de LaNiO₃ para substituição de eletrodos de Pt também foi estudada.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cerâmicas de PZT possuem alta permissividade para aplicações como capacitores (7), alta polarização espontânea para uso em dispositivos de memória não volátil (8), grande coeficiente de conversão eletromecânico para aplicação em detectores de ondas acústicas de superfície (SAW)(9) e propriedades ópticas (10) para aplicações como dispositivos eletroópticos.

2.1 - Efeito da dopagem no PZT

A cerâmica PZT é sempre usada com um dopante, um modificador ou um constituinte químico que melhore ou otimize suas propriedades básicas para aplicações específicas.

As cerâmicas de PZT (onde os portadores majoritários de carga são tipo p) demonstram aumento substancial na resistência elétrica a elevadas temperaturas pela dopagem no sítio B (Ti ou Zr) com pequenas concentrações de várias impurezas doadoras de elétrons como Nb, Sb e Ta. As impurezas doadoras de elétrons são compensadas eletricamente por espécies aceitadoras de elétrons (vacâncias no sítio A), reduzindo a concentração de espécies móveis que contribuem para a condução elétrica. As espécies aceitadoras de elétrons são impurezas, tais como, íons de metal de transição e vacâncias de Pb, também formadas devido à volatilidade do PbO. Maiores valores para a resistência elétrica dos filmes de PZT dopados com nióbio e lantânio (11) têm sido observados utilizando o método de processamento químico sol-gel.

Dimos et al. (12) mostraram que a dopagem de filmes de PZT (50/50) com espécies doadoras de elétrons como La e Nb, conduzem a um aumento de duas ordens de grandeza na resistência elétrica, em relação ao material puro em temperaturas maiores que 100 °C. O efeito sobre a resistência elétrica é a mesma para dopantes no sítio A (La) ou no sítio B (Nb).

Estudos de Klissurska et al. (13) comprovaram que o efeito do Nb sobre as propriedades ferroelétricas é essencialmente extrínseco, devido a mudanças na microestrutura e na quantidade de fase pirocloro. Mudanças microestruturais, como aumento de fase pirocloro superficial, conduzem à rápida degradação das propriedades ferroelétricas, para concentrações de dopantes acima de 2%.

Araújo et al. (14) prepararam filmes de PZT dopado com Nb, através do método dos precursores óxidos, obtendo maiores valores de polarização remanente e menor constante dielétrica nos filmes dopados com 5% de Nb em comparação com os filmes de PZT puro.

Paiva-Santos et al. (15) verificaram por meio de análise de Rietveld que a adição de nióbio em PZT leva a um aumento da quantidade da fase romboédrica em detrimento a fase tetragonal, o que ocorre com a entrada preferencial de Nb^{+5} nos sítios do Zr^{+4} na fase tetragonal do PZT, levando a um aumento da fase romboédrica, conduzindo a maiores valores de Pr e ϵ .

Podemos inferir destes resultados que a dopagem do PZT com nióbio conduz a propriedades necessárias para aplicações como memórias FeRAM.

2.2 - Efeito da epitaxia dos filmes finos

Kim et al. (16) preparam filmes finos de PZT tetragonal, orientados nos planos (111) e (100) pelo método da deposição por solução química. Os filmes orientados no plano (111) exibem maior polarização remanente e coeficiente piezoelétrico que os filmes orientados no plano (100). Por outro lado, os filmes orientados no plano (100) mostram maior constante dielétrica e excelente resposta ferroelétrica e piezoelétrica. Este fenômeno pode ser explicado pela diferentes configurações de polarização destes filmes orientados. A reversão da polarização de domínios de 180° presentes nos filmes orientados no plano (111) é mais fácil do que a de domínios de 90° presentes nos filmes orientados no plano (100).

Estas comparações se tornam difíceis de realizar, devido à dificuldade de preparar diferentes lotes de filmes finos com uma série de orientações distintas e um grau arbitrário de similaridades químicas ou físicas, pois se mudarmos os parâmetros de processo para produzir filmes com textura (111) ou (100), iremos concomitantemente mudar as características de tamanho de grão, rugosidade ou densidade. Assim, o efeito relacionado somente à orientação cristalográfica dos filmes não pode ser isolado.

2.3 - Fadiga ferroelétrica

Fadiga ferroelétrica é a diminuição da polarização remanente em cada ciclo de reversão da polaridade do campo elétrico. Este problema geralmente está relacionado com a interação dos eletrodos de Pt com os filmes ferroelétricos de PZT, com a presença de cargas espaciais ou defeitos que se acumulam na interface entre o filme e os eletrodos.

Niwa et al. (17) mostraram que a degradação do capacitor de Pt/PZT/Pt ocorre em atmosfera de hidrogênio, que atua como um forte redutor do oxigênio na interface entre o eletrodo superior de platina e o filme de PZT, o que contribui para a formação de vacâncias de oxigênio no PZT. O filme de platina deve atuar como catalisador para o processo de degradação das propriedades ferroelétricas do PZT.

Joo et al. (18) estudaram o efeito do H_2 nas propriedades de reversão da polaridade de filmes de PZT. O tempo e a polarização dos filmes de PZT diminuem quando tratados em atmosfera de H_2 devido ao aumento na concentração de defeitos como vacâncias de oxigênio, vacâncias de chumbo e íons OH^- .

Lee et al. (19) encontraram que a degradação das propriedades ferroelétricas de filmes de PZT é maior quando os filmes são ricos em Ti e que a degradação ocorre na interface entre a superfície do PZT e o eletrodo de Pt.

2.4 - Estudo de novos eletrodos para reduzir a fadiga ferroelétrica

Vários óxidos metálicos têm sido investigados como eletrodos. PZT com eletrodos de RuO_2 (4) geralmente tem uma maior resistência contra fadiga ou perda de reversibilidade da polarização com os ciclos elétricos.

A substituição dos eletrodos de platina por óxidos condutores, como RuO_2 , IrO_2 , LaSrCoO_3 , SrRuO_3 e também o niquelato de lantânio, LaNiO_3 , (LNO), pode contribuir para reduzir o problema da fadiga ferroelétrica nos filmes finos ferroelétricos.

Zhang et al. (20) obtiveram filmes finos de PZT depositados sobre aço inoxidável recobertos com niquelato de lantânio, LaNiO_3 . A temperatura de sinterização ótima obtida para os filmes PZT/LNO foi de 750 °C. A condutividade elétrica dos filmes de niquelato de lantânio aumenta com a sua espessura, sendo que a espessura que satisfaz a alta condutividade requerida para eletrodos foi de 500 nm.

Cho et al. (21) prepararam filmes de LNO e PZT 52/48 sobre monocristais de STO, LAO e Si/Pt conseguindo constante dielétrica em torno de 1000, polarização remanescente de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo de 450 KV/cm.

Chae et al. (22) prepararam filmes finos de LNO texturizados no plano (100) sobre vários substratos pelo método “R.F. Magnetron Sputtering” e filmes de PZT pelo método do sol-gel. Os filmes de PZT depositados sobre Pt apresentaram perda de polarização após 10^4 ciclos e os filmes de PZT depositados sobre LNO apresentaram perda de polarização somente após 10^{10} ciclos.

Law et al. (23) estudaram o efeito da quantidade de oxigênio nos filmes de RuO_x depositados por “Sputtering”. Melhores resultados quanto à fadiga foram obtidos com altas quantidades de oxigênio nos eletrodos, conseguidas com o uso de 10% de pressão relativa de O_2 durante a deposição dos eletrodos.

Estes resultados mostram que os eletrodos de óxido metálico compensam as vacâncias de oxigênio no filme ferroelétrico durante o processo de fadiga. Particularmente, a perovskita LaNiO_3 apresenta uma estrutura pseudo-cúbica (romboédrica), com parâmetro de rede de aproximadamente 3,84 Å, similar àqueles dos filmes finos ferroelétrico. A resistividade elétrica dos filmes finos deste material é da ordem de $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, podendo ser usado como eletrodo para os

filmes ferroelétricos. Além disso, a literatura mostra que há uma melhoria em relação à fadiga ferroelétrica quando os filmes ferroelétricos são depositados sobre filmes de LNO. Este foi então o material de escolha para estudo neste trabalho.

2.5 - Métodos de preparação de filmes finos de PZT

Uma variedade de técnicas de deposição têm sido propostas na literatura para produzir filmes finos ferroelétricos de PZT, como deposição por solução química (24, 25, 26,27), “laser ablation” (4, 28), RF “sputtering” (29, 30, 31, 32) e processo sol-gel (33).

Um método para a síntese química de filmes finos, baseado no método de Pechini (34) tem sido intensivamente utilizado em nossos laboratórios para preparar óxidos policatiônicos.

Este método é baseado na capacidade de certos ácidos orgânicos fracos (ácido α -hidroxicarboxílico, por exemplo, ácido cítrico) de formar quelatos com vários cátions metálicos. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polihidroxílico (etilenoglicol), para formar uma resina polimérica que contém os cátions uniformemente distribuídos (Figura 6).

Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico, como mostrado nos esquemas abaixo. Os íons metálicos de interesse são fornecidos por vários sais inorgânicos. A adição de etileno glicol à mistura leva a formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização com o ácido cítrico e o etilenoglicol em excesso, formando uma resina orgânica.

Assim, a resina retém os cátions distribuídos de maneira homogênea ao longo das cadeias poliméricas mesmo durante a queima. Por haver uma grande proximidade dos íons e a

reação ser altamente exotérmica a resina pode ser queimada a baixas temperaturas (300 - 400°C) com a formação de fases cristalinas com composição química homogêneas e com alta reatividade superficial (no caso de pós). Para os filmes, a temperatura da queima pode ser ainda menor, e a matéria orgânica pode ser eliminada mais rapidamente, pois a razão superfície/massa é muito maior.

Este método permite a redução de custos, controle da estequiometria da composição e produção em grande escala.

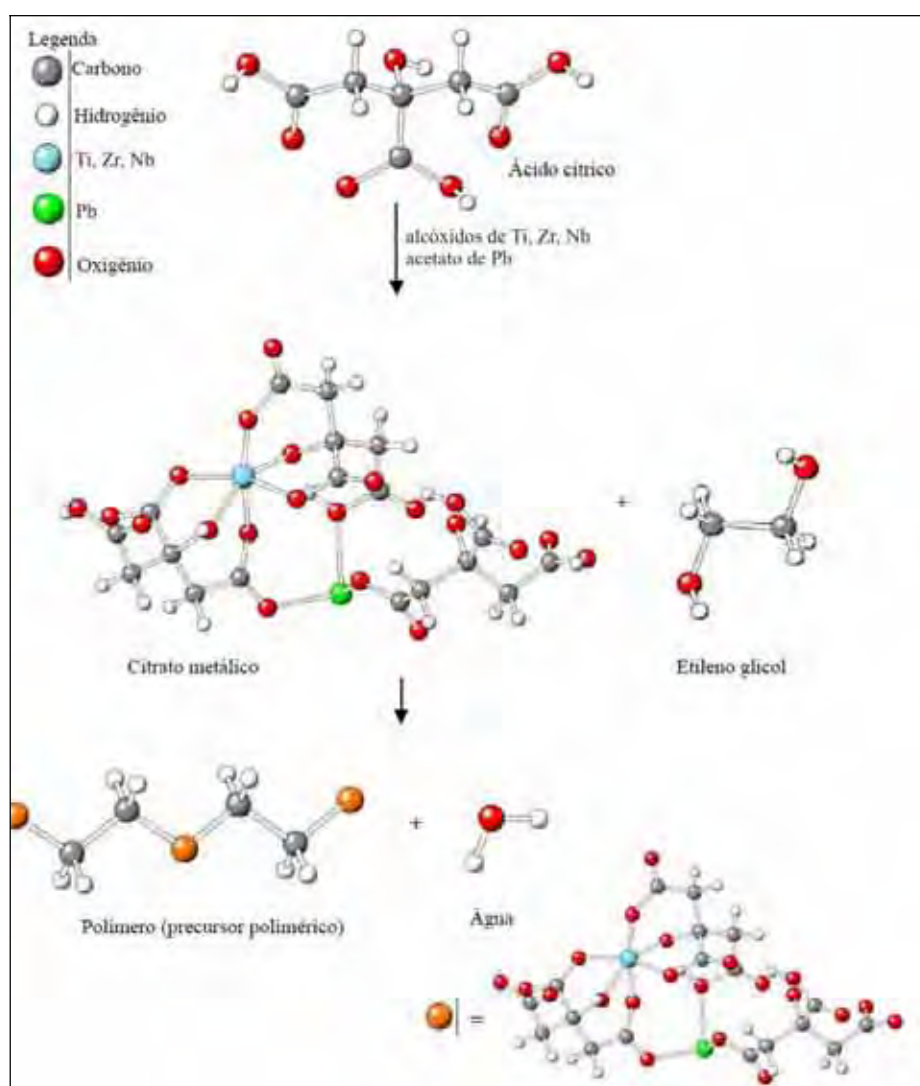


Figura 6: Esquema do método dos precursores poliméricos (LIEC).

3 - OBJETIVOS

- Obter filmes finos de PZT preparados por solução de precursores poliméricos depositados por “spin-coating” em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si.
- Otimizar as propriedades ferroelétricas dos filmes de PZT pela dopagem com Nb para obtenção de valores como alto P_r e baixo E_c , para possível aplicação destes filmes como FeRAM.
- Estudar o efeito do tratamento térmico em forno convencional e em forno microondas sobre a microestrutura e propriedades ferroelétricas de filmes de PZT não dopados e dopados com Nb.
- Obter filmes finos de LNO a partir de solução de precursores poliméricos depositados em substratos de SiO₂/Si, texturizados e com baixa resistividade elétrica para substituição dos eletrodos de Pt.
- Avaliar as propriedades ferroelétricas de filmes de PZT não dopados e dopados com Nb preparados a partir de solução de precursores poliméricos depositados sobre os eletrodos de LNO/SiO₂/Si obtidos na etapa anterior.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Preparação das soluções pelo método dos precursores poliméricos ou método Pechini.

Soluções estoque de citrato de titânio, citrato de zircônio e citrato de nióbio foram preparadas complexando-se ácido cítrico e o cátion desejado, na proporção molar de 4:1, pela dissolução de isopropóxido de titânio (IV), tetra n-butóxido de zircônio ou etóxido de nióbio em uma solução aquosa de ácido cítrico sobre constante agitação. Eventuais precipitados formados foram dissolvidos pela adição de poucas gotas de ácido nítrico. Após isso, foi adicionado etilenoglicol na proporção molar de 4:1 em relação ao ácido cítrico presente nas soluções. As

soluções foram mantidas sob constante agitação a 130-140°C por cerca de 30 minutos para eliminação do excesso de água e para formação de uma resina de poliéster com alta viscosidade. As soluções estoque foram padronizadas por gravimetria.

Para a preparação das soluções de PZT, quantidades estequiométricas das soluções de precursores poliméricos de Zr, Ti, Nb foram pesadas e homogeneizadas sob agitação e aquecimento à aproximadamente 90°C. Acetato de chumbo foi dissolvido em pequena quantidade de água e adicionado lentamente à solução de citratos de Ti e Zr, após o ajuste do pH desta solução entre 8 e 9. Excesso de 1% em mol de acetato de chumbo foi usado para compensar a eventual perda de PbO durante a calcinação.

As soluções de LNO foram preparadas a partir das soluções de nitratos de lantânio e de níquel. Os precursores utilizados foram carbonato de lantânio $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e hidroxicarbonato de níquel $2\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Estes sais foram dissolvidos em ácido nítrico diluído, filtrados e padronizados por titulação complexiométrica de retorno (35, 36) com ZnCl_2 após adição de excesso de EDTA.

Quantidades estequiométricas das soluções de nitratos de lantânio e de níquel foram homogeneizadas, e em seguida foi adicionado ácido cítrico na proporção de 4:1 em relação aos cátions metálicos presentes, hidróxido de amônio para correção do pH até 7,0 com tamponamento com solução de acetato de amônio e etilenoglicol na proporção de 16:1 em relação aos cátions metálicos presentes nas soluções. As soluções foram mantidas sob constante agitação a 130-140°C por cerca de 30 minutos para eliminação do excesso de água e para formação de uma resina de poliéster com alta viscosidade.

4.2 - Limpeza dos substratos

Os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si (100) foram usados para deposição dos filmes de PZT e substratos de SiO₂/Si (100) para deposição dos filmes de LNO. Os substratos foram cortados em pedaços de tamanho apropriado. O método de limpeza para estes substratos consistiu na imersão dos substratos em solução “piranha” (H₂O, H₂SO₄, H₂O₂) por 30 minutos, banho de ultrassom por 15 minutos, enxágüe dos substratos com água deionizada e banho de ultrassom com água deionizada por 15 minutos, trocando-se a água a cada 5 minutos. Os substratos foram secos no spin-coating por 30 segundos, a 5000 rpm, seguido da deposição dos filmes.

4.3 - Deposição dos filmes

As viscosidades das soluções foram determinadas por intermédio de um Reômetro Brookfield e ajustadas com água para 15 a 20 cP. Para a deposição dos filmes foi utilizada a técnica de “Spin-Coating” multicamadas. Nesta técnica, a solução é gotejada sobre o substrato, o qual gira a milhares de rotações por minuto, espalhando uniformemente a solução em sua superfície e formando um filme amorfo. Foram controlados os parâmetros: viscosidade, velocidade e tempo de rotação do substrato (500rpm/30s). A espessura foi controlada pela deposição seguida do tratamento térmico, de várias camadas. Um esquema do “Spin-Coating” é mostrado a seguir, na Figura 7.

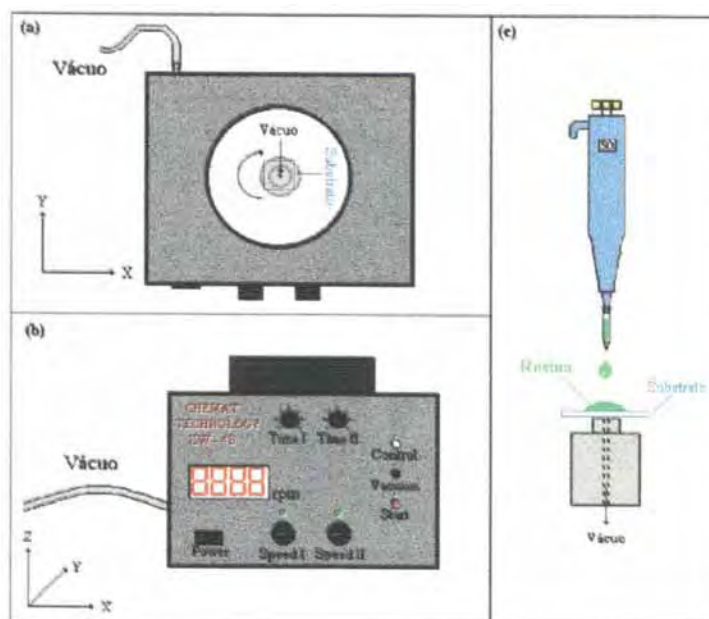


Figura 7 –Esquema do “Spin-Coating”: (a) vista superior, (b) vista lateral, (c) a solução é gotejada sobre o substrato que gira a alta velocidade (LIEC).

Testes de preparo de eletrodos de LNO utilizando a técnica de “Sputtering” foram feitos utilizando um alvo sinterizado de LNO. Quantidades estequiométricas das soluções de nitrato de Ni e La foram homogenizadas e aquecidas em chapa de aquecimento até que todo o solvente evaporasse. O pó resultante foi calcinado à 800°C por 5 horas, com fluxo de ar. O pó calcinado foi compactado na forma de pastilha de 5 cm de diâmetro e sinterizada à 1100°C por 5 horas. A deposição foi feita em câmara evacuada a 10^{-5} torr, com injeção de argônio e potência de RF de 100W/cm.

A técnica “RF Magnetron Sputtering” é derivada do PVD (“Physical Vapor Deposition”) onde o processo de deposição ocorre do seguinte modo: o material é vaporizado numa câmara sob vácuo e transportado átomo por átomo através da câmara até o substrato onde se condensa na forma de filme. O conceito de “Sputtering” foi ampliado para incluir processos reativos que formam um filme por bombardeamento de diferentes espécies sobre a superfície do substrato e as

interações que ocorrem em plasma de baixa pressão produz maiores níveis de energia e densidades dos filmes. Realmente, há vários processos de PVD, que incluem: evaporação térmica, feixe de elétrons ou íons (“íon beam gun”), arco catódico, ablação por laser e “Sputtering”.

O impacto de um átomo ou íon acelerados por um campo elétrico sobre uma superfície leva à ejeção de material como resultado da transferência de momento pela partícula impactante. Este processo está esquematizado na Figura 8. Ao contrário de outras técnicas que trabalham com fase vapor, nesta não ocorre fusão do material.

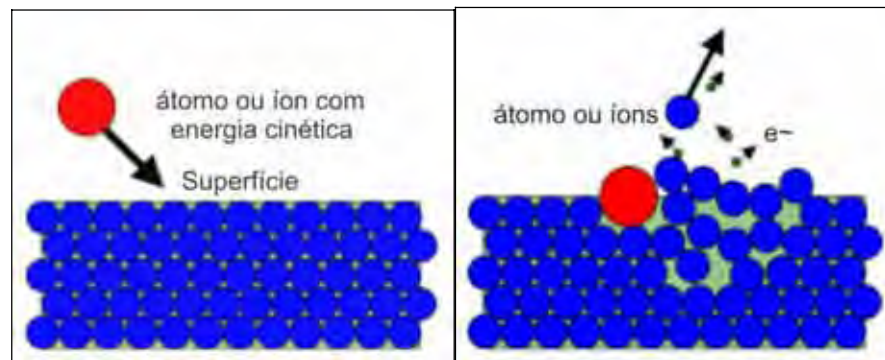


Figura 8: Esquema do processo de Sputtering por átomo ou íon. O átomo ou íon com elevada energia cinética atinge a superfície do alvo e provoca a expulsão de material da superfície.

Um sistema de “Sputtering” melhorado apresenta um catodo (fonte de elétrons), um anodo (coletor de elétrons) e um “Magnetron”, que combina os campos elétrico e magnético perpendiculares, para otimizar o plasma formado. O uso de RF amplifica a intensidade do plasma e permite evaporar materiais isolantes ou semicondutores. Na Figura 9 é apresentado o esquema geral do “RF Magnetron Sputtering”.

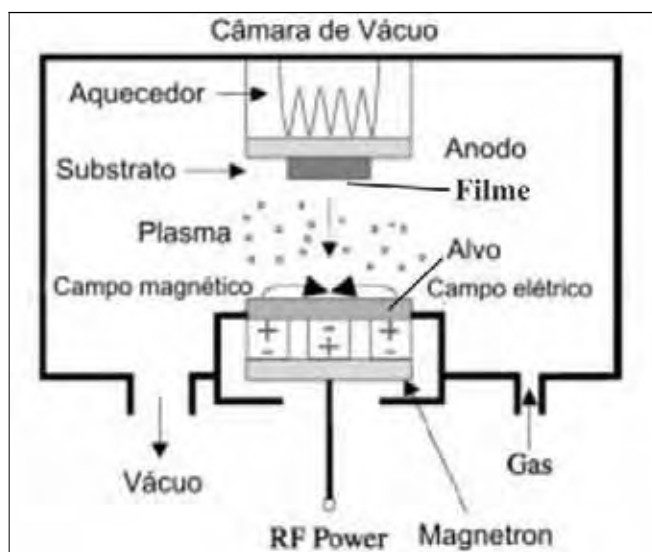


Figura 9: Esquema geral do “RF Magnetron Sputtering” (32).

4.4 - Tratamento térmico dos filmes

O processo de tratamento térmico dos filmes influencia de forma significativa as características estruturais, morfológicas e elétricas destes filmes. Neste trabalho utilizou-se dois tipos de tratamento térmico: em forno convencional e em forno microondas.

Após a deposição dos filmes em substratos monocristalinos, estes foram colocados em uma placa de aquecimento com temperatura aproximada de 90 °C por 5 minutos. Os filmes foram tratados termicamente a 400 °C/1h e em seguida à 650°C por 1h e 2h em forno convencional ou a 650 °C por 10 min em forno microondas para obtenção das fases desejadas.

Um forno microondas doméstico convencional foi modificado para possibilitar o controle da temperatura para uso na etapa de tratamento térmico dos filmes.

A transferência de calor na interação de materiais com energia eletromagnética no comprimento das microondas ocorre por intermédio da conversão de energia eletromagnética em energia térmica. Como as microondas podem penetrar nos materiais, o aquecimento pode ser

gerado dentro do material, reduzindo o tempo de processamento e então melhorando a sua qualidade final. A transferência de energia e a interação das microondas com o material são afetadas pela estrutura molecular do material.

No processamento de materiais por microondas utilizam-se basicamente dois métodos para o tratamento térmico: aquecimento direto onde a energia das microondas é absorvida no corpo da amostra, ocorrendo o aquecimento de dentro para fora devido à emissividade térmica, e o método chamado aquecimento híbrido, onde um material de alta absorção de energia de microondas é utilizado para aquecer as amostras até que estas passem a absorver as microondas. Os materiais que proporcionam aquecimento são chamados de susceptores. Um esquema da montagem usada no aquecimento híbrido de materiais é mostrado na Figura 10 (37, 38). Em temperaturas abaixo de 500°C, as amostras são aquecidas pelo calor transmitido pelo material susceptor (absorvedor) de microondas e em temperaturas mais altas elas são aquecidas diretamente pelas microondas, já que sua perda dielétrica aumenta com a temperatura. Nesta montagem (Figura 10) a amostra, por exemplo, Al_2O_3 de alta pureza, que é transparente a microondas (2,45 GHz) à temperatura ambiente, é colocada sobre um susceptor de SiC e é aquecida indiretamente pelo calor produzido no susceptor de SiC. As amostras de Al_2O_3 sinterizadas exibem uma microestrutura mais uniforme e propriedades superiores a aquelas sinterizadas em forno convencional. Com aquecimento indireto é possível chegar a uma taxa de aquecimento de 250°/min. Uma montagem real pode ser vista na Figura 11.

