

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE
MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

REGINA APARECIDA CAPELI

CRESCIMENTO EPITAXIAL E CARACTERIZAÇÃO DE
FILMES FINOS: ÓXIDOS CONDUTORES E
FERROELÉTRICOS PREPARADOS POR DEPOSIÇÃO DE
SOLUÇÃO QUÍMICA

BAURU

2016

REGINA APARECIDA CAPELI

CRESCIMENTO EPITAXIAL E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS: ÓXIDOS
CONDUTORES E FERROELÉTRICOS PREPARADOS POR DEPOSIÇÃO DE
SOLUÇÃO QUÍMICA

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em Ciência e tecnologia de materiais, sob orientação do Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes.

BAURU

2016

Capeli, Regina Aparecida.

Crescimento epitaxial e caracterização de filmes finos: óxidos condutores e ferroelétricos preparados por deposição de solução química / Regina Aparecida Capeli, 2016

127 f.: il.

Orientador: Fenelon Martinho Lima Pontes

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Filmes Finos. 2. Perovisquita. 3.Ferroelétricos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

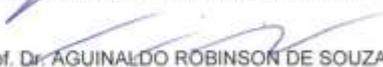


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de REGINA APARECIDA CAPELI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.**

Aos 04 dias do mês de março do ano de 2016, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de REGINA APARECIDA CAPELI, intitulada **Crescimento epitaxial e caracterização de filmes finos: óxidos condutores e ferroelétricos preparados por deposição de solução química**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES
Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA
Prof. Dr. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, por me iluminar e abençoar minha trajetória.

À **Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”** (UNESP – Bauru) por ter possibilitado a minha inclusão como aluna do Programa de Pós-Graduação e Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Ao **Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes** por abrir as portas do seu laboratório e me integrar ao seu grupo de pesquisa, pelos anos de orientação, principalmente pela compreensão, apoio, amizade, sem os quais esse trabalho não teria sido concluído.

Ao **Prof. Dr. Elson Longo da Silva**, pelo uso dos laboratórios/equipamentos do LIEC – UFSCar.

Ao **Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani**, do departamento de Física da UFSCar, pela disponibilidade e uso do Micro-Raman.

Ao **Prof. Dr. Adenilson José Chiquito**, do departamento de Física da UFSCar, pela disponibilidade e uso dos equipamentos para deposição de