O aquecimento das amostras durante o tratamento térmico pode ser otimizado pelo controle da potência média de saída de tubos de magnetron. Isto pode ser realizado pelo o ajuste do período de operação, corrente de cátodo ou campo magnético no magnetron. Nos fornos domésticos de microondas, a potência média pode ser controlada pelo período de operação.

Recentemente alguns novos modelos de fornos microondas lançados no mercado apresentam um controle real da potência gerada pelo magnetron. Estes fornos mostram-se mais apropriados para o uso em tratamento térmico de materiais, já que a temperatura da amostra pode ser controlada, pelo controle da potência de saída do magnetron.

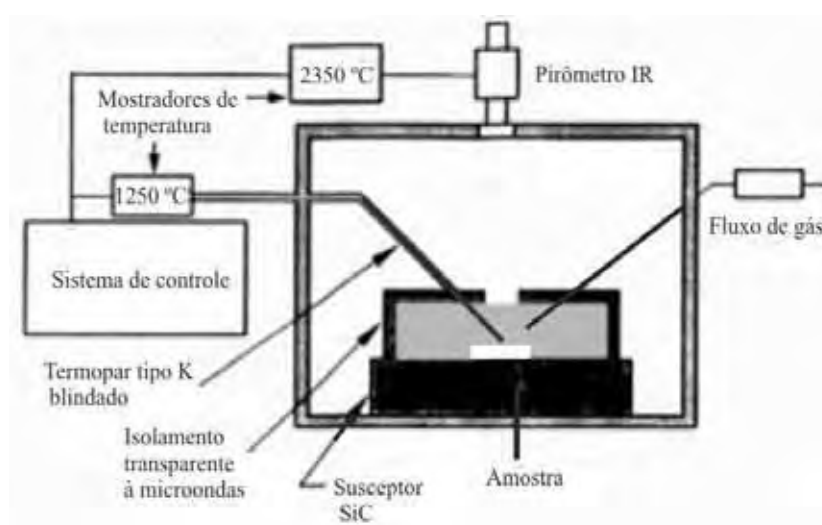


Figura 10: Esquema da montagem para aquecimento indireto de materiais em forno microondas.



Figura 11: Fotos do forno de microondas modificado: (a) isolamento refratário e sistema de controle de temperatura, (b) porta amostra e susceptor de SiC.

4.5 - Caracterização dos filmes

4.5.1 - Difração de raios-X (DRX)

A análise por DRX foi feita para verificar a cristalização dos filmes finos e a possível formação de fases secundárias.

A caracterização cristalográfica dos filmes foi feita a partir dos padrões de difração de Raios – X (DRX), obtidos em um difratômetro Rigaku Rotaflex com anodo rotatório, radiação de K_{α} do cobre e configuração $\theta - 2\theta$, com $2\theta = 20^{\circ} - 80^{\circ}$.

4.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA)

A microestrutura dos filmes foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (ZEISS, DSM940A). Foram analisadas as secções transversais dos filmes para a determinação de sua espessura. Em alguns filmes foram usados os resultados de MEV para análise da morfologia superficial e determinação do tamanho médio de grão.

A morfologia superficial, a rugosidade e a determinação do tamanho médio de grão para os filmes foram observadas e determinadas por microscopia de força atômica (MFA) (DIGITAL - NanosScope IIIA), usando o equipamento no modo contato (tapping mode). Neste experimento foram usadas as pontas de prova de nitreto de silício de formato triangular.

4.5.3 - Caracterização elétrica e dielétrica dos filmes

Para a caracterização elétrica dos filmes finos de PZT foram depositados eletrodos de Au por “Sputtering” usando uma máscara com uma matriz 10x10 de furos com diâmetros de 0,3 mm. Desta maneira foi obtida uma configuração do tipo condutor/isolante/condutor.

A capacitância e o fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) dos filmes de PZT foram medidos à temperatura ambiente usando-se um analisador de resposta a frequência (FRA) (Hewlett-Packard 4192A Impedance/Gain Phase Analyzer), no intervalo de frequências de 100 Hz a 10 MHz. Foi medida a capacitância retida pelos filmes em função da frequência da onda senoidal usada na medição. Os valores da constante dielétrica relativa foram calculados usando o formalismo do capacitor de placas paralelas (equação E3).

A constante dielétrica (k) de um material varia de acordo com a sua polarizabilidade, bem como por diferentes mecanismos de polarização que dominam em diferentes regiões de frequências.

A curva característica de capacitância em função do potencial elétrico aplicado (curvas “butterfly”) foi medida usando a configuração condutor/isolante/condutor e um baixo sinal AC de 10 mV a 100 kHz no HP 4192A. Um potencial elétrico DC foi aplicado na amostra varrendo do “bias” positivo para o negativo e retornando ao “bias” positivo (curva C-V). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A automatização das medidas e a coleta dos dados foram realizadas com auxílio de “softwares” desenvolvidos no decorrer deste trabalho, utilizando um ambiente gráfico de automação de equipamentos da AGILENT (Agilent VEE) e os comandos GPIB (“General Purpose Interface Bus”) disponíveis para cada equipamento.

Para a caracterização ferroelétrica (obtenção da curva de histerese) foi utilizado uma Workstation Precision Materials Analyzer RADIANT. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Da mesma forma, a fadiga ferroelétrica foi determinada neste sistema, aplicando-se uma onda quadrada de 1 MHz e amplitude de 10 V e analisando a perda de polarização em função do número de ciclos.

A resistividade elétrica dos filmes de LNO foi medida pelo método de quatro pontas usando um Multímetro HP 3457A.

A resistividade volumétrica é definida como a razão do gradiente de potencial elétrico paralelo à corrente que passa pelo material e a densidade de corrente. Instrumentos baseados em quatro pontas de prova são usados há bastante tempo para medir a resistência média de camadas finas ou lâminas, passando corrente entre os dois pontos mais externos e medindo a diferença de potencial elétrico entre os dois pontos internos (ver Figura 12).

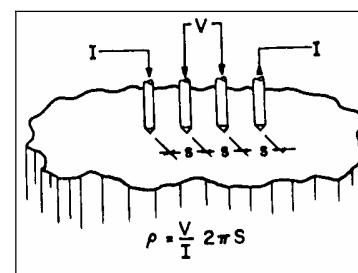


Figura 12: Esquema do método de medida de resistividade usando 4 pontas de prova

Quatro pontas de prova dispostas em linha (Figura 12) são colocadas sobre a superfície lisa da amostra que é considerada como sendo um sólido semi-infinito. As condições para um sólido semi-infinito são de que a espessura da amostra e a distância de qualquer ponta de prova até a borda mais próxima deve ser no mínimo quatro vezes o espaçamento das pontas de prova. Uma corrente direta é passada através da amostra entre as pontas de prova externas e a diferença de potencial resultante é medida entre as pontas de prova internas. A resistividade é calculada a partir dos valores de corrente e potencial e do fator de correção apropriado para a geometria.

$$\rho = 2 \times \pi \times S \times (V/I) \quad (E4)$$

Onde: ρ = Resistividade em $\Omega \cdot \text{cm}$.

V = Diferença de potencial entre as pontas de prova internas, em V.

I = Corrente, em A.

S = Espaçamento das pontas de prova, em cm.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Filmes de PZT não dopados e dopados por substituição do Zr por Nb em substratos Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente em forno convencional

Para esta parte do trabalho, filmes finos de PZT foram depositados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas, visando a obtenção de filmes finos cristalinos, texturizados e com valores adequados de polarização remanente (P_r), campo coercitivo (E_c), e permissividade dielétrica (ϵ), com baixa fadiga ferroelétrica para possível aplicação destes como FeRAM.

Os valores adequados dessas propriedades seriam um alto P_r ($P_r > 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$), valores de E_c compatíveis com o uso de potencial elétricos menores que 3 V, já que é a tendência atual de miniaturização de equipamentos eletrônicos tem levado à miniaturização dos componentes e das fontes de energia elétrica. Para filmes com espessuras em torno de 300 nm, o E_c deve ser menor que 100 kV/cm. Um alto valor de permissividade elétrica ($\epsilon > 100$) também é desejado. A dopagem dos filmes de PZT com Nb foi feita buscando a otimização destas variáveis.

A viabilidade da obtenção de filmes finos de PZT não dopados e dopados com Nb obtidos a partir de soluções preparadas pelo método dos precursores poliméricos e tratamento térmico adequado, também foi avaliada.

Como observado por Paiva-Santos (15), o Nb pode substituir preferencialmente o Zr na fase tetragonal de PZT. Optou-se então pela dopagem dos filmes de $\text{PbZr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$ substituindo a porcentagem molar de Zr por quantidade equivalente de Nb. As concentrações de Nb que levam a melhores resultados nas propriedades ferroelétricas do PZT de são da ordem de 1 a 2% em mol (6, 14, 15).

As concentrações 0; 0,5 e 1% em mol de Nb, foram escolhidas para este estudo, obtendo-se as seguintes composições:

- PZT 40/60 - $\text{PbZr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$
- PNZT 0,5/39,5/60 - $\text{PbZr}_{(0,395)}\text{Ti}_{0,6}\text{Nb}_{0,005}\text{O}_3$
- PNZT 1/39/60 - $\text{PbZr}_{(0,39)}\text{Ti}_{0,6}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_3$

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios X para os filmes de PZT e PNZT, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 700°C por 2 horas. Observa-se a cristalização com orientação preferencial no plano (110) para o que os filmes de PZT não dopados e PNZT 0,5/39,5/60. Os filmes de PNZT 1/39/60 cristalizaram preferencialmente no plano (100). A fase predominante para estas composições é a perovskita tetragonal. O pico característico da Pt, presente no substrato, foi observado em $2\theta = 40^\circ$.

A textura cristalográfica dos filmes de PZT tem um papel vital nas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas de dispositivos como NVFeRAM e sistemas microeletromecânicos (MEMS) (16, 44, 45). Os filmes com orientação preferencial em uma direção particular mostram melhores características elétricas que filmes com orientação randômica (policristalinos).

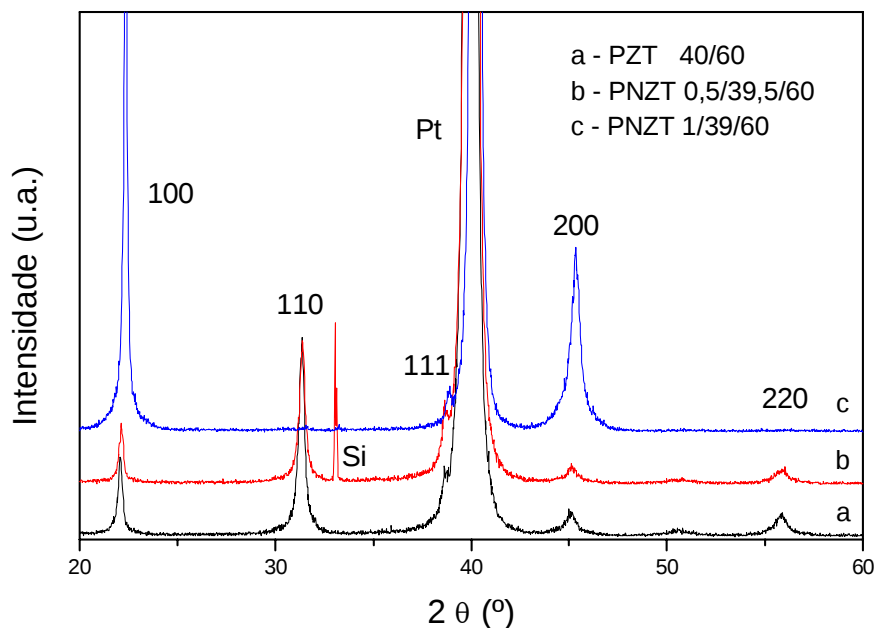


Figura 13: Difratomogramas de raios X para os filmes de PZT depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 700°C/2h: (a) PZT 40/60, (b) PNZT 0,5/39,5/60, (c) PNZT 1/39/60.

A Figura 14 ilustra as micrografias dos filmes de PZT e PNZT tratados termicamente a 700°C por 2 horas. Como pode ser visto, a superfície do filme de PZT não dopado é lisa, densa, e livre de trinca, com grãos apresentando tamanho médio em torno de 200 nm. Na micrografia dos filmes de PNZT 0,5/39,5/60 não foi possível observar os grãos, provavelmente por eles serem muito pequenos. Outra possibilidade, como já relatado na literatura (13), é que a dopagem dos filmes de PZT com Nb leva a um aumento da temperatura de cristalização. A micrografia mostra uma estrutura aparentemente amorfa, ainda sem grãos definidos que corrobora esta possibilidade. Como observado na Figura 13, a difração de raios X mostrou picos bem definidos, de modo que a primeira possibilidade deve ser a verdadeira.

Para filmes finos preparados sobre substratos platinizados (13), a combinação da rede cristalina do PbTiO₃ com a Pt permite a fácil nucleação da fase perovskita. A cristalização desta fase é dominada por processos de nucleação, com a densidade superficial de núcleos

determinando o tamanho de grão final. Filmes de PZT com teores altos de Ti nucleiam mais facilmente, e assim exibem menor tamanho de grãos.

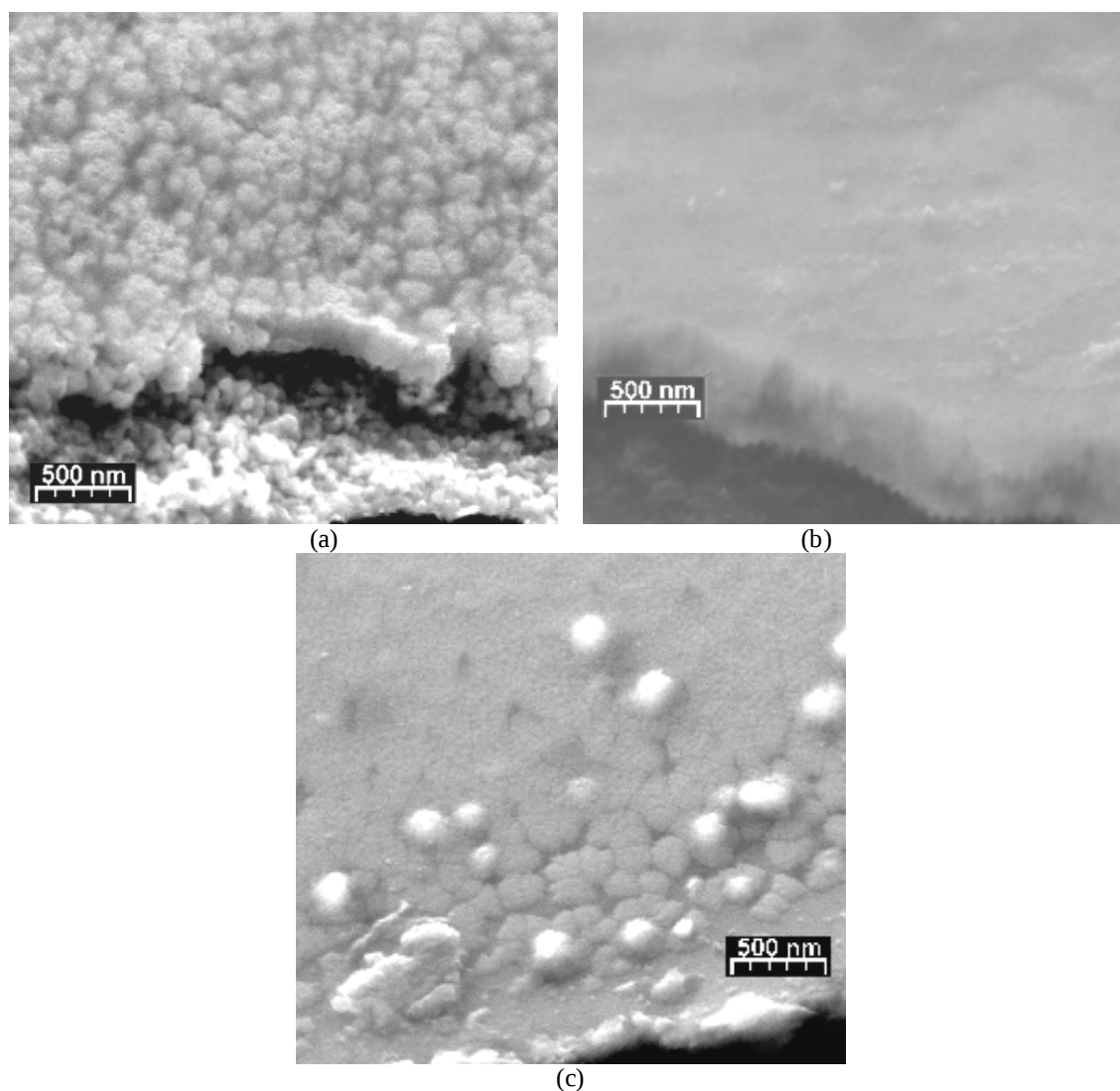


Figura 14: Micrografias obtidas por MEV das superfícies dos filmes depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente a 700°/2h: (a) PZT não dopado, (b) PNZT 0,5/39,5/60, (c) PNZT 1/39/60.

Nos filmes de PNZT 1/39/60 observam-se estruturas do tipo roseta consistindo de duas fases: a fase roseta dispersa numa matriz de fase pirocloro. Relatos da literatura (39, 40, 41) mostram que estas rosetas são constituídas de cristais de fase perovskita, e a matriz é constituída de fase pirocloro, ainda que não detectada por difração de raios X, por estar provavelmente

amorfa. Os cristalitos densos de fase perovskita são nucleados a partir da matriz contendo pirocloro (40). É bem conhecido (13, 42) que a adição de Nb na matriz de PZT leva a um aumento da temperatura de cristalização dos filmes e estabilização da fase pirocloro. Considerando que a fase perovskita é formada a partir da fase pirocloro, esta inibição na cristalização dos filmes de PZT dopados com Nb é a principal causa do aparecimento da fase pirocloro e das estruturas rosetas.

A estabilidade da fase pirocloro e sua transformação na fase perovskita são dependentes da estequiometria de Pb e O (13, 40). O uso de temperaturas elevadas no tratamento térmico está relacionada com a evaporação do PbO. Para se evitar essa evaporação, técnicas de processamento térmico como RTA (“Rapid Thermal Annealing”) ou tratamento em forno de microondas e adição de excesso de PbO se tornam necessários, podendo levar a obtenção de uma microestrutura consistindo de grãos uniformes e densos de perovskita.

A Figura 15 apresenta as curvas de histerese de polarização em função do campo elétrico ($P \times E$) para os filmes de PZT e PNZT. A Figura 16 mostra a variação da constante dielétrica em função da frequência para os filmes de PNZT 0,5/39,5/60. Os filmes de PZT não dopados e PNZT 1/39/60 apresentam curvas similares.

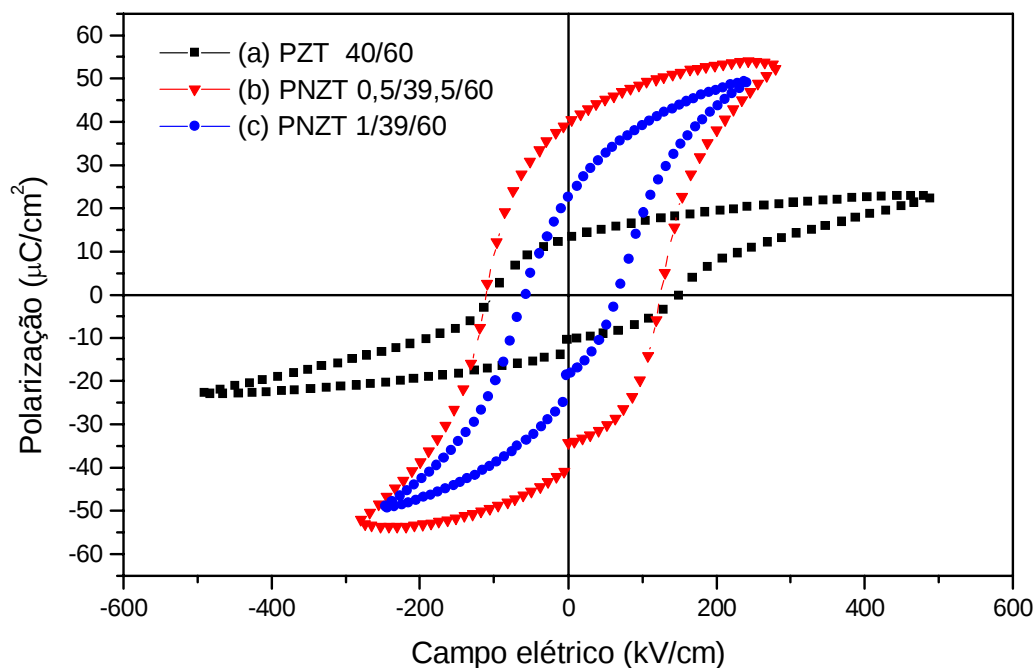


Figura 15: Histereses P-E dos filmes finos depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente a 700°/2h: (a) PZT não dopados, (b) PNZT 0,5/39,5/60, (c) PNZT 1/39/60.

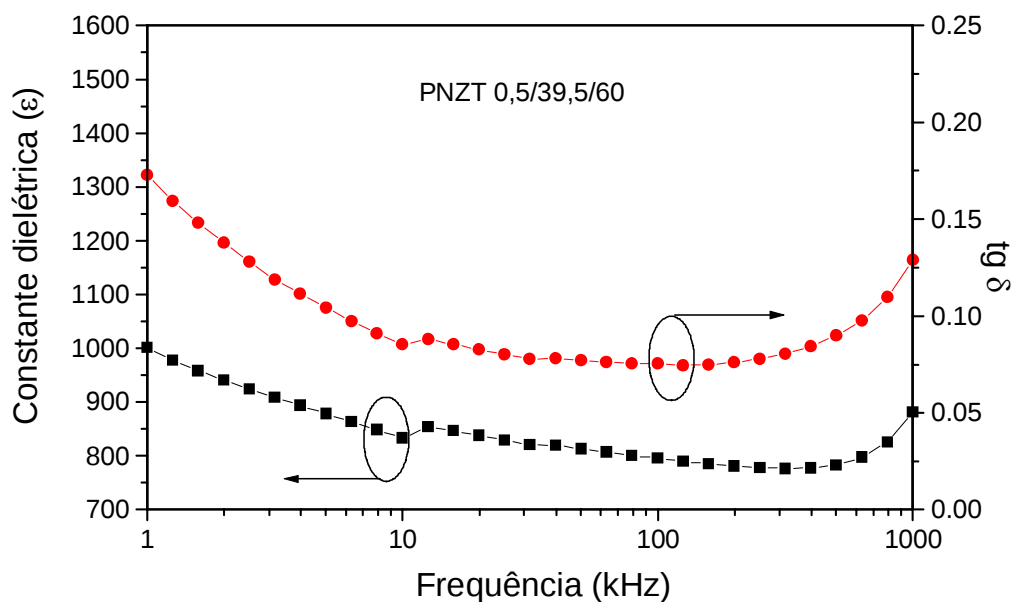


Figura 16: Constante dielétrica (ϵ) e fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para os filmes de PNZT 0,5/39,5/60.

Observa-se na Figura 15 que as histereses apresentam o fenômeno de “imprint”. Esse fenômeno ferroelétrico está relacionado com o favorecimento de um estado de polarização no qual a amostra foi mantida por um período de tempo. Esse problema caracteriza-se por um deslocamento lateral na curva de histerese na direção oposta ao estado de polarização que apresenta “imprint”. Assim, é necessário um campo elétrico maior para inverter os domínios numa determinada direção do campo, do que no sentido inverso. Isso pode ser observado pela não simetria dos valores de campo coercitivo ($+E_c$ e $-E_c$) das curvas de histerese.

Esse problema está relacionado provavelmente à presença de cargas espaciais na interface entre o filme fino e o substrato onde dipolos elétricos são formados pela associação de defeitos carregados negativamente e vacâncias de oxigênio carregadas positivamente. Estes dipolos se alinham na direção do campo elétrico pela migração das vacâncias de oxigênio, como resultado da ação combinada do campo associado à polarização de saturação e fônons. Esses dipolos geram um campo elétrico interno que estabiliza a configuração dos domínios dando origem ao fenômeno de “imprint” e fadiga ferroelétrica (42, 43, 46).

Para os filmes de PZT não dopados, o campo coercitivo (E_c) é 150 kV/cm, a polarização remanente (P_r) é $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e a constante dielétrica (ϵ) em 100 kHz é 350.

A histereses dos filmes de PNZT 0,5/39,5/60 (Figura 15) mostram maior polarização remanente ($P_r = 39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) e menor campo coercitivo ($E_c = 126 \text{ kV}/\text{cm}$) em comparação com os filmes de PZT não dopados. A constante dielétrica obtida foi 800 em 100 kHz. Este valor é maior que o obtido para os filmes de PZT não dopado.

Os filmes de PNZT 1/39/60 (Figura 15) mostram uma polarização remanente menor ($P_r = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) que a do filme PNZT 0,5/39,5/60. Porém, este valor é maior que o obtido para o filme de PZT não dopado. O campo coercitivo ($E_c = 65 \text{ kV}/\text{cm}$) é menor que o obtido para o

filme PNZT 0,5/39,5/60. A constante dielétrica obtida para estes filmes é 1084 em 100 kHz. Todos os filmes de PZT e PNZT apresentam baixo fator de perda dielétrica.

Um aumento significativo da resistividade elétrica dos filmes de PZT com o aumento da concentração de Nb foi também observado. As resistividades elétricas medidas são da ordem de $10^{13} \Omega/\text{cm}$. O uso de dopantes doadores de elétrons, como é o caso do Nb^{+5} substituindo o Zr^{+4} , leva a compensação dos buracos (responsáveis pela condutividade do tipo p no PZT) pelos elétrons dos dopantes doadores de elétrons levando a um aumento da resistividade elétrica (11-13).

Os doadores de elétrons são usualmente compensados por vacâncias no sítio A (Pb). Estes aditivos facilitam a reorientação de domínios, e os filmes dopados com doadores de elétrons são caracterizados por curvas de histerese quadradas, alta polarização remanente, alta constante dielétrica, alta perda dielétrica e melhoria da retenção (7, 12, 13, 14). A polarização de saturação é dependente da composição, da densidade e do tamanho dos grãos.

A Tabela 1 apresenta valores de constante dielétrica e parâmetros ferroelétricos para os filmes de PZT não dopados e dopados por substituição de Zr por Nb.

Estes valores estão em concordância com os encontrados na literatura (12-14, 24, 42-45) para filmes de PZT não dopados e dopados com Nb.

Tabela 1 - Constante dielétrica e parâmetros ferroelétricos para os filmes finos de PZT não dopados e dopados por substituição de Zr por Nb.

Composição	ϵ (100 kHz)	$\tan \delta$ (100 kHz)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
PZT 40/60	350	0,04	13	150
PNZT 0,5/39,5/60	800	0,08	39	126
PNZT 1/39/60	1084	0,06	20	65

A evidência da ferroeletricidade destes filmes de PZT foi avaliada por meio da curva de capacitância em função do potencial elétrico, C-V. A Figura 17 mostra a curva típica C-V para os filmes de PNZT 0,5/39,5/60, com um potencial elétrica aplicada no intervalo de +10V até -10V. A capacitância exibe uma histerese que é centrada no valor de potencial elétrico relacionada com o campo coercitivo E_c . A histerese depende da direção da varredura do potencial elétrica, confirmando a propriedade ferroelétrica destes filmes. Todavia, as curvas não apresentam uma similaridade entre as duas varreduras, aparecendo deslocadas para o lado positivo do potencial elétrico aplicado, o que sugere a existência de um campo interno na interface entre o eletrodo superior e inferior e o filme de PZT, induzido pela diferença do material dos eletrodos, da história do tratamento térmico dos eletrodos e dos filmes, ou a presença de cargas espaciais (pares de defeitos negativos - vacâncias de oxigênio) na interface entre os eletrodos e o filme.

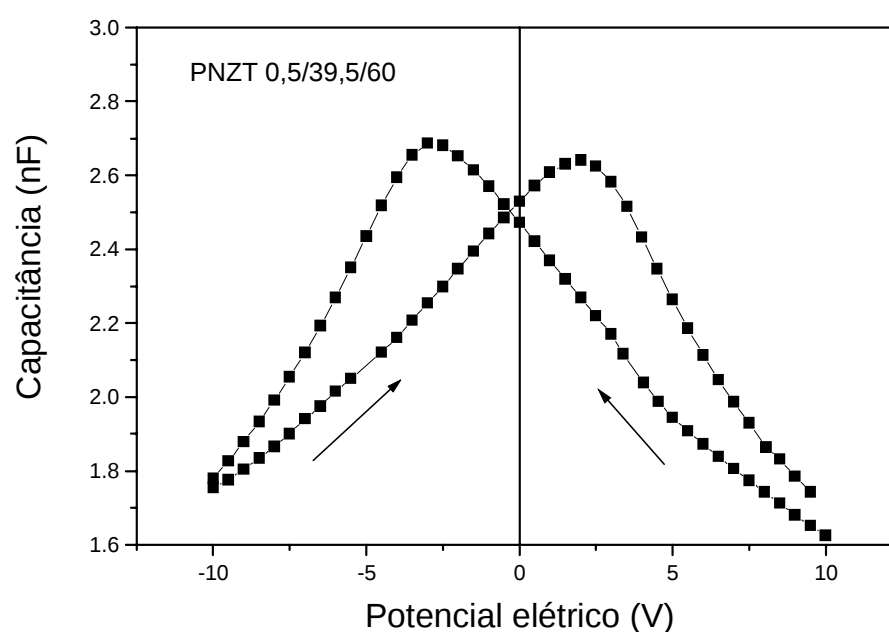


Figura 17: Curva C-V característica dos filmes de PNZT 0,5/39,5/60.

Para avaliar a performance dos filmes ferroelétricos em capacitores com uma configuração do tipo metal/isolante/metal é importante caracterizar a degradação das propriedades ferroelétricas, como “imprint” e fadiga ferroelétrica.

Fadiga ferroelétrica é definida como a diminuição da polarização reversível, que é uma variável importante para aplicações de filmes como memórias não voláteis, com o aumento do número de ciclos de inversão da polaridade durante o processo de escrita dos dados.

Para o teste de fadiga dos filmes de PZT, pulsos retangulares bipolares de 10V e frequência 1MHz (Figura 18-a) foram aplicados aos filmes durante intervalos de tempo determinados. O processo foi repetido com um aumento dos tempos de aplicação dos pulsos bipolares, produzindo vários pontos experimentais da medida da fadiga. Após cada aplicação dos pulsos bipolares, a polarização reversível ($P^*-P^\wedge$) foi determinada pela aplicação da série de pulsos mostrados na Figura 18-b. P^* é a polarização remanente reversível entre dois pulsos de polaridade inversa e $P^\wedge$ é a polarização remanente não reversível entre dois pulsos de mesma polaridade (Figura 18-c). A diferença entre P^* e $P^\wedge$ ou entre $-P^*$ e $-P^\wedge$ dá a polarização reversível, que é registrada em função do número de ciclos cumulativos de pulsos bipolares (frequência dos pulsos bipolares multiplicada pela duração de cada intervalo de tempo no qual os pulsos foram aplicados na amostra).

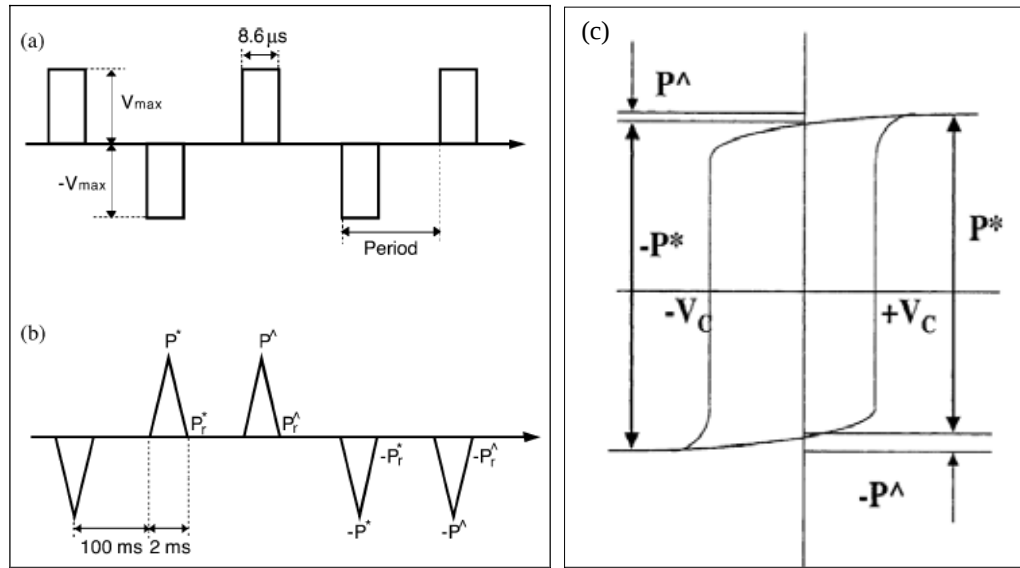


Figura 18: (a) Esquema dos pulsos retangulares bipolares usados para produzir a inversão dos domínios ferroelétricos dos filmes durante o experimento de fadiga ferroelétrica, (b) Esquema da seqüência de pulsos usados para medir a polarização remanente ($+P^*$ e $-P^*$) e polarização não remanente (P^Λ e $-P^\Lambda$) dos filmes finos, (c) Representação esquemáticos dos parâmetros ($+P^*$, $-P^*$, P^Λ , $-P^\Lambda$) usados para avaliar a fadiga ferroelétrica dos filmes finos de PZT.

Na Figura 19 são mostrados os valores de polarização reversível ($P^* - P^\Lambda$) medidos para os filmes de PZT e PNZT em função do número de ciclos de ondas bipolares aplicadas. O tempo de aplicação dos ciclos foi variado para se ter uma estimativa da fadiga ferroelétrica em relação ao tempo.

Para os filmes de PZT não dopados observa-se uma diminuição da polarização reversível após 10^7 ciclos indicando a ocorrência de fadiga ferroelétrica. Uma possível melhoria na resistência à fadiga pode ser vista nos filmes de PNZT 0,5/39,5/60, pois se observa uma pequena diminuição da polarização reversível antes de 10^5 ciclos, ocorrendo uma estabilização deste valor após este número de ciclos. Nos filmes de PNZT 1/39/60 observa-se também diminuição da polarização reversível após 10^7 ciclos, mas estes dados não podem ser comparados com os obtidos para os filmes de PZT não dopados e de PNZT 0,5/39,5/60, já que os filmes de PNZT

1/39/60 apresentam uma texturização em plano diferente, o que resulta em diferentes respostas dos filmes quanto à fadiga ferroelétrica (45).

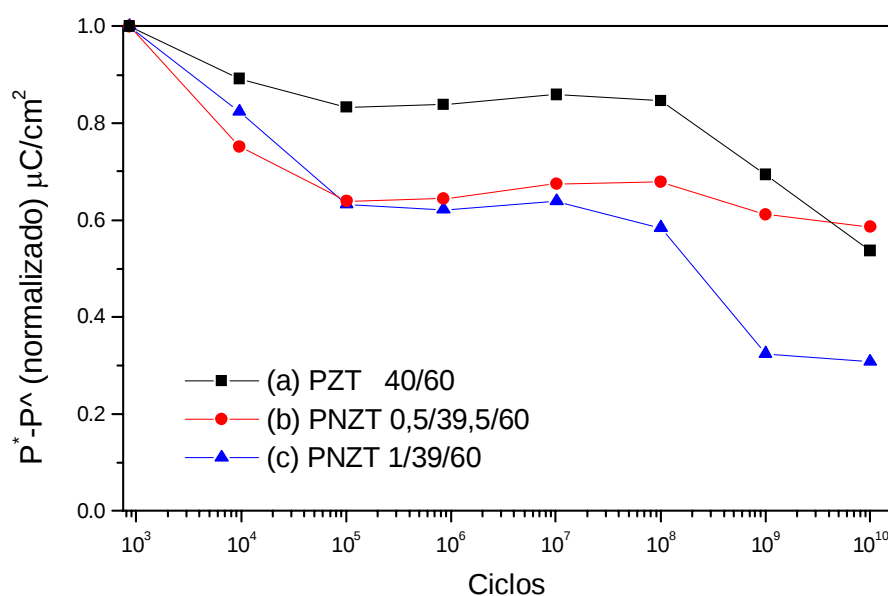


Figura 19: Perdas de polarização reversível ($P^*-P^\wedge$) dos filmes em função do número de ciclos bipolares aplicados: (a) PZT não dopados, (b) PNZT 0,5/39,5/60, (c) PNZT 1/39/60.

Muitos mecanismos diferentes tem sido usados para explicar o fenômeno da fadiga ferroelétrica, como “stress” mecânico, aprisionamento de paredes de domínios por defeitos, difusão de vacâncias de oxigênio (43).

Sob pulsos de polaridade alternada, as vacâncias de oxigênio, podem se mover de uma interface filme-eletrodo para outra. Quando estas vacâncias chegam na interface entre o PZT e o eletrodo, elas ficam armadilhadas devido ao potencial químico menor da interface em comparação ao potencial químico do corpo do filme. Uma vez armadilhadas, é difícil para estas vacâncias se moverem de volta para o filme, devido à barreira de potencial químico. Estes defeitos se acumulam na interface, levando a um dano microestrutural e resultando na perda de polarização.

Segundo Chae et al. (22), a fadiga da polarização ocorre em duas etapas:

- 1 - Formação de polarização antifase pela captura de buracos pelas vacâncias de oxigênio;
- 2 - Aprisionamento dos domínios pelo acúmulo de vacâncias de oxigênio na interface do eletrodo inferior.

As vacâncias de oxigênio ativadas pela captura de buracos geram uma polarização antifase que se torna uma parede de domínio. Vacâncias de oxigênio irão se acumular para minimizar a energia da parede de domínio durante o processo de polarização reversa. O acúmulo de vacâncias de oxigênio tem habilidade suficiente para bloquear a inversão dos domínios.

Niwa et al. (17) propõe que a presença de vacâncias de oxigênio nas interfaces entre o filme e os eletrodos possibilita a interdifusão de Pt e Pb.

Assim, o uso de óxidos condutores como eletrodos pode levar a uma melhora na resistência à fadiga ferroelétrica pela compensação das vacâncias de oxigênio com o oxigênio proveniente do eletrodo óxido. Eletrodos de Pt, Ir ou Ru podem formar óxidos metaestáveis que podem oxidar ou reduzir quando o potencial elétrico varia.

A dopagem dos filmes de PZT com elementos doadores de elétrons como o Nb, leva à uma redução da concentração de vacâncias de oxigênio, e conseqüentemente redução na concentração de pares de defeitos que estabilizam a estrutura de domínios e diminuindo assim os fenômenos de fadiga ferroelétrica e “imprint”. Griswold et al. (48) sugere que o Nb melhora a fadiga em comparação aos filmes não dopados.

A dopagem dos filmes de PZT com Nb revela o comportamento extrínseco desta dopagem (13), influenciando principalmente no processo de cristalização e a microestrutura resultante dos filmes. A substituição do Zr por Nb leva à estabilização de fases secundárias (pirocloro) e defeitos, produzindo microestruturas do tipo roseta. Os resultados da caracterização elétrica dos filmes mostram a presença de defeitos (cargas espaciais) que podem influenciar nas

propriedades ferroelétricas, fadiga ferroelétrica e “imprint”. A dopagem por adição de Nb ao sistema base de PZT leva a resultados melhores destas propriedades.

Desde que filmes de PZT depositados sobre eletrodos de Pt exibem significativa fadiga, uma alternativa para eliminar este problema é usar eletrodos de óxidos condutores, por exemplo, RuO_2 , IrO_2 , LaSrCoO_3 , SrRuO_3 ou LaNiO_3 , que previnem a migração das vacâncias de oxigênio. Mas foi reportado (16) que filmes de PZT sobre eletrodos óxidos como IrO_2 ou RuO_2 tendem a apresentar grandes quantidades de fases secundárias não ferroelétricas e uma microestrutura do tipo rosetas, e cristalização com orientação randômica. Particularmente, a perovskita LaNiO_3 apresenta uma estrutura pseudo-cúbica (romboédrica), com parâmetro de rede de aproximadamente 3,84 Å similar àqueles dos filmes finos PZT podendo levar à texturização destes filmes.

O método dos precursores poliméricos mostrou se eficiente para a produção de filmes finos de PZT não dopados e dopados com Nb. A utilização de reagentes relativamente baratos, e obtenção de filmes não dopados e dopados com estequiometria controladas, o uso de temperatura mais baixas de tratamento térmico são fatores que apóiam o uso desta metodologia para a produção em massa de filmes finos.

5.2 - Filmes de PZT não dopados e dopados por adição de Nb sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente em forno convencional

Estes filmes foram preparados pela adição de Nb_2O_5 à composição base obtendo: $\text{PbZr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{3,x}/2\text{Nb}_2\text{O}_5$, onde $x = 0; 0,5$ e 1 % em mol. Esta dopagem vai ser referenciada neste texto, em relação ao cátion Nb^{5+} .

A Figura 20 apresenta os difratogramas de raios X para os filmes de PZT 40/60 não dopados e os filmes preparados com a adição de Nb, depositados sobre substratos de

Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 700°C por 2 horas. Quando o Nb entra na composição na forma de aditivo, os filmes cristalizaram com texturização no plano (111). A estrutura de domínios depende principalmente da texturização e da composição dos filmes de PZT, mas a presença de defeitos, “stress” interno e externo, entre outros fatores, determina a contribuição dos diferentes domínios nas propriedades ferroelétricas.

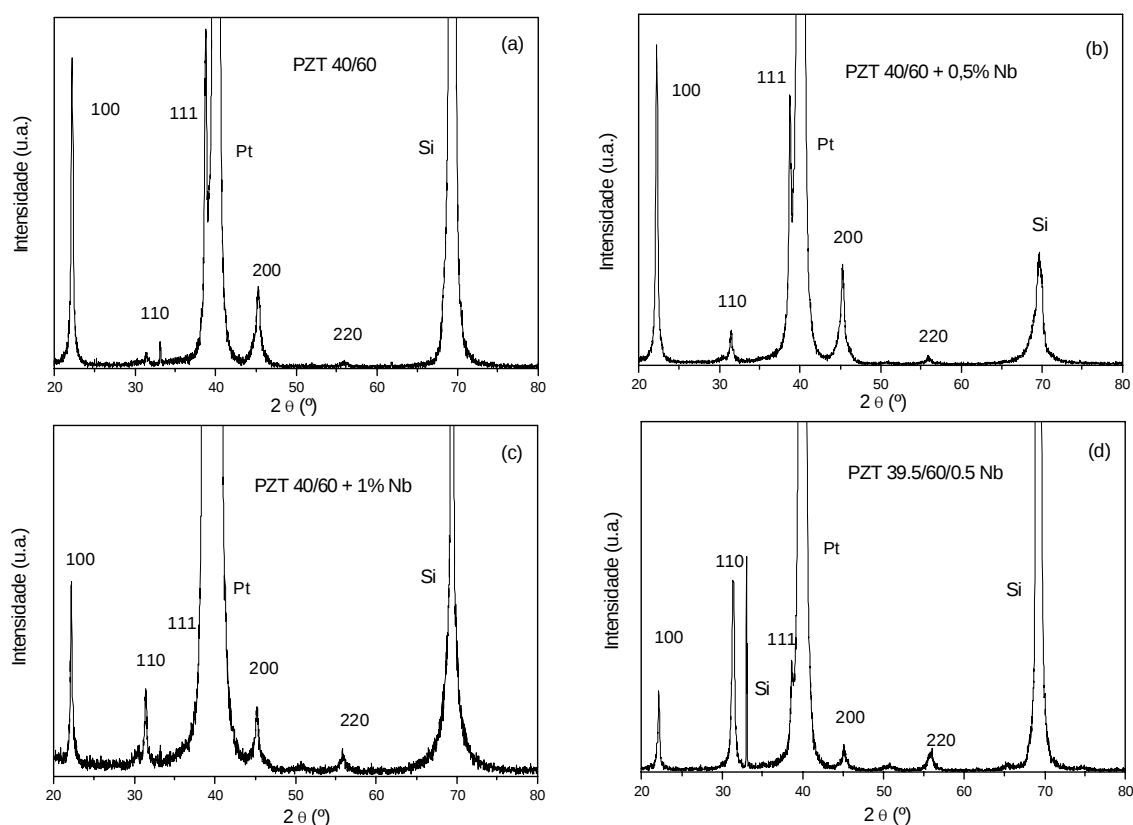


Figura 20: Difratomogramas de raios X dos filmes de PZT: (a) PZT não dopado, (b) PZT dopado por adição de 0,5 % mol de Nb, (c) PZT dopados por adição de 1 % mol de Nb, (d) PZT dopado por substituição de Zr por 0,5 % mol de Nb.

Quando a dopagem dos filmes de PZT foi realizada pela substituição de parte do Zr por Nb na composição dos filmes, estes apresentam uma estrutura distorcida, devido ao grande número de defeitos gerados. Podemos ver nos difratogramas de raios X que os filmes dopados

por substituição com 0,5 mol % Nb (Figura 20-d) cristalizaram com orientação enquanto os filmes dopados por adição de Nb cristalizaram preferencialmente no plano (100) e (111). Esse fato tem influência nos tipos de domínios presentes e suas contribuições nas propriedades elétricas dos filmes, como mostrado a seguir.

Pela análise das curvas de histerese de P-E (Figura 21) para os filmes de PZT com adição de 0,5 mol % de Nb, notamos que estes filmes apresentam uma boa saturação e valores de campo coercitivo menores que para os filmes de PZT dopado por substituição com Nb. A polarização obtida foi em torno de $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. A constante dielétrica obtida para os filmes (Figura 22) em 100 kHz foi de 400, com perda dielétrica menor que 1%. As curvas características de C-V (Figura 23) mostram picos agudos na região do campo coercitivo, indicando a maior contribuição dos domínios de 180° presentes nos filmes.

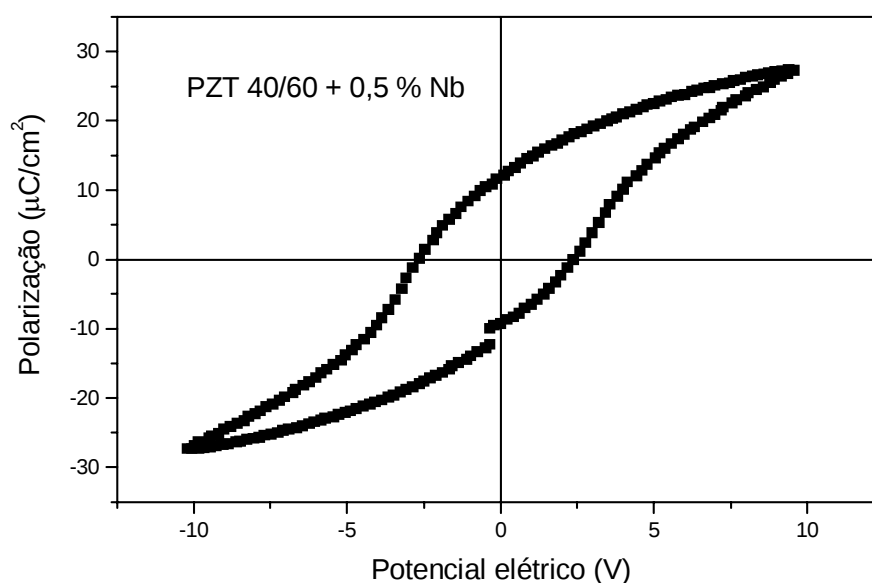


Figura 21: Histereses P-E dos filmes de PZT dopados por adição de 0,5 mol % de Nb, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente a 700°/2h.

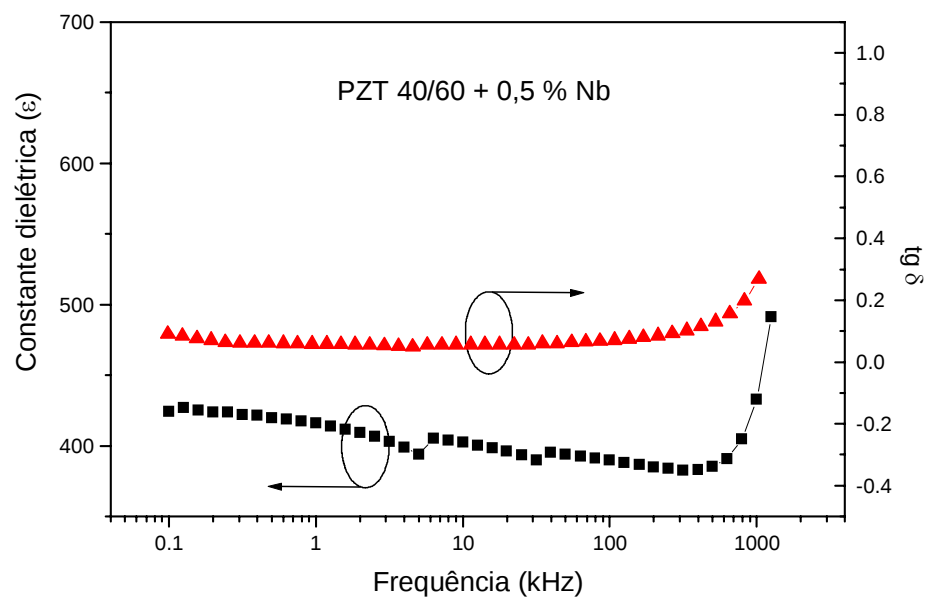


Figura 22: Constante dielétrica (ϵ) e fator de dissipação (tg δ) em função da frequência para os filmes de PZT dopados por adição de 0,5 mol % de Nb.

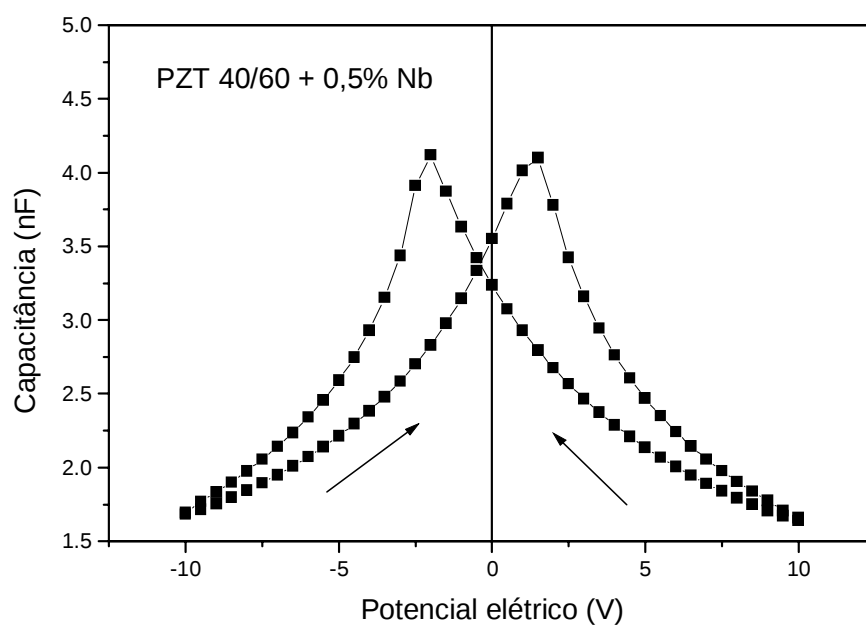


Figura 23: Curva C-V característica dos filmes de PZT dopados por adição de 0,5 mol % de Nb.

É esperado que os grãos de PZT tetragonal apresentem uma estrutura multi-domínios, desde que eles não são monocristalinos. Isto conduz à presença de paredes de domínio de 90° e 180° (16, 44, 45). Estes domínios contribuem para a polarização ferroelétrica dos filmes de PZT pelo movimento das paredes de domínios em função do campo elétrico aplicado. A movimentação das paredes de domínios é fortemente dependente do potencial elétrico aplicado e da orientação do filme. Para filmes orientados no plano (111), espera-se os domínios de 180° sejam mais móveis, e assim eles são facilmente revertidos pela aplicação de um potencial elétrico razoável.

Em contraste, para os filmes orientados no plano (100) apresentando principalmente paredes de domínio de 90° , a presença de fortes efeitos ferroelásticos limita o movimento dos domínios de 90° . A inversão de domínios puros de 90° do eixo “a” para o eixo “c” requer um deslocamento colaborativo de átomos, o que é energeticamente desfavorável e tem uma probabilidade de ocorrer. Isto quer dizer que os domínios do eixo “a” não podem contribuir para o Pr nos filmes de PZT orientados no plano (100).

Em filmes de PZT tetragonais a polarização espontânea é alinhada com a direção (001) que é o eixo entre os quatros oxigênios do octaedro de oxigênios da estrutura perovskita. Nos filmes texturizados no plano (100) a orientação dos domínios são paralelos à superfície dos filmes. A rotação dos domínios causada pelo campo elétrico aplicado na direção fora do plano resulta num significativo “stress”. A rotação dos domínios de 90° induzida pelo “stress” local leva a um aumento do campo coercitivo. No caso dos filmes texturizados no plano (111) este efeito é suprimido devido ao pequeno deslocamento rotacional necessário. Assim o campo coercitivo de filmes texturizados no plano (100) é maior que do que o medido nos texturizados no plano (111).

Este fato também foi confirmado no caso dos filmes de PZT com orientação randômica obtidos pela substituição de Zr por Nb e os filmes texturizados no plano (111) obtidos pela adição de Nb, preparados neste trabalho. Isto está de acordo com Kim et al (44).

Para os filmes de PZT com adição de 1 mol % de Nb a histerese P-E (Figura 24), mostra também boa saturação e valores de campo coercitivo menores que para os filmes de PZT dopado com 0.5% de Nb. A polarização obtida foi em torno de $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Na Figura 25, é mostrada a variação da constante dielétrica em função da frequência de medida. A constante dielétrica obtida para estes filmes em 100kHz foi de 650. A perda dielétrica é pouco maior que 1%. As curvas características de C-V (Figura 26) também mostram picos agudos na região do campo coercitivo, indicando a maior contribuição dos domínios de 180° presentes nestes filmes.

Para uma amostra policristalina, como os filmes de PZT dopados por substituição de Zr por Nb (Figura 17), um aumento e diminuição gradual da capacitância e um pico largo na região do campo coercitivo é observado, devido à contribuição da estrutura multidomínios. Em contraste, para filmes orientados no plano (111) observa-se um aumento rápido e uma diminuição abrupta na capacitância, na região do campo coercitivo, refletindo o processo rápido de inversão dos domínios destes filmes (Figura 23 e Figura 26).

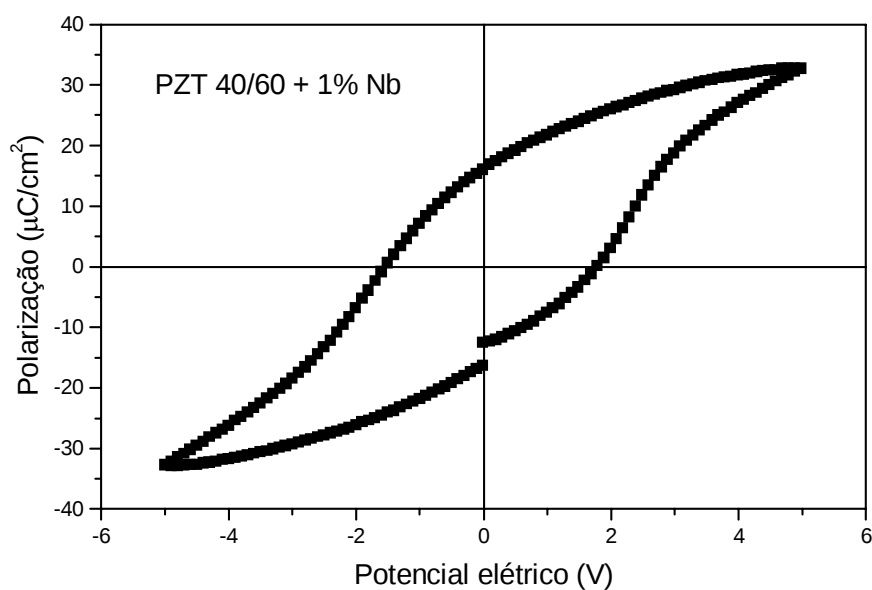


Figura 24: Histerese P-E dos filmes de PZT dopados por adição de 1 mol % de Nb, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente a 700°/2h.

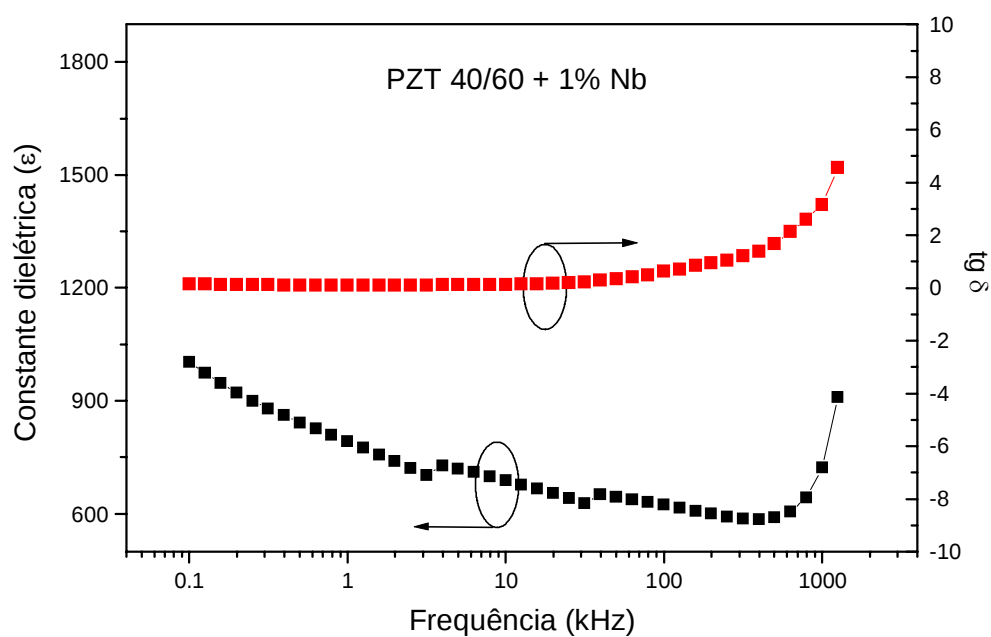


Figura 25: Constante dielétrica (ϵ) e fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para os filmes de PZT por adição de 1 mol % de Nb.

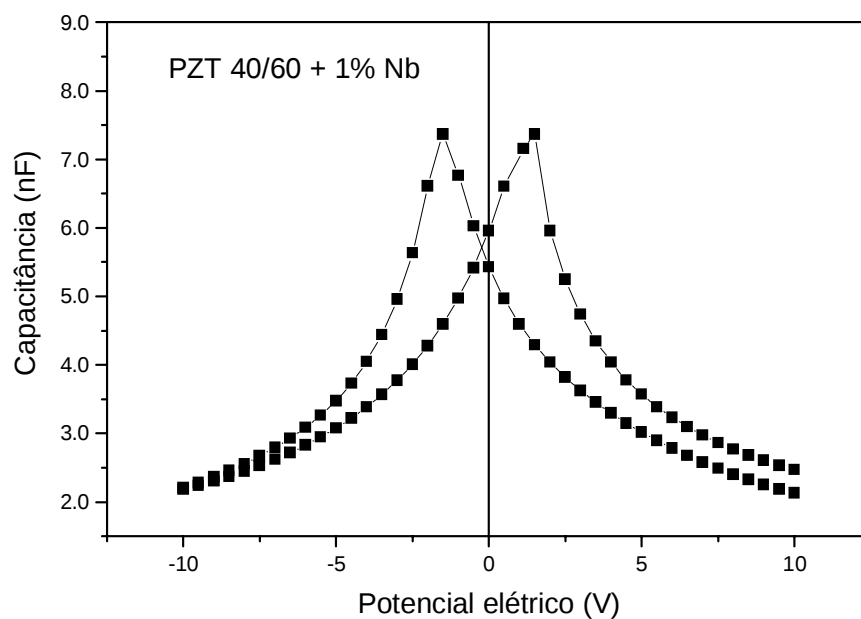


Figure 26: Curva C-V característica dos filmes de PZT dopados por adição de 1 mol % de Nb.

A Tabela 2 apresenta valores de constante dielétrica e parâmetros ferroelétricos para os filmes de PZT não dopado e dopado por adição de Nb. Como observado na Tabela 2, a adição de Nb aos filmes de PZT leva a um aumento do P_r , da constante dielétrica e da perda dielétrica, e diminuição do campo coercitivo.

Tabela 2 - Constante dielétrica e parâmetros ferroelétricos para os filmes finos de PZT não dopados e dopados por adição de Nb.

Composição	ϵ (100 kHz)	$\tan \delta$ (100 kHz)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
PZT 40/60	350	0,04	13	150
PZT 40/60 + 0,5% Nb	400	0,05	13	125
PZT 40/60 + 1% Nb	650	0,06	16	100

Os filmes de PZT dopados por adição de Nb apresentam uma texturização maior no plano (111), fato que influencia nas propriedades elétricas. Estes filmes não apresentam o fenômeno de “imprint” observado nos filmes dopados por substituição de Zr por Nb, indicando uma estrutura mais estequiométrica e com baixa concentração de defeitos e cargas espaciais.

5.3 - Filmes de PZT não dopados e dopados por adição de Nb em substratos Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente em forno microondas

Os filmes de PZT dopados por adição de Nb foram preparados pela adição de 1 mol % de $\frac{1}{2}\text{Nb}_2\text{O}_5$ à composição base: $\text{PbZr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$. A dopagem é referenciada em relação ao cátion Nb^{5+} . Para esta etapa, foram preparadas novas soluções de PZT. Para compensar a perda de PbO por evaporação, foi adicionado 1% em mol de PbAc em excesso à solução e depositados filmes para comparar o método de tratamento térmico em forno microondas e em forno convencional. Os filmes foram pré-tratados a 400°C/2h para eliminação da matéria orgânica em forno convencional.

A Figura 27-a e a Figura 27-b mostram os difratogramas de raios X para os filmes de PZT não dopados e dopados por adição de Nb, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 650°C por 2 horas em forno convencional. Pode se observar que tanto os filmes de PZT não dopado e dopado por adição de 1 mol % Nb cristalizaram com orientação preferencial no plano (100). A fase predominante para estas composições é a perovskita tetragonal. O pico característico da Pt presente no substrato foi observado em $2\theta = 40^\circ$. Podemos também observar pelos difratogramas de raios X dos filmes de PZT tratados termicamente no forno microondas, inicialmente na mesma temperatura usada no forno convencional, 650° C por 10 minutos, apresentam fases secundárias (Figura 27-c e Figura 27-d). A alta potência do forno

microondas leva à perda de PbO por volatilização e ao aparecimento de fases secundárias indesejadas. Por isso, foram usadas temperaturas inferiores às usadas no forno convencional para o tratamento térmico dos filmes no forno microondas.

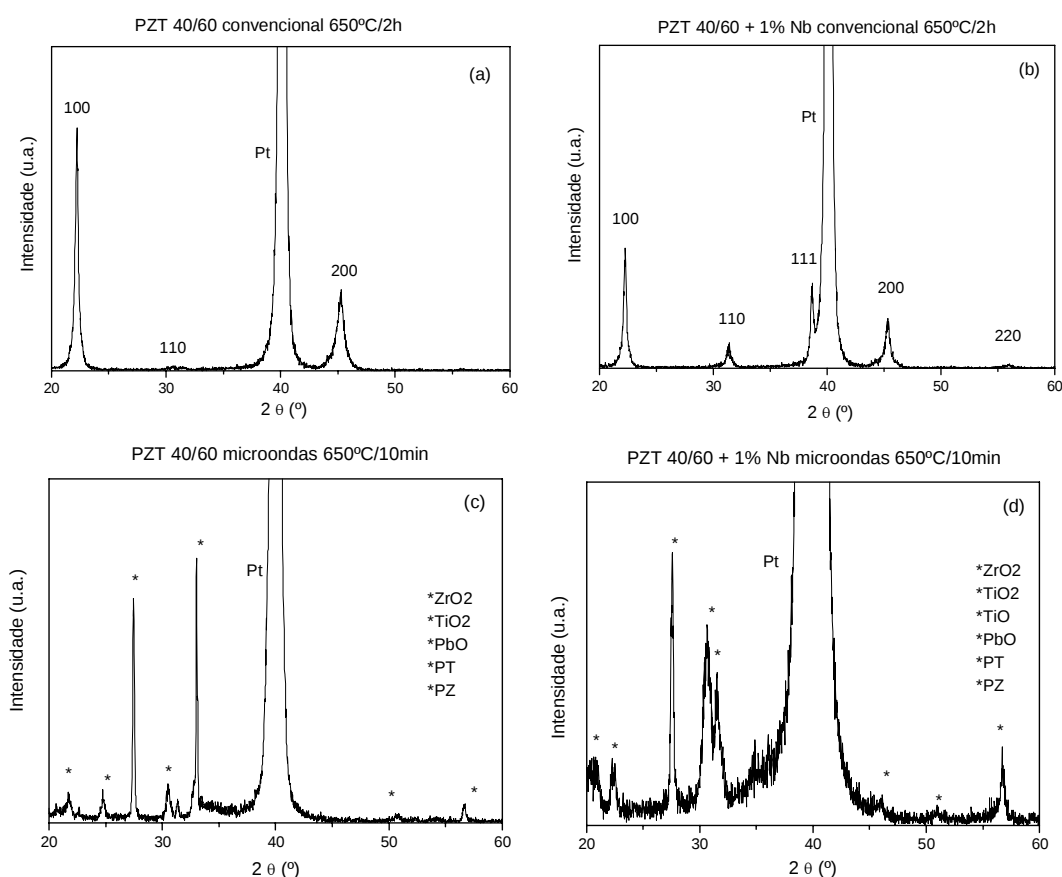


Figura 27: Difratogramas de raios X para os filmes de PZT em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente: (a) PZT não dopado, 650°C/2h, forno convencional, (b) PZT dopado por adição de 1 % mol de Nb 650°C/2h, forno convencional, (c) PZT não dopado, 650°C/10min, forno microondas, (d) PZT dopado por adição de 1 % mol de Nb, 650°C/10min, forno microondas.

A Figura 28 mostra os difratogramas de raios X para os filmes de PZT não dopados e dopado por adição de 1 mol % de Nb, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si, e tratados termicamente no forno microondas a 600°C/10min (Figura 28-a e Figura 28-b), a 600°C/15min (Figura 28-c e Figura 28-d), e a 500°C/20min (Figura 28-e). Observa-se que tanto os filmes de PZT não dopados quanto os dopados por adição de 1 mol % Nb cristalizaram com orientação

preferencial no plano (100) quando tratados a 600°C no forno microondas. Os filmes de PZT tratados a 500°C no forno microondas apresentaram-se policristalinos, com a presença de PbO, mostrando que nesta temperatura o PZT não se formou totalmente.

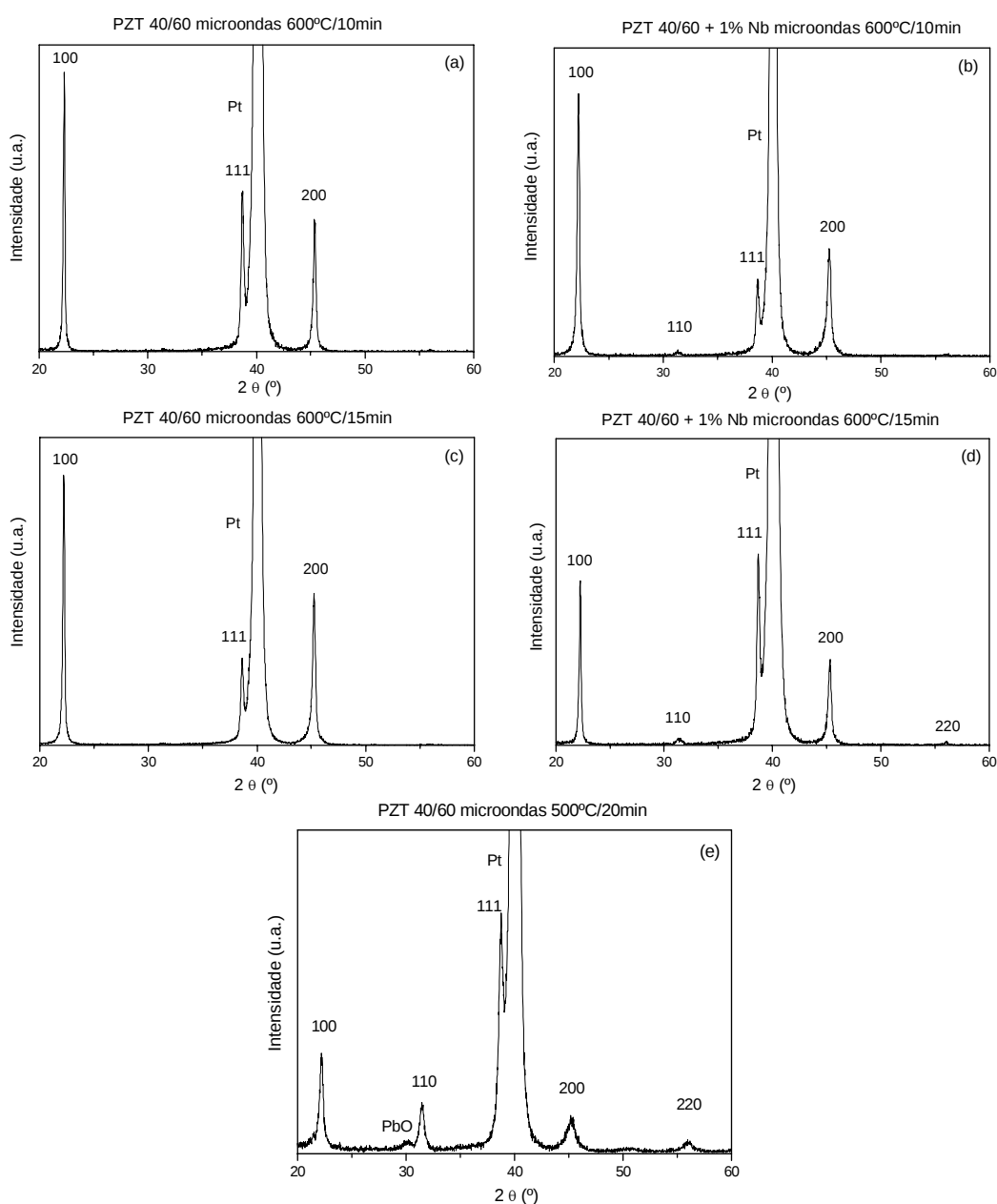


Figura 28: Difratomogramas de raios X dos filmes de PZT depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente em forno microondas: (a) PZT não dopado, 600°C/10min, (b) PZT dopado por adição de 1 % mol de Nb, 600°C/10min, (c) PZT não dopado, 600°C/15min, (d) PZT dopado por adição de 1 % mol de Nb, 600°C/15min, (e) PZT não dopado, 500°C/20min.

Na Figura 29 são mostradas as imagens obtidas por MFA dos filmes de PZT não dopados e dopados por adição de 1 mol % de Nb tratados termicamente a 650°C por 2 horas em forno convencional e a 600°C por 10 e 15 minutos no forno microondas. Como pode ser visto, a superfície do filme de PZT dopado por adição de 1 mol % de Nb preparados no forno convencional (Figura 29-a) é lisa, densa, mostrando grãos bem desenvolvidos com tamanho médio de 200 nm.

Nos filmes de PZT não dopados tratados no forno microondas a 600°C/10min observam-se o crescimento não uniforme dos grãos, com a presença de poros (Figura 29-b). O tamanho típico dos grãos é da ordem de 20 nm. Com o aumento do tempo de tratamento para 15 minutos os grãos cresceram (Figura 29-d). O tamanho médio é da ordem de 100 nm e os grãos apresentarem-se mais uniformes.

Para os filmes de PZT dopados por adição de 1 mol % de Nb tratados no forno microondas a 600°C/10min (Figura 29-c) e 600°C/15min (Figura 29-e) observam-se estruturas típicas do tipo roseta consistindo de duas fases: uma fase roseta, constituída de monocristais de fase perovskita e uma fase ao redor das rosetas, constituída de fase pirocloro. Isto deve ter ocorrido devido à alta temperatura gerada localmente (“hot-spots”) durante o aquecimento por microondas, com conseqüente perda de PbO e formação de fases secundárias não ferroelétricas.

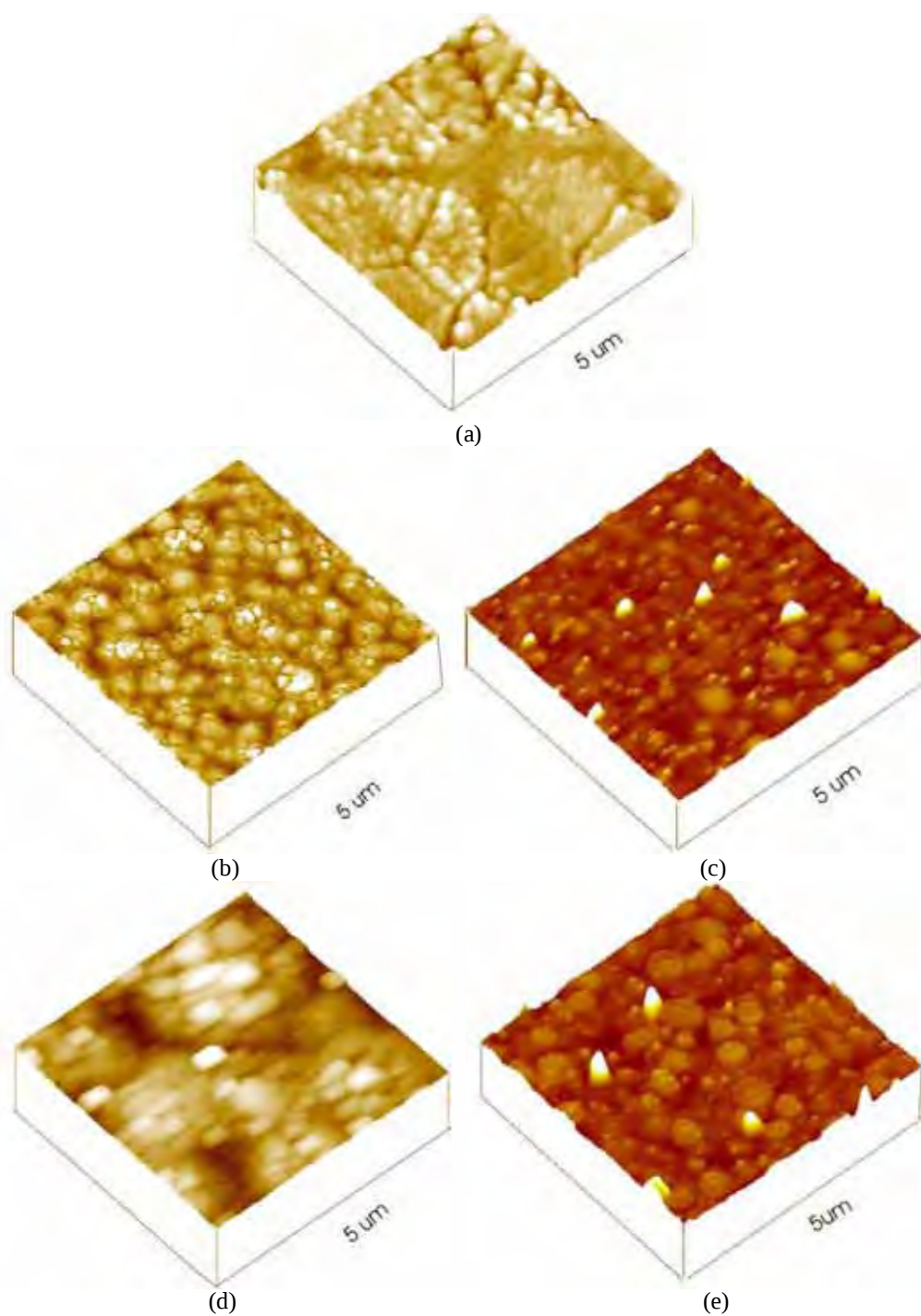


Figura 29: Imagens obtidas por MFA da superfície dos filmes de PZT depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente: (a) PZT dopado por adição de 1 mol % de Nb, convencional 650°C/2h, (b) PZT não dopado, microondas 600°C/10min, (c) PZT dopado por adição de 1 mol % de Nb, microondas 600°C/10min, (d) PZT não dopado, microondas 600°C/15min, (e) PZT dopado por adição de 1 mol % de Nb, microondas 600°C/15min.

A Figura 30 apresenta as curvas de histerese de polarização em função do campo elétrico ($P \times E$) para os filmes de PZT não dopados e dopados por adição de 1 mol % de Nb tratados termicamente no forno convencional a 700°C/2h e a 600°C/10min no forno microondas. Para os filmes de PZT não dopados tratados no forno convencional, o valor do campo coercitivo (E_c) é 176 kV/cm, a polarização remanente (P_r) é 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e a constante dielétrica (ϵ) em 100 kHz é 400. Os filmes de PZT dopados com 1 mol % de Nb, forno convencional, mostram uma polarização remanente maior ($P_r = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) comparando com os filmes de PZT não dopados. O campo coercitivo (E_c) é 137 kV/cm. A constante dielétrica obtida para estes filmes é 486 em 100 kHz. Os filmes de PZT dopados com 1 mol % de Nb, tratado no forno microondas, apresentam uma curva de histerese saturada, com alta polarização remanente ($P_r = 43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). O alto valor de P_r foi provavelmente obtido em uma estrutura roseta que é formada de cristais de fase perovskita com alta orientação. O campo coercitivo ($E_c = 137 \text{ kV}/\text{cm}$) é da mesma ordem de grandeza dos obtidos para os filmes de PZT tratados no forno convencional. Os valores de constante dielétrica para os filmes obtidos em forno microondas são da mesma ordem que os obtidos em forno convencional. Em alguns casos os valores são baixos ou não puderam ser medidos devido à presença de fase pirocloro superficial ($\epsilon > 50$) nestes filmes e à cristalização heterogênea. A Figura 31 mostra a variação da constante dielétrica em função da frequência para os filmes.

A Tabela 3 apresenta os valores da constante dielétrica e os parâmetros ferroelétricos para os filmes tratados termicamente em forno microondas.

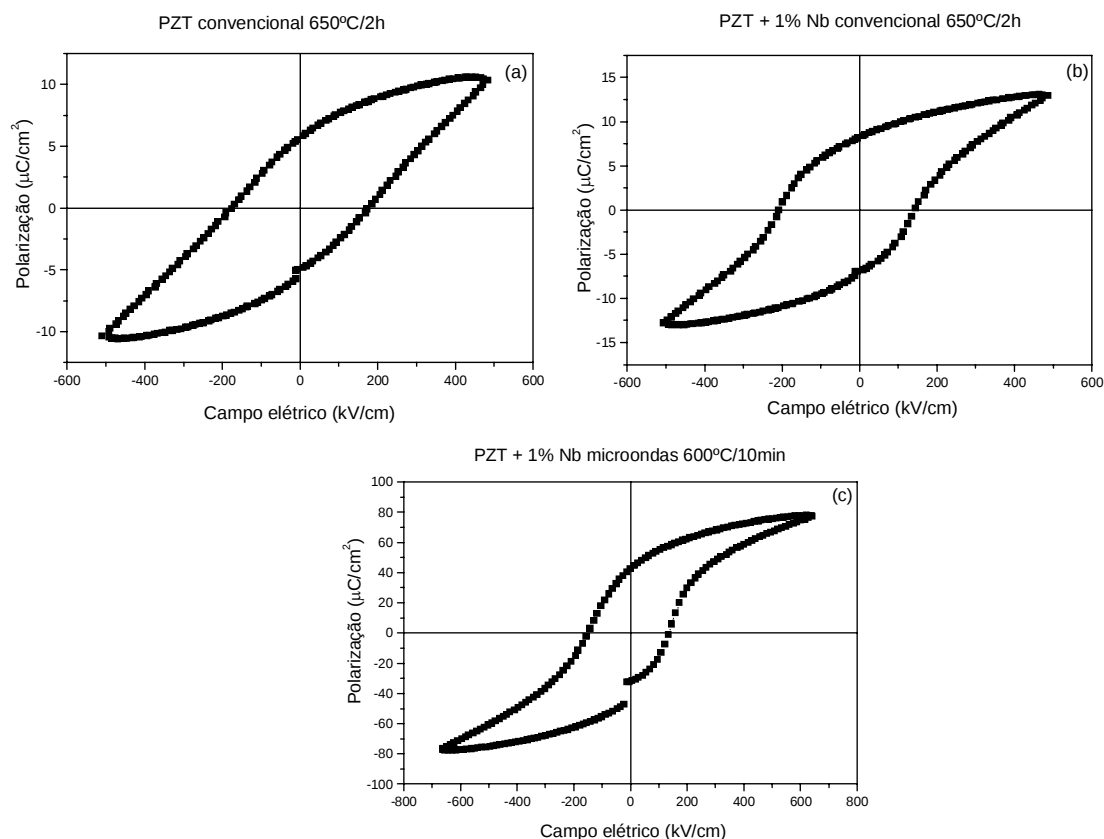


Figura 30: Histereses P-E dos filmes de PZT depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente: (a) PZT não dopado, forno convencional 650°C/2h, (b) PZT dopado por adição de 1 mol% Nb, forno convencional 650°C/2h, (c) PZT dopados por adição de 1 mol% Nb, forno microondas 600°C/10min.

Tabela 3 - Constante dielétrica e parâmetros ferroelétricos para os filmes finos de PZT não dopados e dopados por adição de 1 mol % de Nb tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas.

Composição	ϵ (100 kHz)	$\tan \delta$ (100 kHz)	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec (kV/cm)
PZT 40/60, convencional 650°C/2h	400	0.08	6	176
PZT 40/60 + 1mol% Nb, convencional 650°C/2h	486	0.08	9.7	140
PZT 40/60 + 1mol% Nb, microondas 600°C/10min	-	-	41	137
PZT 40/60, microondas 600°C/15min	600	0.2	-	-
PZT 40/60 + 1mol% Nb, microondas 500°C/20min	516	0.14	-	-

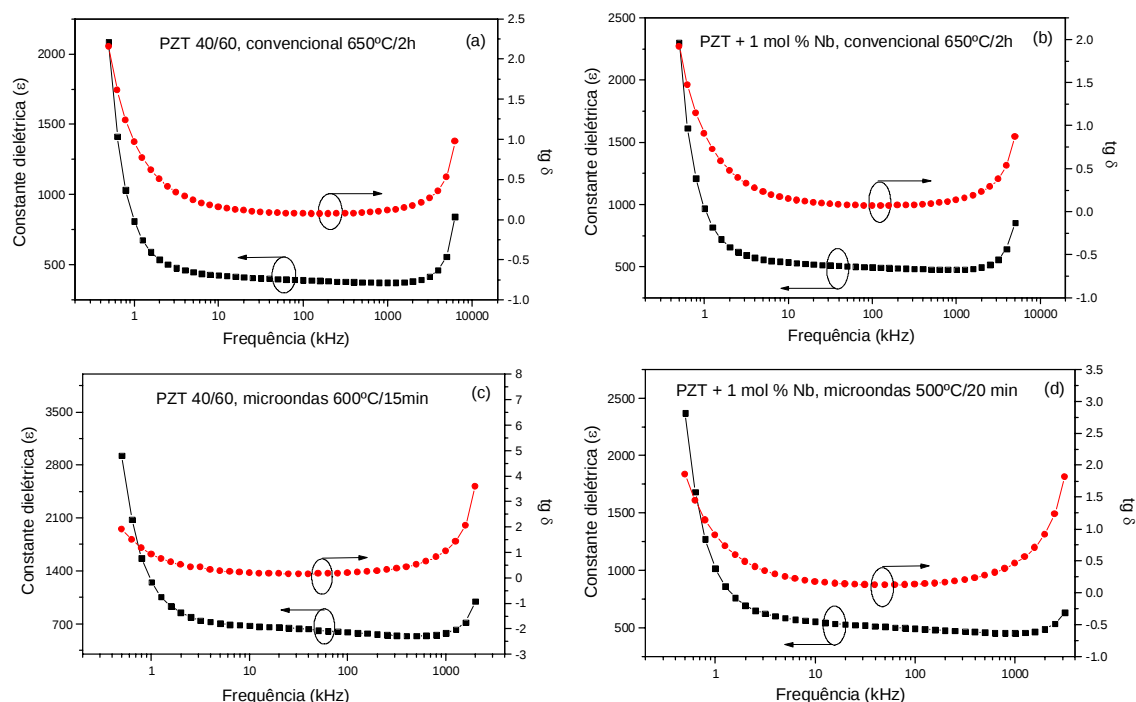


Figura 31: Constante dielétrica (ϵ') e fator de dissipação ($\tan \delta$) em função da frequência para os filmes de PZT tratados termicamente: (a) PZT não dopado, forno convencional 650°C/2h, (b) PZT dopado por adição de 1 mol% Nb, forno convencional 650°C/2h, (c) PZT não dopado, forno microondas 600°C/10min, (d) PZT dopado por adição de 1 mol% Nb, forno microondas 500°C/20min.

A evidência da ferroeletricidade destes filmes de PZT foi avaliada por meio da curva de capacitância em função do potencial elétrico. A Figura 32 mostra a curva típica C-V para os filmes de PZT 40/60 não dopados e dopados por adição de 1 mol % de Nb tratados no forno convencional, com um potencial elétrico aplicado no intervalo de +15V até -15V. A capacitância exibe uma histerese que é centrada no valor de potencial elétrico relacionado com campo coercitivo E_c . A histerese depende da polaridade do potencial elétrico aplicado, confirmando a propriedade ferroelétrica destes filmes. Todavia, estas curvas não foram obtidas nos filmes de PZT tratados no forno microondas, confirmando o fato da presença da fase piroclore superficial que degrada as propriedades ferroelétricas.

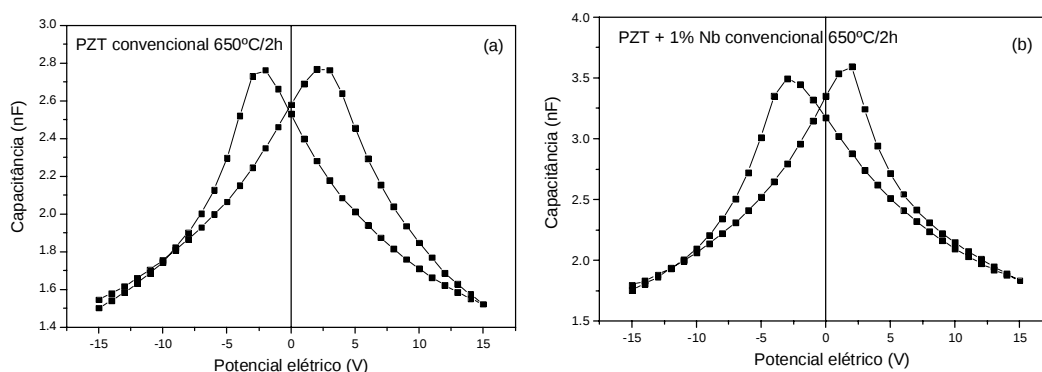


Figura 32: Curva C-V característica dos filmes tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional: (a) PZT não dopado e (b) PZT dopados por adição de 1 mol % de Nb.

O tratamento térmico em forno microondas permite um aquecimento mais rápido e uma diminuição do tempo necessário para a obtenção de filmes cristalinos. A alta potência do forno microondas (1000 W) usado no processo de tratamento térmico leva a um aquecimento não homogêneo da superfície dos filmes, pelo aparecimento de “hot-spots”, que levam a uma cristalização heterogênea do PZT. Como consequência temos a formação de fases secundárias (pirocloro) pela perda de PbO por evaporação e uma estrutura do tipo roseta. O aumento do tempo ou da temperatura de tratamento térmico no forno microondas leva a uma aumento na degradação dos filmes pela contínua evaporação de PbO e por aparecimento de fases deletérias (TiO_2 , ZrO_2), com conseqüente prejuízo das propriedades ferroelétricas.

Um controle adequado da rampa de aquecimento e da potência das microondas durante o patamar do tratamento térmico pode levar a resultados favoráveis, como a texturização dos filmes e a diminuição do tempo necessário do tratamento térmico, viabilizando a rápida produção dos filmes finos de PZT.

5.4 - Filmes de LNO depositados a partir das soluções precursoras poliméricas em substratos de SiO₂/Si e tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas em atmosfera de ar

Para etapa do trabalho, filmes finos de LaNiO₃ foram depositados sobre substratos de SiO₂/Si e tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas buscando a obtenção de filmes cristalinos, texturizados e com valores de condutividade elétrica baixa (0,5 mΩ.cm a 15 mΩ.cm) para possível uso como eletrodos em substituição aos eletrodos de Pt.

Os difratogramas de raios X para os filmes de LNO depositados sobre substratos de SiO₂/Si e tratados termicamente a 650°C/1h e 650°C/2h em forno convencional e 600°C/10min em forno microondas são mostrados nas Figuras 33, 34, 35, respectivamente. Podemos observar que somente os picos (110) e (220) da estrutura pseudo-cúbica (romboédrica) estão presentes, indicando que os filmes estão orientados principalmente na direção [110], como podemos verificar a partir da ficha PDF de difração do LaNiO₃ (Figura 36). O parâmetro de rede estimado a partir dos dados de difração de raios X para os filmes de LNO é 3,84 Å e $\alpha = 90,44^\circ$.

É difícil se conseguir a estrutura romboédrica (Figura 37) (três eixos iguais, $a = b = c$, igualmente inclinados, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) em cerâmicas, mas os filmes finos de LNO crescem facilmente com orientação preferencial [100] da estrutura pseudo-cúbica.



Figura 37: Estrutura romboédrica.

Geralmente, o crescimento de filmes texturizados está relacionado com a combinação da rede cristalina do filme e a rede cristalina do substrato e com a minimização da energia superficial durante o processo de crescimento.

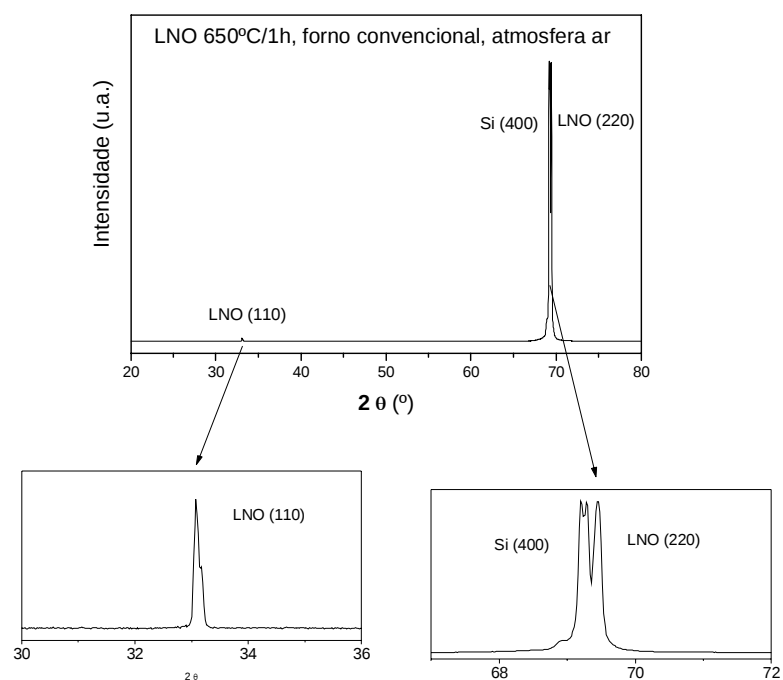


Figura 33: Difratomogramas de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si e tratados termicamente a 650°C/1h em forno convencional com atmosfera de ar.

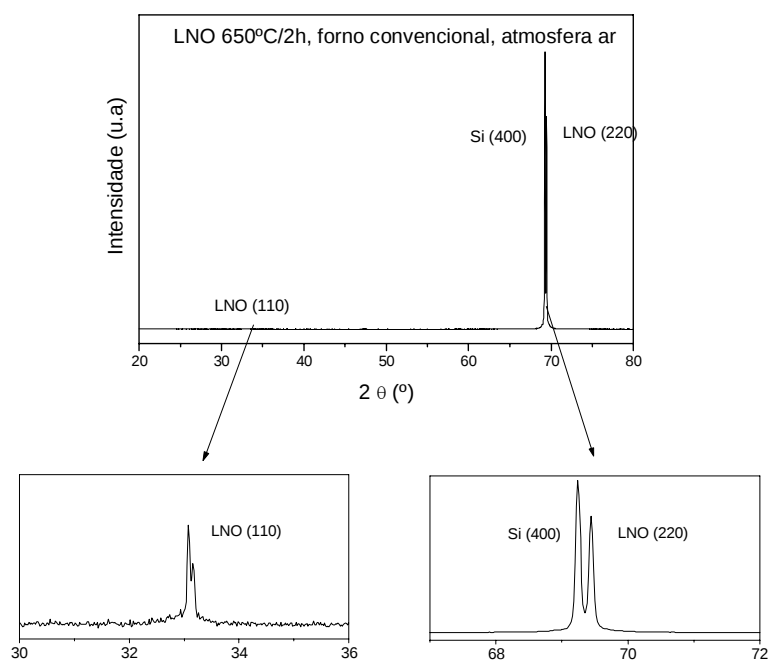


Figura 34: Difratomogramas de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional com atmosfera de ar.

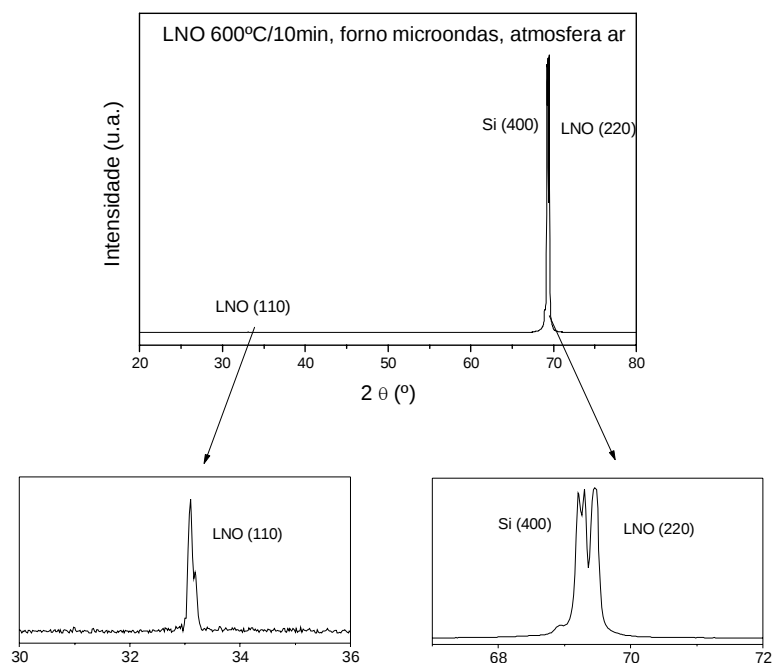


Figura 35: Difratomogramas de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si e tratados termicamente a $600^\circ\text{C}/10\text{min}$ em forno microondas com atmosfera de ar.

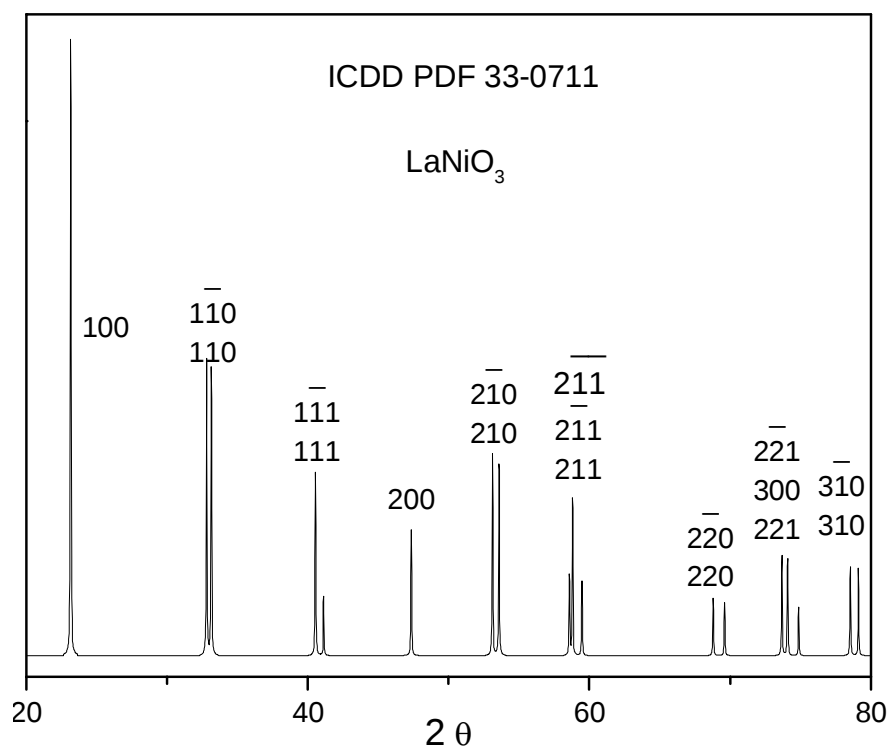


Figura 36: Padrão de difração de raios X para o LNO (ICDD – PDF 33-0711).

Na Figura 38 vemos a micrografia da seção transversal dos filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si e tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/1\text{h}$ em forno convencional. A espessura dos filmes medida por MEV está em torno de 250 nm está bem uniforme em torno o filme. Na Figura 39 está apresentada a imagem obtida por MFA dos filmes de LNO tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/1\text{h}$ em forno convencional. Como pode ser visto, a superfície do filme é lisa, densa, mostrando grãos homogêneos com tamanho médio de 20 nm.

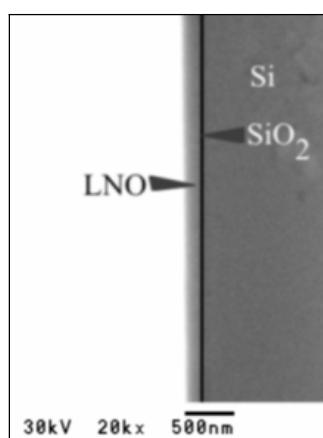


Figura 38: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si e tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/1\text{h}$ em forno convencional.

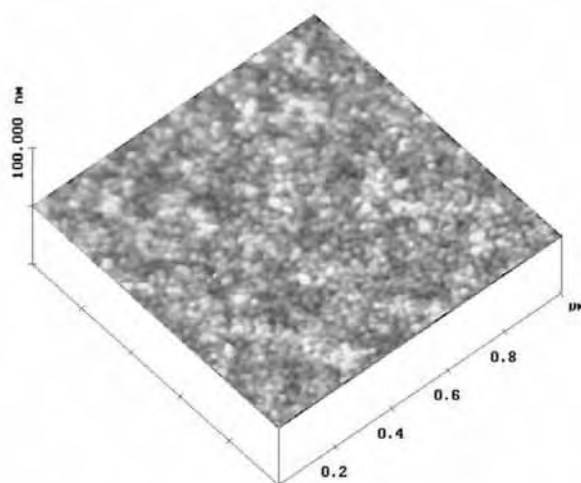


Figura 39: Imagem obtida por MFA da superfície dos filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si , tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/1\text{h}$ em forno convencional.

A resistividade elétrica dos filmes de LNO tratados termicamente a 650°C por 1 ou 2h em forno convencional ou a 600°C por 10 min em forno microondas, medidas pelo método de quatro pontas, está em torno de 20 Ω .cm. Esta resistividade é relativamente alta em relação aos valores encontrados na literatura (20-22, 31, 49) devido aos pequenos grãos obtidos nos filmes. Esta é uma característica do método dos precursores poliméricos, que leva à obtenção de estruturas nanométricas e, conseqüentemente, com maior resistividade elétrica devido ao grande número de interfaces.

5.5 - Filmes de LNO sobre SiO₂/Si tratados termicamente em forno convencional com atmosfera de O₂

Foi utilizada atmosfera de O₂ durante o tratamento térmico para assegurar que o estado de oxidação 3+ do Ni na fase LNO, sendo esta condição necessária para a condução elétrica destes óxidos.

Na Figura 40 é mostrado o difratograma de raios X para os filmes de LNO depositados sobre substratos de SiO₂/Si e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional com atmosfera de O₂. Podemos observar que somente os picos (110) e (220) da estrutura pseudo-cúbica (romboédrica) estão presentes, indicando que os filmes estão orientados principalmente na direção [110].

O parâmetro de rede estimado a partir dos dados de difração de raios X para os filmes de LNO é 3,84 Å e $\alpha = 90,44^\circ$.

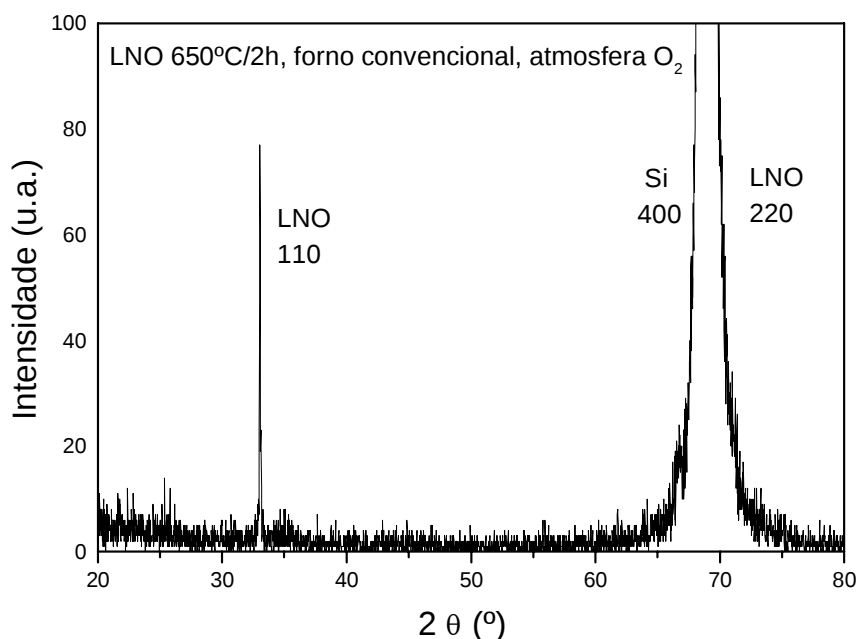


Figura 40: Difratoograma de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO₂/Si, tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional com atmosfera de O₂.

Na Figura 41 está representada a imagem obtida por MFA dos filmes de LNO tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional. Como pode ser visto, a superfície do filme é lisa e densa, mostrando grãos com tamanho médio de 50 nm. A atmosfera de oxigênio levou ao crescimento do tamanho dos grãos em relação aos filmes tratados em atmosfera de ar, com as mesmas condições de tratamento térmico (650°C/2h) (Figura 39).

Na Figura 42 temos as micrografias obtidas por MEV dos filmes de LNO tratados termicamente por 650°C/2h. Vemos uma superfície densa, livre de trincas e com grãos pequenos. A espessura dos filmes é da ordem 500 nm, devido ao grande número de camadas depositadas (10 camadas).

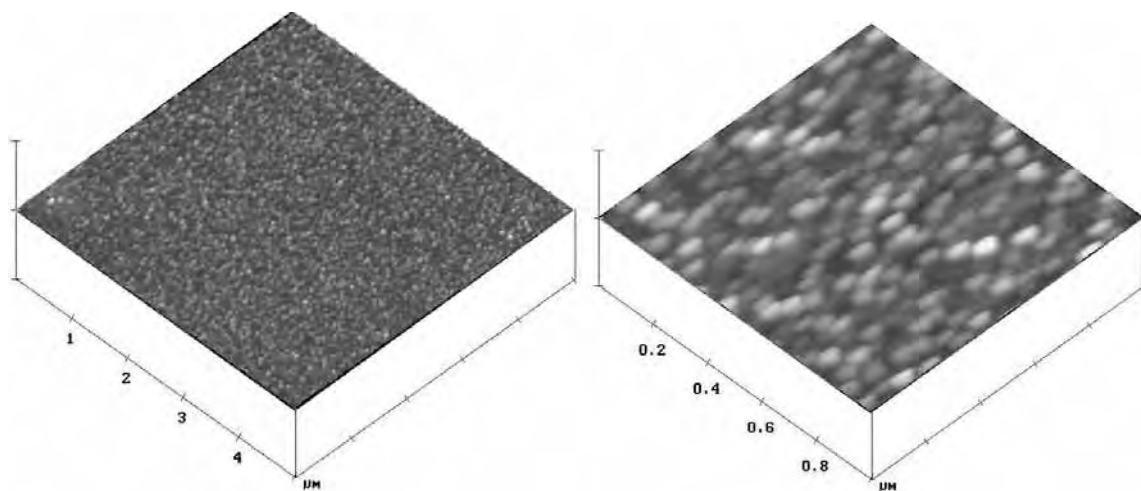


Figura 41: Imagem obtida por MFA da superfície dos filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si , tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ em forno convencional com atmosfera de O_2 .

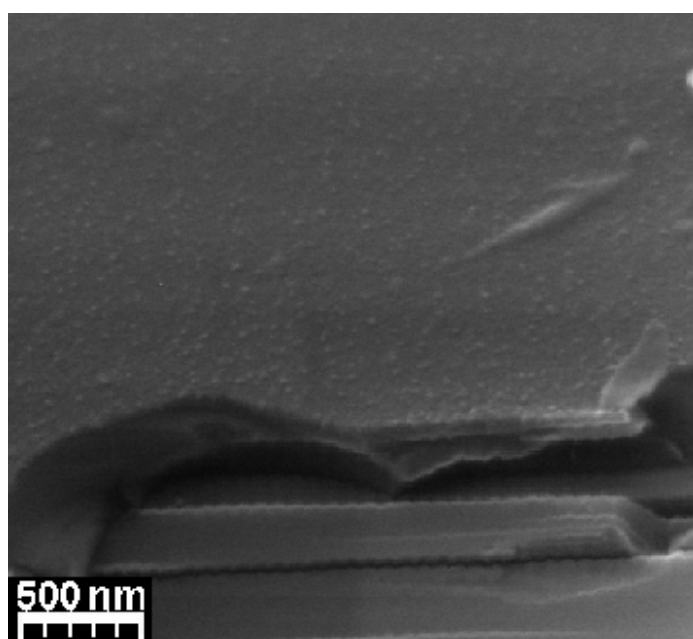


Figura 42: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si , tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ em forno convencional.

Um aumento do tempo de tratamento térmico para 5h foi realizado na tentativa de se obter um crescimento dos grãos do LNO e conseqüentemente uma menor resistividade elétrica dos filmes.

Na Figura 43 é apresentado o difratograma de raios X para os filmes de LNO depositados sobre substratos de SiO₂/Si e tratados termicamente a 650°C/5 horas em forno convencional com atmosfera de O₂. Podemos observar que somente os picos (110) e (220) da estrutura pseudo-cúbica (romboédrica) estão presentes, indicando que os filmes estão orientados principalmente na direção [110]. O aumento do tempo de tratamento levou a um aumento 100 vezes na intensidade relativa dos picos de difração indicando uma cristalinidade destes filmes.

O parâmetro de rede estimado a partir dos dados de difração de raios X para os filmes de LNO é 3,84 Å e $\alpha = 90,44^\circ$.

Na Figura 44 temos as micrografias obtidas por MEV dos filmes de LNO tratados termicamente por 650°C/5h. Observa-se uma superfície densa, livre de trincas e com grãos pequenos. O aumento do tempo de tratamento térmico para 5 horas leva a uma melhor homogeneidade da superfície destes filmes em comparação aos tratados por 2h (Figura 42).

A espessura dos filmes é de 150 nm, sendo que o número de camadas depositadas (5 camadas) é a metade do número de camadas dos filmes de tratados a 650°C/3h.

Zhang et al. (20) observou uma diminuição da resistividade elétrica com o aumento da espessura dos filmes de LNO depositados pelo método sol-gel em substratos de aço inoxidável.

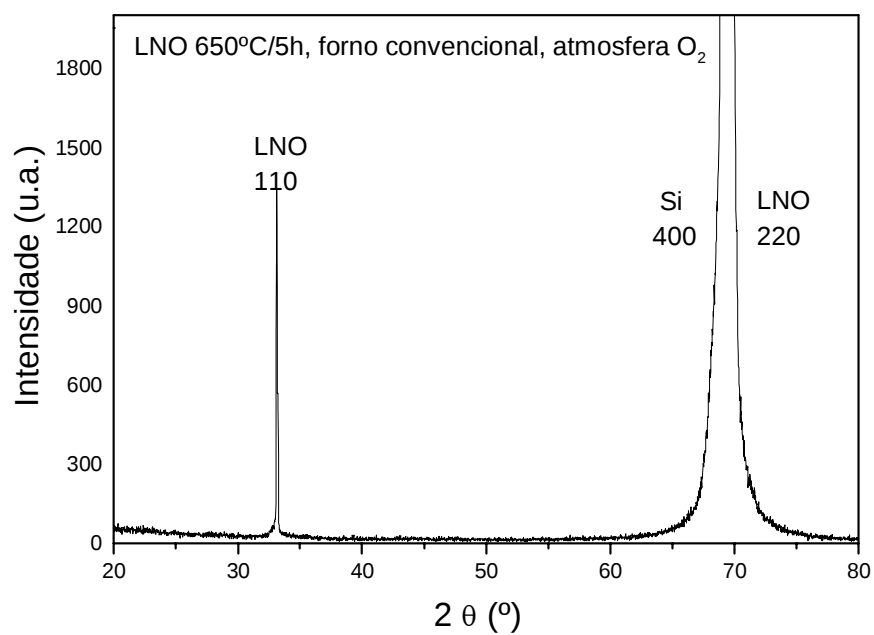


Figura 43: Difratoograma de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO₂/Si, tratados termicamente a 650°C/5h em forno convencional com atmosfera de O₂.

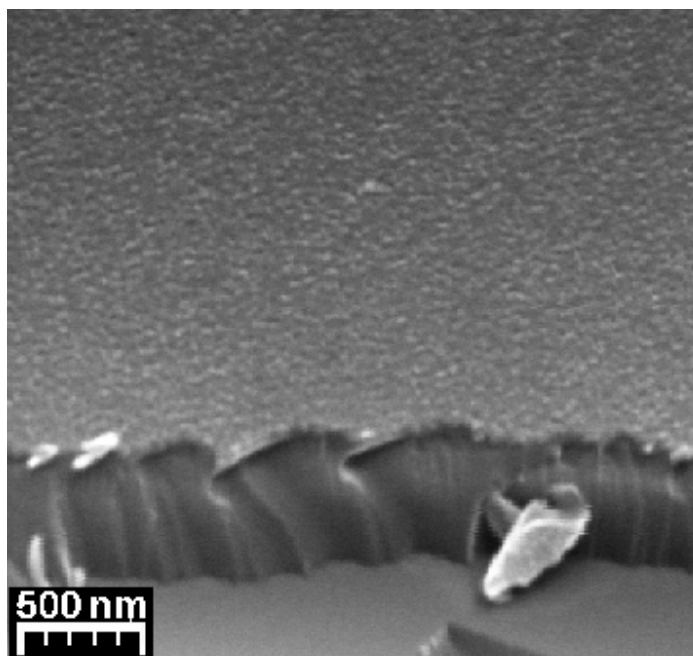


Figura 44: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de LNO depositados sobre SiO₂/Si e tratados termicamente a 650°C/5h em forno convencional.

Os filmes obtidos por deposição de soluções precursoras poliméricos apresentam estruturas nanométricas e o processo de multi-deposições leva a formação de defeitos nas interfaces entre as várias camadas. A diminuição do número de camadas pode levar a valores de resistividade elétrica menores, devido à menor quantidade de defeitos gerados nas interfaces entre as várias camadas dos filmes.

A resistividade elétrica dos filmes de LNO foi medida pelo método de quatro pontas de provas. Os filmes tratados termicamente a 650°C/2h em atmosfera de O₂ apresentam uma resistividade elétrica de 60 Ω.cm. Quando o tempo de tratamento foi elevado para 5 horas, a resistividade elétrica diminuiu para 22,5 Ω.cm, devido ao aumento da cristalinidade dos filmes, ao crescimento dos grãos e ao fato destes filmes terem um menor número de camadas, o que leva a diminuição dos defeitos de interface.

Estes valores são ainda elevados para o uso destes filmes como eletrodos, devido ao pequeno tamanho de grão obtido pelo método Pechini. Valores típicos de resistividade do LNO na literatura (20-22, 31, 49), 0,5 mΩ.cm a 15 mΩ.cm, são cerca de 1000 vezes menores que os obtidos para os filmes de LNO tratados termicamente a 650°C/5h em atmosfera de O₂.

A fim de obter melhores valores de resistividade elétrica para os filmes de LNO, novas soluções de LNO foram preparadas e novos filmes foram depositados e tratados termicamente em forno convencional com atmosfera de O₂. Na Figura 45 é apresentado o difratograma de raios X dos filmes de LNO depositados sobre SiO₂/Si e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional com atmosfera de O₂. Estes filmes apresentaram-se policristalinos, mas ainda com orientação preferencial no plano (110) da estrutura pseudo-cúbica (romboédrica). A resistividade elétrica medida pelo método de 4 pontas para estes filmes é da ordem de 60mΩ.cm, sendo este

valor próximo aos descritos na literatura (20-22, 31, 49), podendo estes filmes ser utilizados como eletrodos para os filmes de LNO.

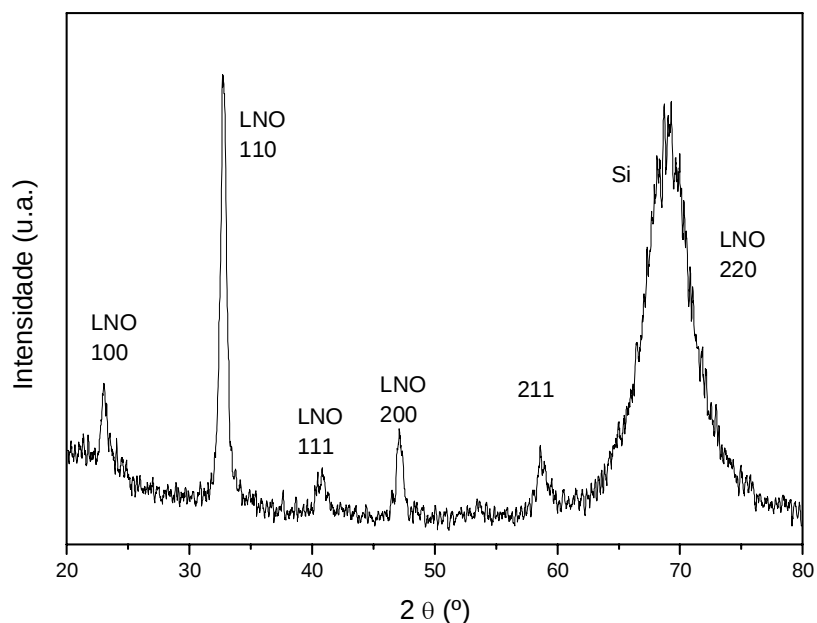


Figura 45: Difratoograma de raios X para os filmes de LNO depositados sobre SiO_2/Si e tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ em forno convencional com atmosfera de O_2 .

5.6 - Filmes de LNO depositados por “Sputtering”

Na Figura 46 é apresentado o difratograma de raios X do alvo de LNO sinterizado a $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$. Este alvo foi usado para a deposição dos filmes no equipamento de “Sputtering”. Observamos a presença de pequenas quantidades de fases secundárias, como La_2O_3 e NiO , que não reagiram totalmente durante a calcinação do pó.

Os filmes foram depositados a temperatura ambiente e, em seguida foram tratados termicamente em forno convencional a $650^\circ\text{C}/1\text{h}$. Esses filmes serão denominados SPT- $650^\circ\text{C}/1\text{h}$. Na Figura 47 temos o difratograma de raios X obtidos para estes filmes. Como observado nos filmes preparados pelo método dos precursores poliméricos, estes também cristalizaram com orientação preferencial na direção [110]. O parâmetro de rede estimado a partir

dos dados de difração de raios X para os filmes de LNO é $3,84 \text{ \AA}$ e $\alpha = 90,44^\circ$. Como podemos observar pela intensidade relativa dos picos de difração de raios X, a cristalinidade dos filmes de LNO SPT-650°C/1h é da mesma ordem dos filmes de LNO preparados pela deposição das soluções precursoras poliméricas e tratados termicamente a 650°C/5h em forno convencional, com atmosfera de O_2 .

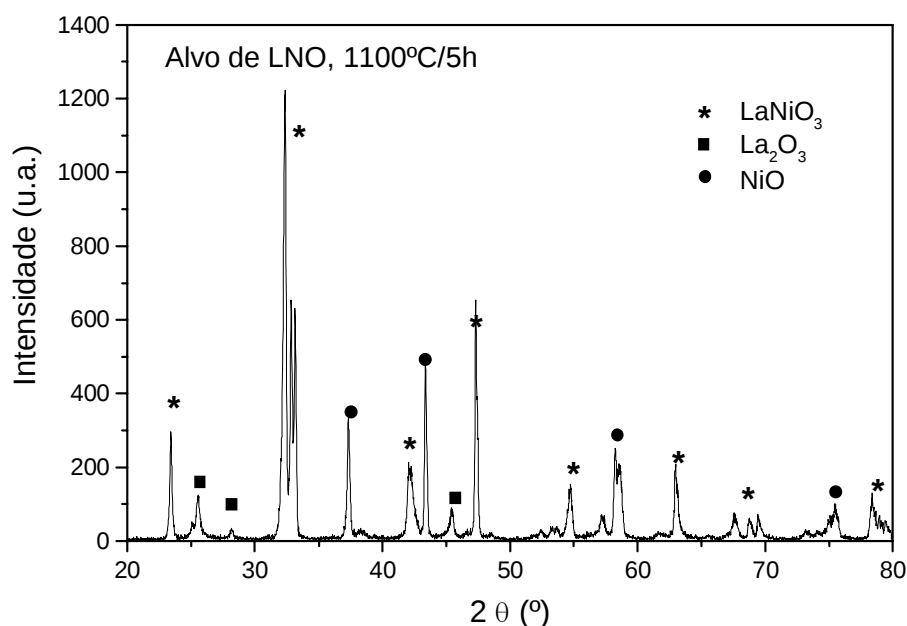


Figura 46: Difratoograma de raios X para o alvo de LNO sinterizado a 1100°C/5h em forno convencional.

Na Figura 48 podemos observar as imagens obtidas por MFA dos filmes de LNO SPT-650°C/1h. Observa-se uma microestrutura uniforme com tamanho de grãos variando de 30 a 40 nm.

A resistividade elétrica dos filmes de LNO SPT-650°C/1h foi medida pelo método de quatro pontas de provas e está em torno de $30 \Omega \cdot \text{cm}$, sendo da mesma ordem dos filmes de LNO preparados pela deposição das soluções precursoras poliméricas e tratados termicamente a 650°C/5h em forno convencional, com atmosfera de O_2 .

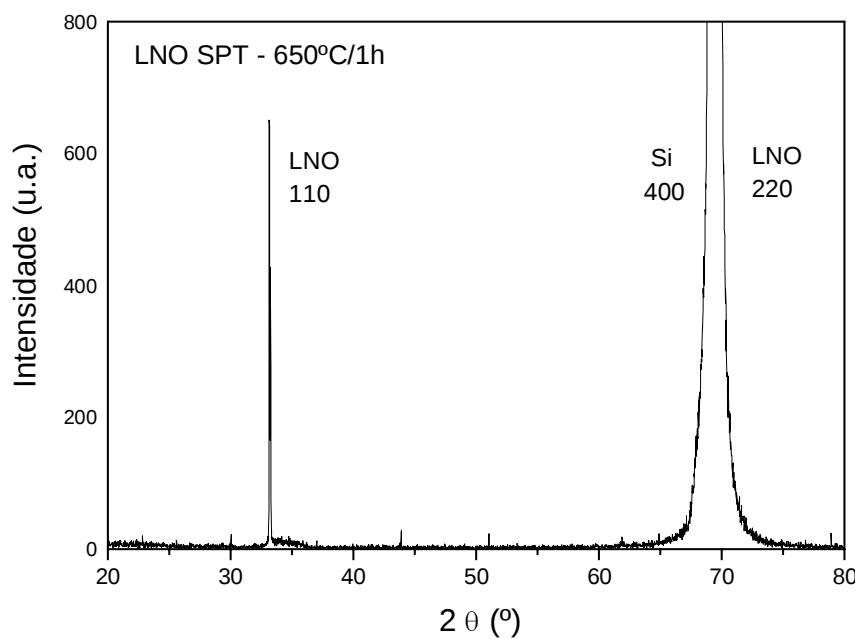


Figura 47: Difratoograma de raios X para os filmes de LNO SPT-650°C/1h.

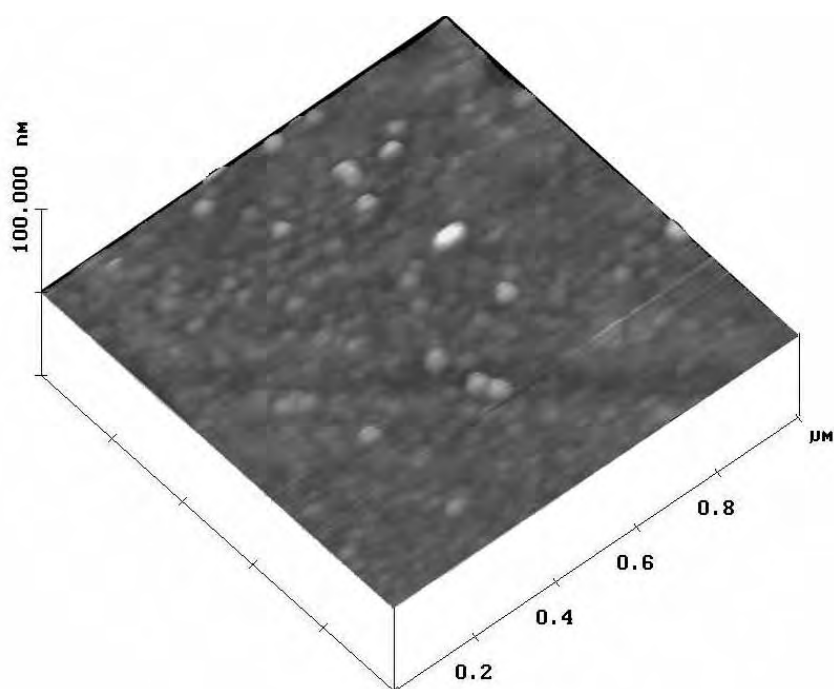


Figura 48: Imagem obtida por MFA da superfície dos filmes de LNO SPT-650°C/1h.

5.7 - Filmes de PZT depositados a partir das soluções precursoras poliméricas sobre eletrodos de $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas

Na etapa do trabalho, filmes finos de PZT foram depositados sobre os eletrodos óxidos de LNO/ SiO_2 /Si preparados anteriormente e as propriedades ferroelétricas dos filmes de PZT foram avaliadas.

Os filmes de PZT foram obtidos pela deposição das soluções preparadas pelo método dos precursores poliméricos, seguidos de tratamento térmico em forno convencional e em forno microondas.

Os difratogramas de raios X dos filmes de PZT não dopados e dopados por adição de 1 mol % de Nb, depositados sobre os eletrodos de LNO/ SiO_2 /Si texturizados e com baixa condutividade elétrica e tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$ são apresentados nas Figuras 49-54. Tanto os filmes de PZT não dopados quanto os dopados por adição de 1% mol de Nb, quando depositados sobre os filmes de LNO, apresentaram-se policristalinos, mas com orientação preferencial no plano (110) da estrutura pseudo-cúbica (romboédrica), indicando que os filmes de PZT cresceram na mesma direção dos filmes de LNO. O parâmetro de rede estimado a partir dos dados de difração de raios X para os filmes de PZT é $4,00 \text{ \AA}$ e $\alpha = 90,19^\circ$.

Na Figura 55 podemos visualizar o difratograma de raios X dos filmes de PZT depositados sobre os eletrodos de LNO/ SiO_2 /Si ($650^\circ\text{C}/2\text{h-O}_2$) policristalinos e que apresentaram resistividade elétrica baixa ($60\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$). Os filmes de PZT foram tratados termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ em forno convencional. Podemos observar que os filmes apresentam-se policristalinos, com orientação preferencial no plano (110), mostrando que os filmes de PZT seguem a orientação cristalográfica do eletrodo de LNO.

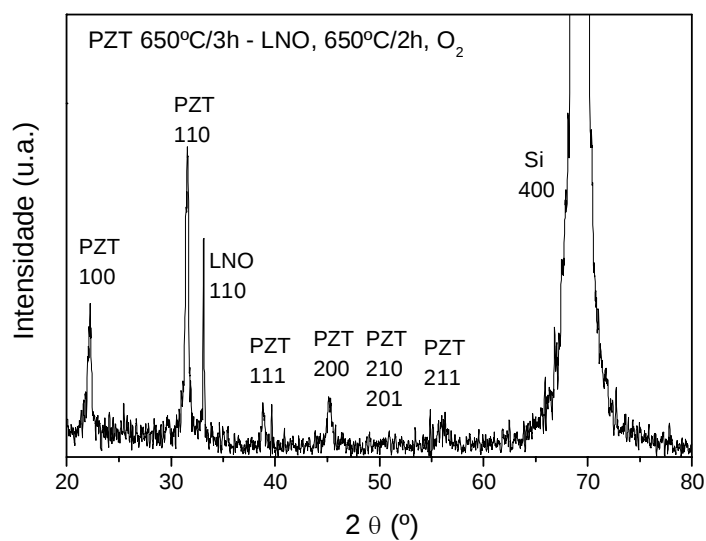


Figura 49: Difratoograma de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h, O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

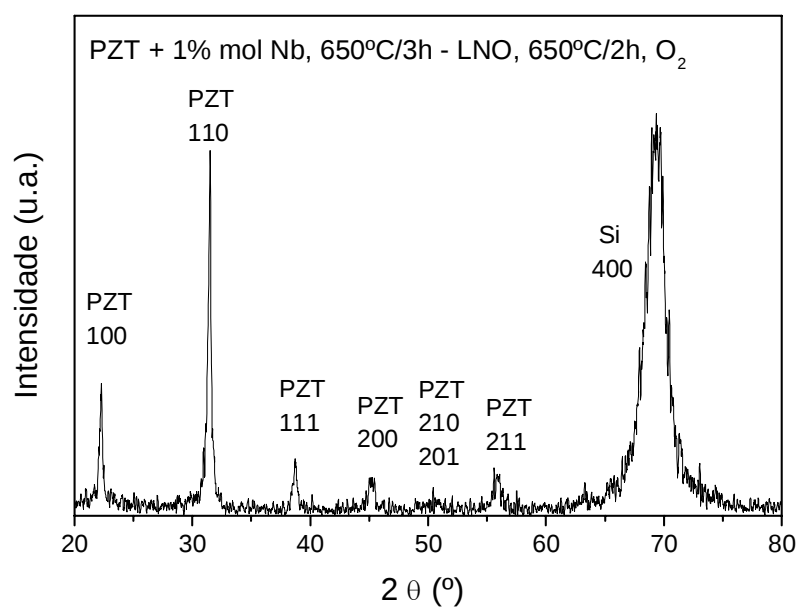


Figura 50: Difratoograma de raios X para os filmes de PZT + 1% mol Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h, O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

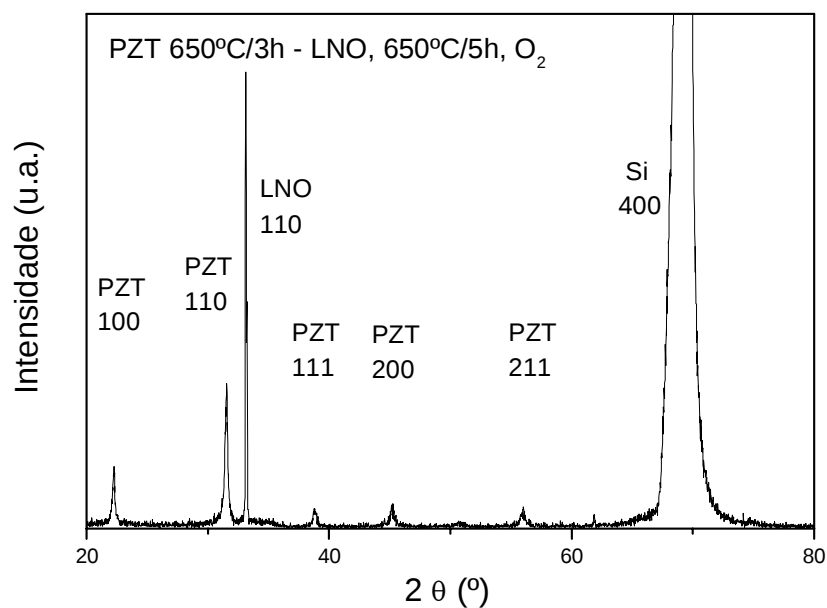


Figura 51: Difratoograma de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/5h, O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

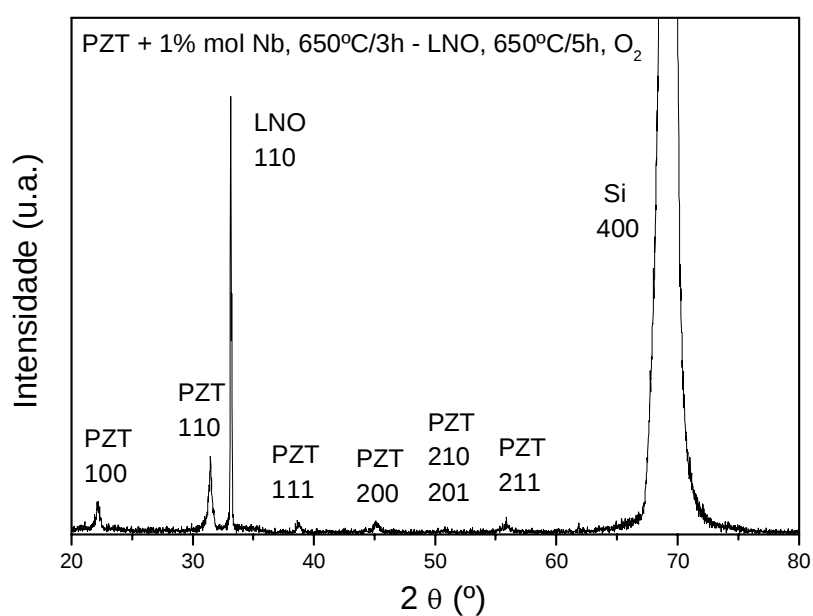


Figura 52: Difratoograma de raios X para os filmes de PZT +1% mol Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/5h, O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

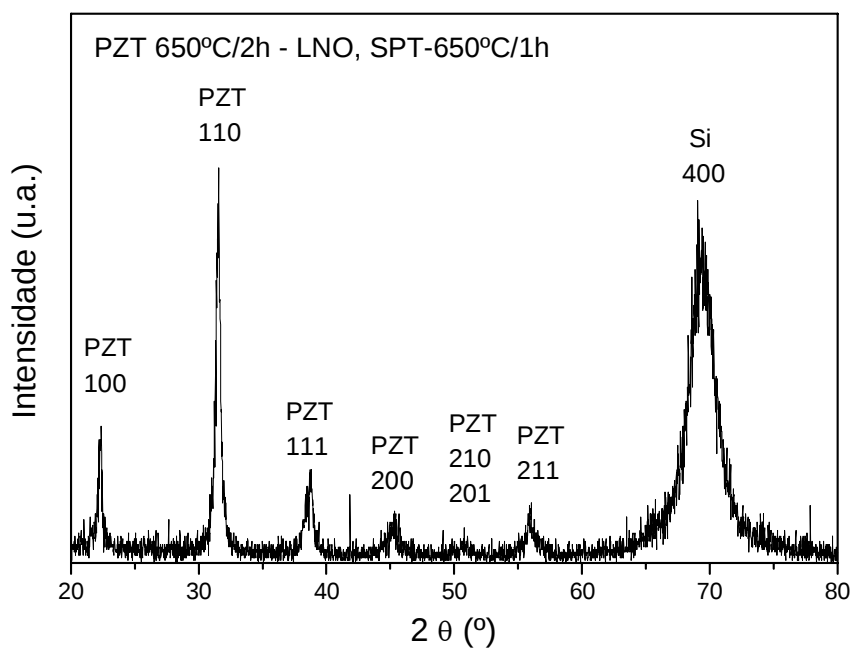


Figura 53: Difratoograma de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (SPT-650°C/1h) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

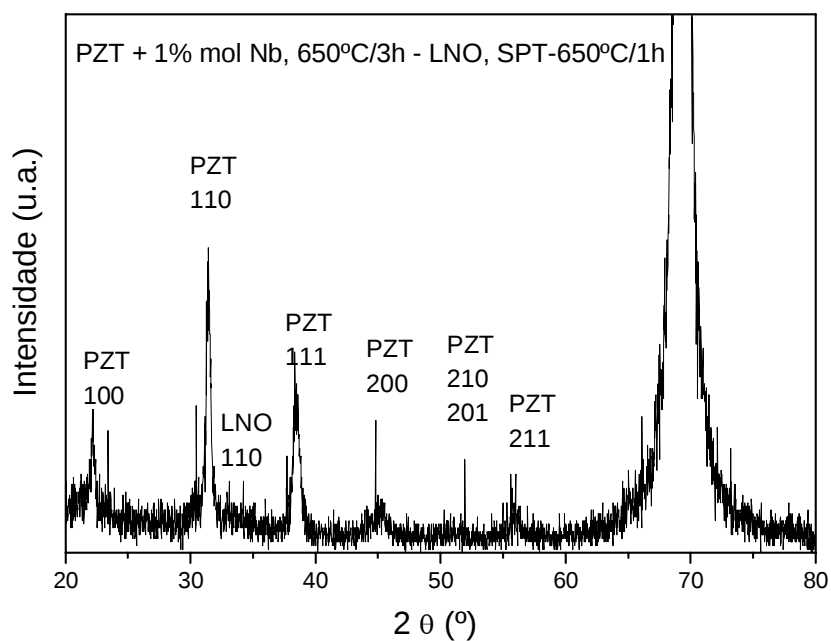


Figura 54: Difratoograma de raios X para os filmes de PZT +1% mol de Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (SPT-650°C/1h) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

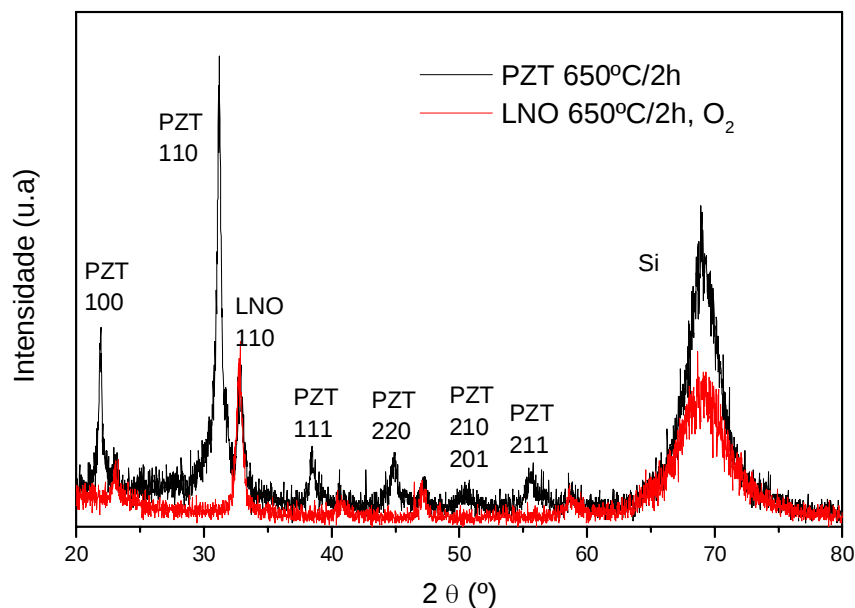


Figura 55: Difratomogramas de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h -O₂) e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional.

Nas Figuras 56-60 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos filmes de PZT depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si texturizados e com alta resistividade elétrica, e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional. Os filmes de PZT apresentam uma estrutura homogênea, livre de trincas, mas com a presença de poros. A espessura dos filmes de PZT está em torno de 100 nm.

A ausência de epitaxia observada para os filmes com multi-deposições pode ser atribuída aos defeitos gerados na primeira camada do filme. Desta forma, as demais camadas são depositadas sobre uma superfície irregular que já não se assemelha mais a um monocristal, gerando então um filme policristalino (49, 50). O tamanho de grão pequeno e a alta rugosidade observada para os filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos podem ser consequência do relativo longo tempo de calcinação (2 horas) utilizado para obtenção das fases cristalinas.

O pequeno tamanho de grão observados nos filmes leva a uma alta resistividade elétrica e, no caso dos filmes de PZT, à formação de nano-domínios resultando numa baixa polarização remanente. O grande número de camadas necessárias para se obter uma espessura adequada à obtenção de propriedades ferroelétricas, expõe as camadas inferiores a um estresse térmico que pode levar ao acúmulo de defeitos nas interfaces.

Desta forma, a fabricação de filmes finos ferroelétricos por métodos químicos de deposição exige que alguns parâmetros como tamanho de grão, orientação cristalográfica, rugosidade e espessura sejam controladas visando satisfazer as condições mínimas para se obter as propriedades desejadas. Tendo em vista que o método dos precursores poliméricos envolve uma quantidade elevada de material orgânico a ser decomposto durante o processo de formação da fase, somente a presença de efeitos externos durante o tratamento térmico para cristalização do filme pode favorecer a obtenção destes parâmetros em escala suficiente para se preparar um bom filme condutor de LNO e boas propriedades ferroelétricas dos filmes de PZT.

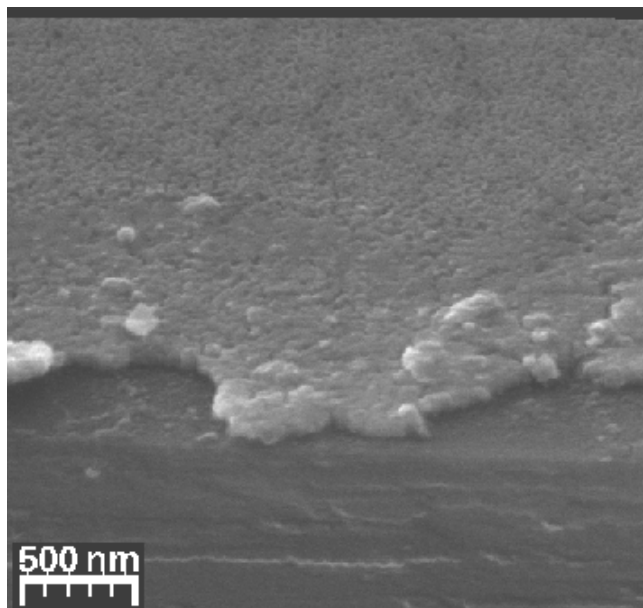


Figura 56: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h-O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

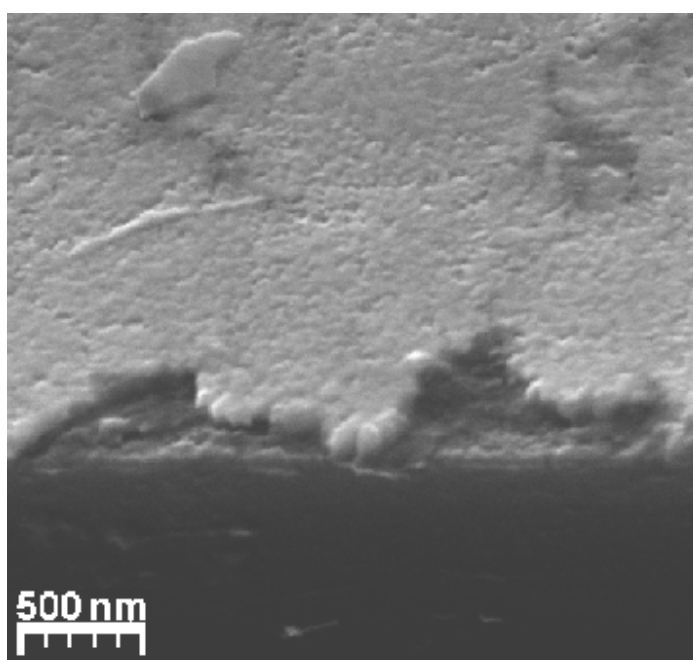


Figura 57: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT dopados com 1% mol Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h-O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

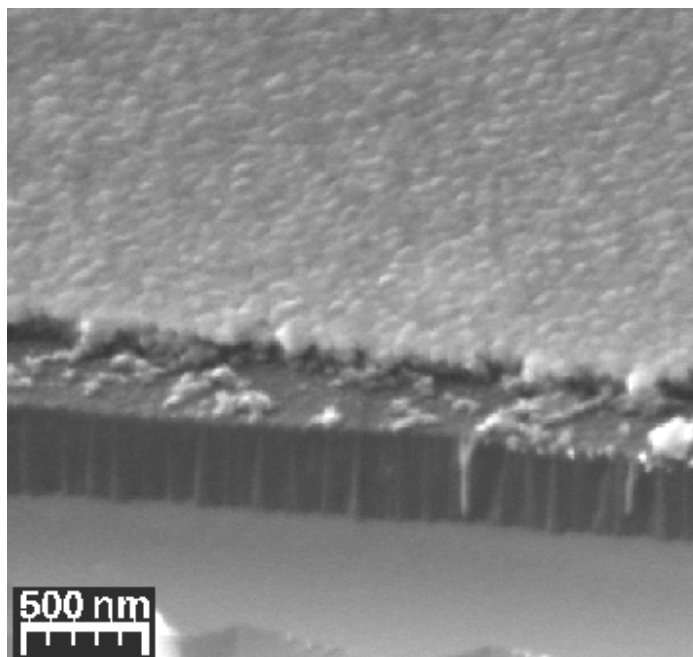


Figura 58: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/5h-O₂) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

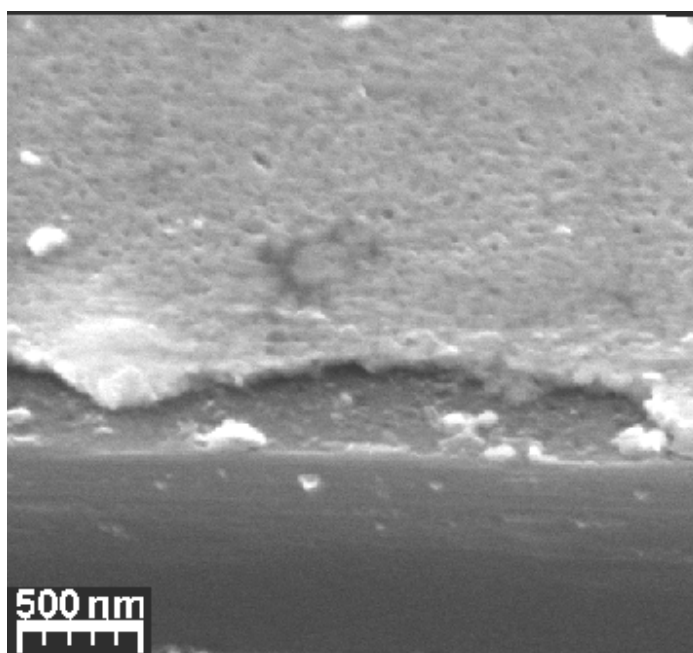


Figura 59: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (SPT-650°C/1h) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

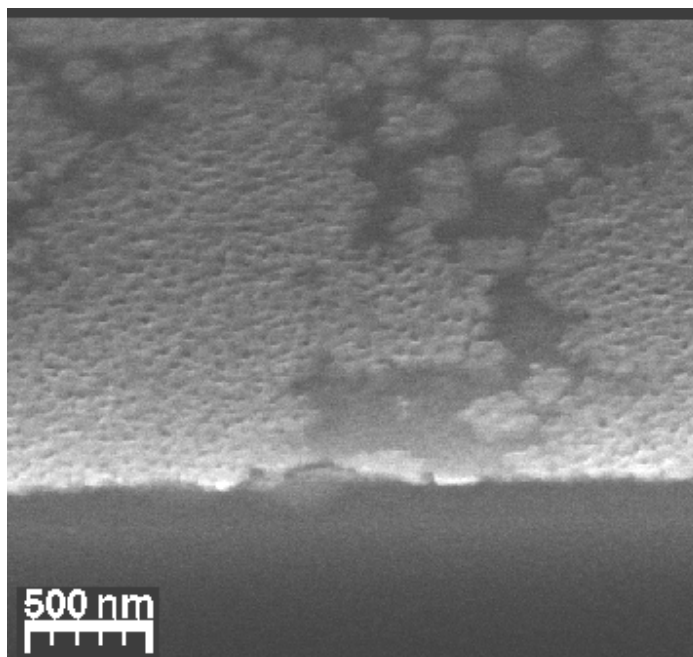


Figura 60: Micrografia obtida por MEV da seção transversal dos filmes de PZT dopados com 1% mol Nb depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (SPT- 50°C/1h) e tratados termicamente a 650°C/3h em forno convencional.

Eletrodos de ouro foram depositados sobre os filmes de PZT usando uma máscara de modo a obter uma configuração condutor/isolante/condutor (Au/PZT/LNO) para se realizar as medidas elétricas. No entanto, os filmes de PZT não apresentaram resposta ferroelétrica.

Mesmo os filmes de PZT depositados sobre eletrodos de LNO policristalinos e com baixa resistividade elétrica não mostraram resultados satisfatórios. Isso indica que a resistividade elétrica dos eletrodos de LNO não é a principal causa deste fenômeno. A espessura destes filmes de PZT é da ordem de 300 nm, sendo esta uma espessura adequada para a obtenção de resposta ferroelétrica.

A ferroeletricidade destes filmes foi avaliada pela variação da capacitância em função da voltagem aplicada, curva C-V, ilustrada na Figura 61. Podemos observar que os dois picos típicos centrados nos valores de campo coercitivo do PZT, presentes nos filmes depositados sobre

Pt/Ti/SiO₂/Si, não estão presentes nestes filmes depositados sobre os eletrodos de LNO/SiO₂/Si. Entretanto, a curva C-V apresenta uma forma típica obtida em transistores CMOS, ou seja, uma configuração metal/óxido semicondutor, indicando a possibilidade da existência de uma fase passiva na interface entre os filmes de LNO e PZT (51-56). Em um capacitor de filme fino, esta camada passiva (54) na interface atua como uma camada dielectricamente inativa, e conduz a uma grande redução intrínseca da capacitância destes filmes finos. Essa redução pode estar relacionada com o campo elétrico interno resultante da presença de defeitos, como vacâncias de oxigênio, nas interfaces entre os filmes. Estas vacâncias de oxigênio também pode levar à uma interdifusão dos cátions entre o PZT e o LNO. A natureza desta camada passiva poderia ser analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

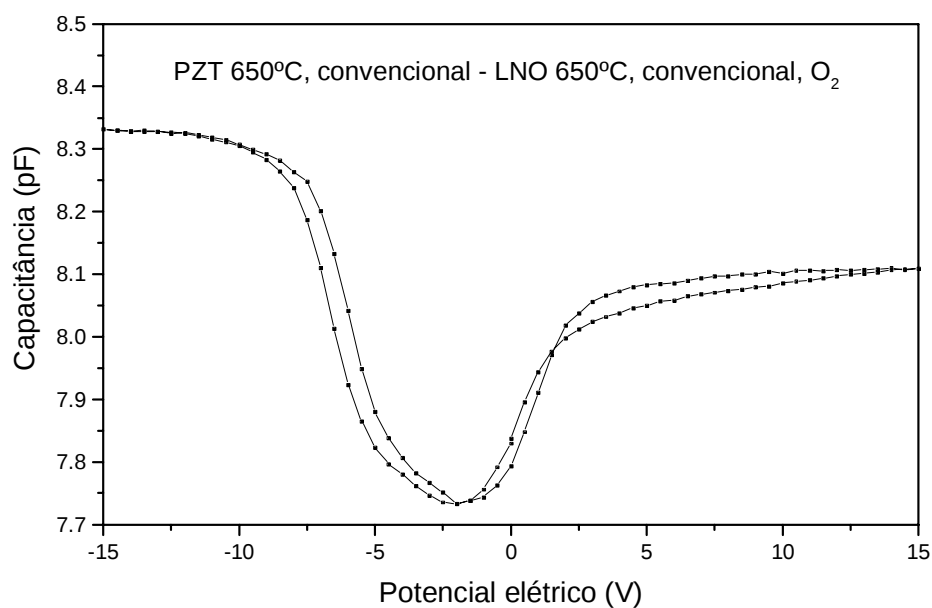


Figura 61: Curva C-V para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (O₂ - 650°C/2h, policristalinos e com baixa resistividade elétrica) e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional.

Experimentos foram feitos no sentido de reduzir essa camada passiva e obter-se resposta ferroelétrica dos filmes de PZT depositados sobre eletrodos de LNO.

Um tratamento térmico em atmosfera de O_2 a $400^\circ C/1h$ foi realizado nestes filmes de PZT depositados sobre eletrodos de LNO policristalinos e com baixa resistividade elétrica, para verificar a hipótese da existência de vacâncias de oxigênio. Na Figura 62 temos as curvas C-V obtidas para o filmes de PZT com e sem tratamento térmico em atmosfera de O_2 . Observamos um aumento da capacitância para os filmes que foram tratados em oxigênio, indicando uma possível redução da camada passiva, pela eliminação das vacâncias de oxigênio presentes nas interfaces dos filmes.

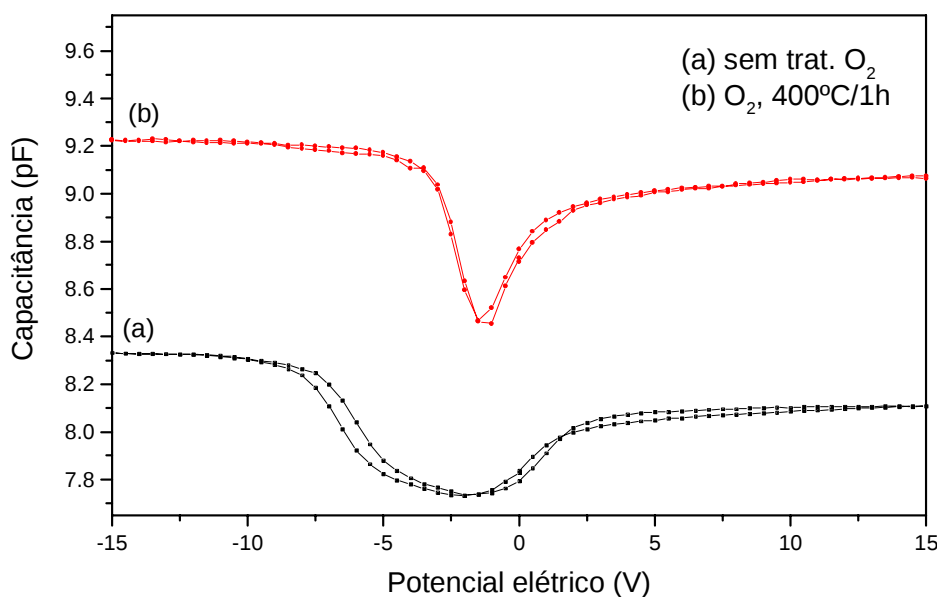


Figura 62: Curva C-V para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/ SiO_2 /Si (O_2 - $650^\circ C/2h$, policristalinos e com baixa resistividade elétrica) e tratados termicamente a $650^\circ C/2h$ em forno convencional: (a) sem tratamento térmico em atmosfera de O_2 , (b) com tratamento térmico a $400^\circ C/1h$ em atmosfera de O_2 .

O uso de forno microondas no tratamento térmico dos filmes de PZT poderia reduzir a formação dessa fase passiva na interface dos filmes ferroelétricos (51) já que um menor tempo é necessário para a cristalização dos filmes. Para se testar esta hipótese, filmes de PZT foram

depositados sobre os eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h, O₂, policristalinos e com baixa resistividade elétrica) e tratados em forno microondas a 700°C/10 min. Na Figura 63 podemos visualizar o difratograma de raios X destes filmes de PZT tratados em forno.

Podemos observar que os filmes apresentam-se policristalinos, com orientação preferencial no plano (110), mostrando que os filmes de PZT seguem a orientação cristalográfica do eletrodo de LNO.

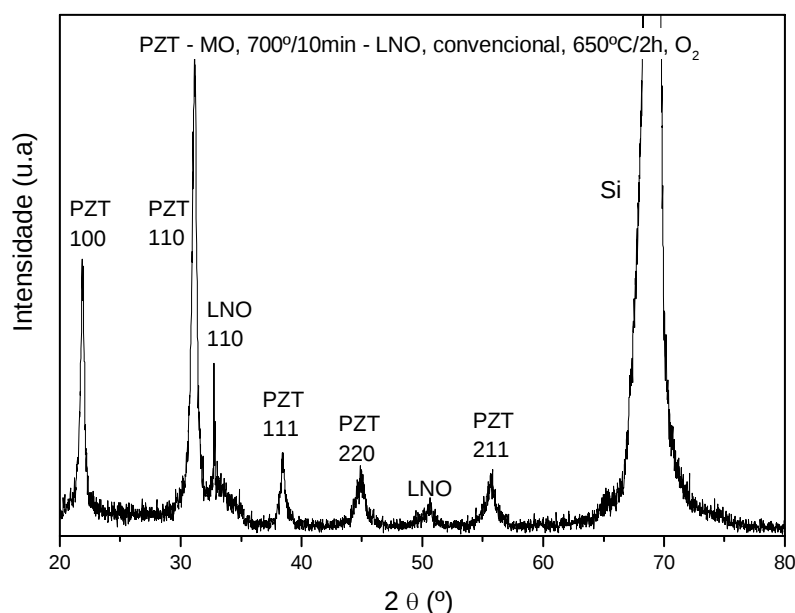


Figura 63: Difratograma de raios X para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (650°C/2h -O₂) e tratados termicamente a 700°C/10min em forno microondas.

Eletrodos de ouro foram depositados sobre os filmes de PZT usando uma máscara de modo a obter uma configuração condutor/isolante/condutor para se realizar as medidas elétricas. Assim como os filmes de PZT preparados anteriormente, estes filmes não apresentaram propriedades ferroelétricas, evidenciando a presença da interface entre os filmes de LNO e PZT.

Na Figura 64 podemos observar as curvas C-V, para o filmes de PZT tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas. Um aumento da capacitância para

os filmes de PZT que foram tratados termicamente em forno microondas em relação ao filmes de PZT tratados em forno convencional é observado na Figura 64, indicando uma possível redução da camada passiva, como sugerido por Escote et al. (51).

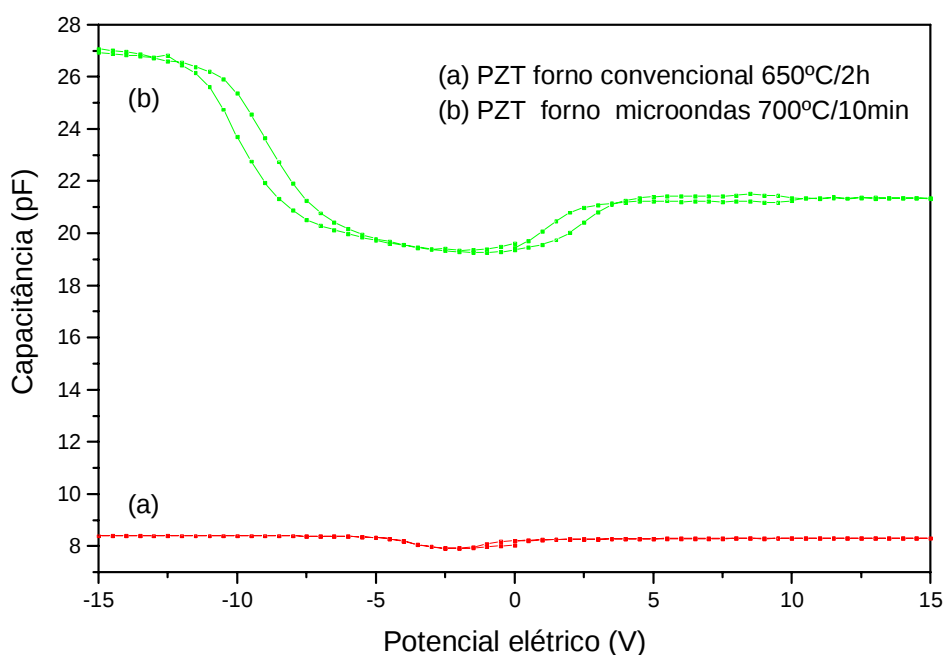


Figura 64: Curva C-V para os filmes de PZT não dopados depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si (O₂ - 650°C/2h, policristalinos e com baixa resistividade elétrica) e tratados termicamente: (a) em forno convencional a 650°C/2h, (b) em forno microondas a 700°C/10min.

Para se testar a hipótese de que os eletrodos de LNO estavam sofrendo degradação térmica durante o tratamento térmico das várias camadas de PZT depositados sobre eles, novos filmes de LNO foram preparados à temperatura de 750°C/2h em forno convencional, com atmosfera de O₂. Filmes de PZT foram depositados sobre estes eletrodos de LNO e tratados termicamente à 650°C/2h em forno convencional. Na Figura 65 é apresentado o difratograma de raios X destes filmes.

Podemos observar que os filmes apresentam-se policristalinos, com orientação preferencial no plano (110), mostrando que os filmes de PZT seguem a orientação cristalográfica do eletrodo de LNO.

A resistividade elétrica dos eletrodos de LNO tratados termicamente a 750°C/2h em forno convencional, com atmosfera de O₂, é da ordem de 76mΩ.cm.

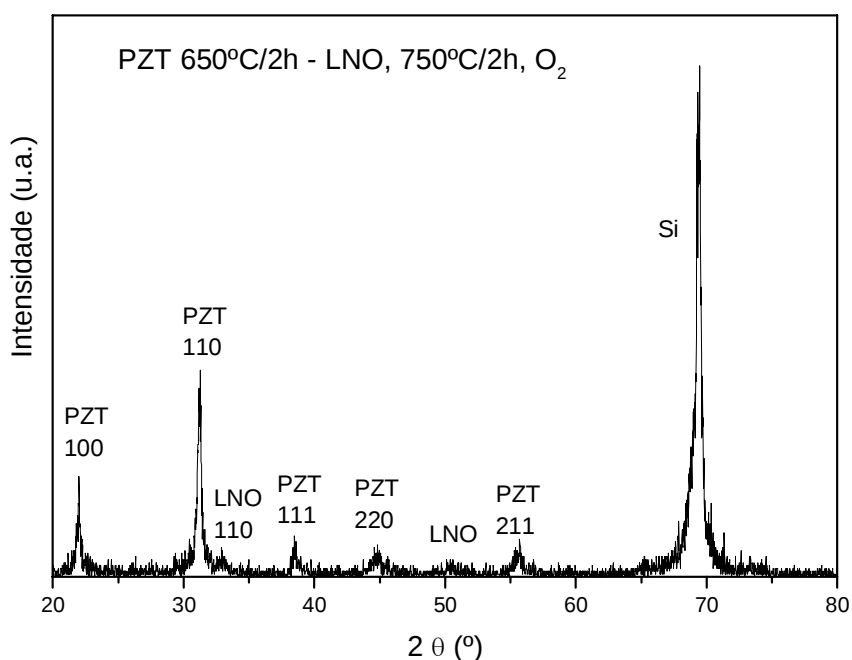


Figura 65: Difratoograma de raios X para os filmes de PZT depositados sobre LNO/SiO₂/Si (750°C/2h - O₂) e tratados termicamente a 650°C/2h em forno convencional.

A caracterização ferroelétrica foi feita usando a configuração Au/PZT/LNO. Os resultados não mostram resposta ferroelétrica, evidenciando a presença da camada passiva nas interfaces dos filmes.

Na Figura 66 podemos observar as curvas C-V, comparando o filmes de PZT tratados termicamente em forno convencional e em forno microondas e os filmes de PZT depositados em eletrodos de LNO tratados a 750°C/2h.

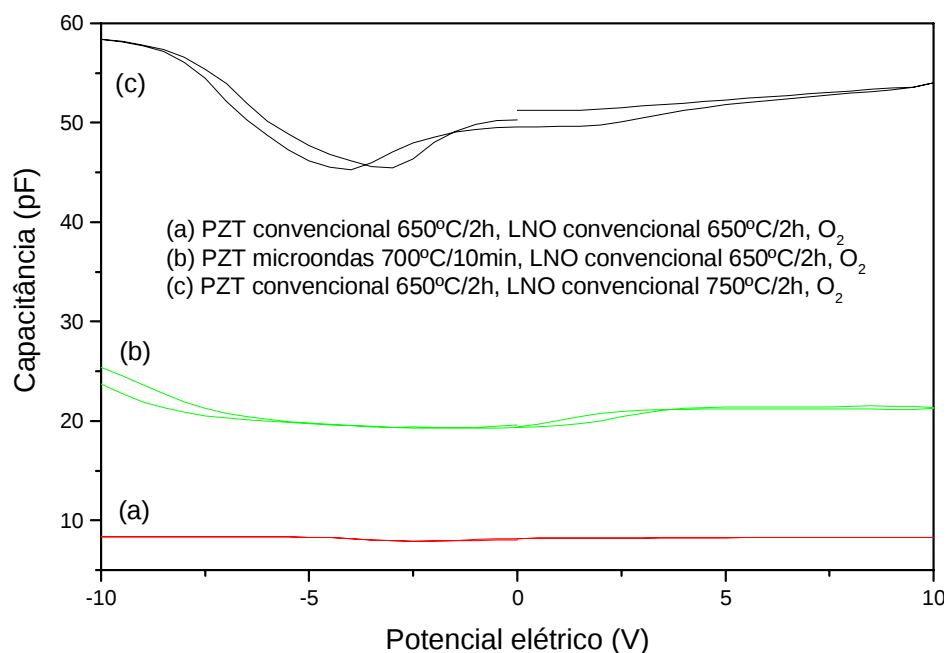


Figura 66: Curva C-V para os filmes de PZT não dopados: (a) depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si - 650°C/2h, O₂, e tratados termicamente a 650°C/2h, forno convencional, (b) depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si - 650°C/2h, O₂, e tratados termicamente em forno microondas a 700°C/10min, (c) depositados sobre eletrodos de LNO/SiO₂/Si - 750°C/2h, O₂, e tratados termicamente a 650°C/2h.

Os maiores valores de capacitância foram obtidos para os filmes de PZT depositados sobre os eletrodos de LNO tratados a 750°C/2h. Isto indica uma melhor estabilização da fase de LaNiO₃ nestes filmes e conseqüente redução da camada passiva presente nas interfaces entre os filmes e os eletrodos.

Para se obter resultados satisfatórios nas medidas ferroelétricas destes filmes, sugerimos um tratamento térmico dos eletrodos de LNO a 750°C/2h, em atmosfera de O₂ e o tratamento térmico dos filmes de PZT em forno microondas, minimizando assim a formação da camada passiva.

Outro fator importante é a texturização dos filmes, que pode ser conseguida pelo uso de substratos monocristalinos ou pela deposição dos eletrodos de LNO por métodos físicos. Isso diminuiria a concentração de defeitos entre as camadas de filmes. O uso de eletrodos inferiores e

superiores de mesma composição também eliminariam a presença de assimetrias nas medidas ferroelétricas.

6. CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos mostrou-se viável para a produção de filmes finos de PZT não dopados e dopados com Nb, com alta polarização remanente (P_r), alta constante dielétrica (ϵ) e baixo campo coercitivo (E_c), sendo estas, propriedades ferroelétricas necessárias para o possível uso destes filmes em memórias ferroelétricas.

O efeito da dopagem dos filmes de PZT com Nb é principalmente extrínseco, influenciando na nucleação e na estabilidade da fase pirocloro transitória do processo de cristalização da fase perovskita.

A substituição de Zr por Nb nos filmes de PZT dopados com Nb leva ao aumento da concentração de defeitos que atuam na formação de um campo elétrico interno e que bloqueia o movimento das paredes de domínios, levando à fadiga ferroelétrica e “imprint”.

A fadiga ferroelétrica está provavelmente relacionada com a presença de vacâncias de oxigênio nas interfaces entre os eletrodos e o filme de PZT. O uso de dopantes doadores de elétrons como o Nb, leva a diminuição da concentração destas vacâncias. Uma relativa melhoria na resistência à fadiga ferroelétrica dos filmes de PZT dopados com Nb foi observada.

A dopagem dos filmes de PZT por adição de Nb_2O_5 leva a obtenção de filmes mais estequiométricos e com menor concentração de defeitos, promovendo também a texturização destes filmes.

O uso de tratamento térmico em forno microondas favoreceu a cristalização em temperaturas menores, mas devido à alta energia envolvida no processo, ocorreu o surgimento de fases secundárias indesejáveis, que degradam as propriedades ferroelétricas dos filmes.

Um controle adequado da potência liberada no forno microondas durante o patamar do tratamento térmico e o uso do prato giratório para melhor distribuição das microondas pode levar a uma cristalização homogênea dos filmes tratados neste forno.

Filmes de LNO policristalinos com baixa resistividade elétrica foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos em substratos de SiO_2/Si , podendo ser utilizados como eletrodos óxidos na substituição de eletrodos de Pt.

Filmes de PZT preparados a partir da síntese por precursores poliméricos e depositados sobre LNO/ SiO_2/Si não apresentaram propriedades ferroelétricas satisfatórias devido, possivelmente, à presença de uma fase na interface entre os filmes de LNO e PZT que atua como camada passiva.

O uso de tratamento térmico com atmosfera de O_2 nos filmes de PZT depositados em eletrodos de LNO, mostrou a influência das vacâncias de oxigênio na formação da camada passiva.

A redução da camada passiva presente nas interfaces dos filmes também pode ser conseguida pelo tratamento térmico dos filmes de PZT em forno microondas e pelo tratamento térmico dos eletrodos de LNO em temperaturas maiores que a usada no tratamento dos filmes de PZT.

7 - REFERÊNCIAS

- 1 SUZUKI, M. Review on future ferroelectric nonvolatile memory - FeRAM - from the point-of-view of epitaxial oxide thin-films. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 103, n. 11, p. 1099-1111, Nov. 1995.

- 2 RAMESH, R.; AGGARWAL, S.; AUCIELLO, O. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 32, n. 6, p. 191-236, Apr. 2001.

- 3 AUCIELLO, O.; SCOTT, J. F.; RAMESH, R. The physics of ferroelectric memories. **Physics Today**, v. 51, n. 7, p. 22-27, July 1998.

- 4 AUCIELLO, O.; RAMESH, R. Laser-Ablation deposition and characterization of ferroelectric capacitors for nonvolatile memories. **Materials Research Society Bulletin**, v. 21, n. 6, p. 31-36, June 1996.

- 5 JONES, R. E.; DESU, S. B. Process integration for nonvolatile ferroelectric memory fabrication. **Materials Research Society Bulletin**, v. 21, n. 6, p. 55-58, June 1996.

- 6 ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. Structural, dielectric and ferroelectric characterization of PZT thin films. **Cerâmica**, v. 45, n. 292/293, p. 99-102, Mar. 1999.

- 7 JAFFE, B.; COOK, W.; JAFFE, H. **Ferroelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971.

- 8 CRAWFORD, J. C.; ENGLISH, F. L. Ceramic ferroelectric field effects studies. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 16, n. 6, p. 525-532, June 1969.

- 9 SUZUKI, K.; NISHIKAWA, M. Poling dependence of the surface-wave frequency generation on PZT. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 13, n. 2, p. 240-243, Feb. 1974.

- 10 LAND, C. E.; THATCHER, P. D.; HAERTLING, G. H. Electrooptic ceramics. **Applied Solid State Science**, v. 4, p. 137-233, 1974.

- 11 WU, L.; WU, T. S.; WEI, C. C.; LIU, H. C. The DC resistivity of modified PZT ceramics. **Journal of Physics C - Solid State Physics**, v. 16, n. 14, p. 2823-2832, 1983.

12 DIMOS, D.; SCHWARTZ, R. W.; LOCKWOOD, S. J. Control of leakage resistance in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films by donor doping. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 11, p. 3000-3005, Nov. 1994.

13 KLISSURSKA, R. D.; BROOKS, K. G.; REANEY, I. M.; PAWLACZYK, C.; KOSEC, M.; SETTER, N. Effect of Nb doping on the microstructure of sol-gel-derived PZT thin films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 6, p. 1513-1520, June 1995.

14 ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. Structural, dielectric and ferroelectric properties of Nb-doped PZT thin films produced by oxide precursor method. **Ferroelectrics**, v. 270, p. 1237-1242, 2002.

15 PAIVA-SANTOS, C. O.; OLIVEIRA, C. F.; LAS, W. C.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; CILENSE, M. Effect of niobia on the crystal structure and dielectric characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ prepared from polymeric precursor. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 1, p. 15-24, Jan. 2000.

16 KIM, S. H.; PARK, D. Y.; WOO, H. J.; LEE, D. S.; HA, J.; HWANG, C. S.; SHIM, I. B.; KINGON, A. I. Orientation effects in chemical solution derived $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ thin films on ferroelectric properties. **Thin Solid Films**, v. 416, n. 1/2, p. 264-270, Sept. 2002.

17 NIWA, K.; KOTAKA, Y.; TOMOTANI, M.; ASHIDA, H.; GOTO, Y.; OTANI, S. Interface between electrode and PZT memory device. **Acta Materialia**, v. 48, n. 18/19, p. 4755-4762, Dec. 2000.

18 JOO, H. J.; LEE, S. H.; KIM, J. P.; RYU, M. K.; KIM, T. G.; KIM, D. H.; JANG, M. S.; KIM, Y. D. The effect of hydrogen on switching properties of ferroelectric PZT thin films. **Ferroelectrics**, v. 260, n. 1/4, p. 437-442, 2001.

19 LEE, J. K.; PARK, Y.; CHUNG, I. Investigation of hydrogen-induced degradation in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin film capacitors for the application of memory devices. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 5, p. 2724-2728, Sept. 2002.

20 ZHANG, Y.; ZHOU, Q. F.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Conducting lanthanum nickel oxide as electrodes for lead zirconate titanate films. **Thin Solid Films**, v. 375, n. 1/2, p. 87-90, Oct. 2000.

21 CHO, C. R.; FRANCIS, L. F.; POLLA, D. L. Ferroelectric properties of sol-gel deposited $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/\text{LaNiO}_3$ thin films on single crystal and platinized-Si substrates. **Materials Letters**, v. 38, n. 2, p. 125-130, Jan. 1999.

22 CHAE, B. G.; YANG, Y. S.; LEE, S. H.; JANG, M. S.; LEE, S. J.; KIM, S. H.; BAEK, W. S.; KWON, S. C. Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films deposited on metallic LaNiO_3 and Pt electrodes. **Thin Solid Films**, v. 410, n. 1/2, p. 107-113, May 2002.

23 LAW, C. W.; TONG, K. Y.; LI, J. H.; LI, K.; POON, M. C. Effect of oxygen content and thickness of sputtered RuO_x electrodes on the ferroelectric and fatigue properties of sol-gel PZT thin films. **Thin Solid Films**, v. 354, n. 1/2, p. 162-168, Oct. 1999.

24 MOON, W. S.; WOO, S. I.; BIN PARK, S. Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition. **Thin Solid Films**, v. 359, n. 1, p. 77-81, Jan. 2000.

25 TUTTLE, B. A.; SCHWARTZ, R. W. Solution deposition of ferroelectric thin films. **Materials Research Society Bulletin**, v. 21, n. 6, p. 49-54, June 1996.

26 DEY, S. K.; ALLURI, P. V. PE-MOCVD of dielectric thin films: challenges and opportunities. **Materials Research Society Bulletin**, v. 21, n. 6, p. 44-48, June 1996.

27 MIYAZAKI, H.; GOTO, T.; MIWA, Y.; OHNO, T.; SUZUKI, H.; OTA, T.; TAKAHASHI, M. Preparation and evaluation of LaNiO_3 thin film electrode with chemical solution deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1005-1008, June 2004.

28 LIN, Y.; ZHAO, B. R.; PENG, H. B.; HAO, Z.; XU, B.; ZHAO, Z. X.; CHEN, J. S. Asymmetry in the hysteresis loop of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structures. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 8, p. 4467-4472, Oct. 1999.

29 SASAKI, K.; ZHANG, W. X.; HATA, T. Origin of oxygen in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films prepared by metal-oxide combined target. **Vacuum**, v. 51, n. 4, p. 661-664, Dec. 1998.

30 AUCIELLO, O.; KINGON, A. I.; KRUPANIDHI, S. B. Sputter synthesis of ferroelectric films and heterostructures. **Materials Research Society Bulletin**, v. 21, n. 6, p. 25-30, June 1996.

31 YANG, C. C.; CHEN, M. S.; HONG, T. J.; WU, C. M.; WU, J. M.; WU, T. B. Preparation of (100)-oriented metallic LaNiO_3 thin-films on Si substrates by radio-frequency magnetron sputtering for the growth of textured $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 20, p. 2643-2645, May 1995.

32 TSUCHIYA, K.; KITAGAWA, T.; NAKAMACHI, E. Development of rf magnetron sputtering method to fabricate PZT thin film actuator. **Precision Engineering-Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology**, v. 27, n. 3, p. 258-264, July 2003.

33 CHO, S. M.; JEON, D. Y. Effect of annealing conditions on the leakage current characteristics of ferroelectric PZT thin films grown by sol-gel process. **Thin Solid Films**, v. 338, n. 1/2, p. 149-154, Jan. 1999.

34 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US n. 3.330.697, 1967.

35 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.

36 OLIVEIRA, C. N.; IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F. Titulação complexométrica de zinco, cobre e cobalto. **Eclética Química**, v. 10, p. 7-10, 1985.

37 GOLDSTEIN, A.; KRAVCHIK, M. Sintering of PZT powders in MW furnace at 2.45 GHz. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 6/7, p. 989-992, June 1999.

38 VASCONCELOS, N. S. L. S.; VASCONCELOS, J. S.; BOUQUET, V.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; PONTES, F. M.; GUILLOUX-VIRY, M.; PERRIN, A.; BERNARDI, M. I.; VARELA, J. A. Epitaxial growth of LiNbO_3 thin films in a microwave oven. **Thin Solid Films**, v. 436, n. 2, p. 213-219, July 2003.

39 KWOK, C. K.; DESU, S. B.; VIJAY, D. P. Modified sol-gel process for preparation of lead-zirconate-titanate thin-films. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 16, n. 5/6, p. 143-156, 1993.

40 KWOK, C. K.; DESU, S. B. Pyrochlore to perovskite phase-transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin-films. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 12, p. 1430-1432, Mar. 1992.

41 CARIM, A. H.; TUTTLE, B. A.; DOUGHTY, D. H.; MARTINEZ, S. L. Microstructure of solution-processed lead zirconate titanate (PZT) thin-films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 6, p. 1455-1458, June 1991.

42 JANG, J. H.; YOON, K. H.; OH, K. Y. Electrical fatigue of ferroelectric $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ and antiferroelectric PbZrO_3 thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 3, p. 393-402, Feb. 2000.

43 SCOTT, J. F. Three fundamental problems in ferroelectricity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 10, p. 1439-1443, Oct. 1996.

44 KIM, C. J.; YOON, D. S.; LEE, J. S.; CHOI, C. G.; LEE, W. J.; NO, K. Electrical characteristics of (100), (111), and randomly aligned lead-zirconate-titanate thin-films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 11, p. 7478-7482, Dec. 1994.

45 GONG, W.; LI, J. F.; CHU, X. C.; GUI, Z. L.; LI, L. T. Combined effect of preferential orientation and Zr/Ti atomic ratio on electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 1, p. 590-595, July 2004.

46 LEE, J. J.; THIO, C. L.; DESU, S. B. Retention and imprint properties of ferroelectric thin-films. **Physica Status Solidi A-Applied Research**, v. 151, n. 1, p. 171-182, Sept. 1995.

47 LEE, J. J.; THIO, C. L.; DESU, S. B. Electrode contacts on ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ and $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin-films and their influence on fatigue properties. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 8, p. 5073-5078, Oct. 1995.

48 GRISWOLD, E. M.; SAYER, M.; AMM, D. T.; CALDER, I. D. The influence of niobium-doping on lead zirconate titanate ferroelectric thin-films. **Canadian Journal of Physics**, v. 69, n. 3/4, p. 260-264, Mar. 1991.

49 CHO, C. R. Heteroepitaxial growth and switching behaviors of PZT(53/47) films on LaNiO_3 -deposited LaAlO_3 and SrTiO_3 substrates. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 64, n. 2, p. 113-117, Sept. 1999.

50 LEE, W. S.; AHN, K. C.; YOON, S. G.; SHIN, H. J.; KIM, Y. S.; NO, K. S. Ferroelectric properties of ultra-thin epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films grown on $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ substrates. **Integrated Ferroelectrics**, v. 73, p. 125-132, 2005.

51 ESCOTE, M. T.; PONTES, F. M.; MAMBRINI, G. P.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Improvement of the ferroelectric properties of ABO_3 (A= Pb, Ca, Ba; B=Ti, Zr) films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2341-2345, Dec. 2005.

52 BAO, D. H.; WAKIYA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N.; YAO, X. Improved electrical properties of (Pb,La)TiO₃ thin films using compositionally and structurally compatible LaNiO₃ thin films as bottom electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 21, p. 3286-3288, May 2001.

53 TAGANTSEV, A. K.; LANDIVAR, M.; COLLA, E.; SETTER, N. Identification of passive layer in ferroelectric thin-films from their switching parameters. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 4, p. 2623-2630, Aug. 1995.

54 BRATKOVSKY, A. M.; LEVANYUK, A. P. Very large dielectric response of thin ferroelectric films with the dead layers, **Physical Review B**, v. 63, n. 13, Art. n. 132103, Apr. 2001.

55 ZHOU, C.; NEWNS, D. M. Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 6, p. 3081-3088, Sept. 1997.

56 ZHOU, C.; NEWNS, D. M. Is there an intrinsic dead layer effect at ferroelectric surfaces? **Superlattices and Microstructures**, v. 23, n. 3/4, p. 539-545, 1998.

8 – SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DA PESQUISA

- Análise por microscopia de transmissão eletrônica analítica da interface entre os filmes de PZT e os eletrodos de LNO para determinar a natureza da camada passiva formada.
- Uso de substratos monocristalinos como SrTiO₃ e LaAlO₃ para promover a texturização dos eletrodos de LNO.
- Uso de técnicas físicas para deposição dos eletrodos de LNO, por exemplo “RF Magnetron Sputtering” para obtenção de filmes texturizados e com baixa resistividade elétrica e métodos químicos para deposição dos filmes de LNO.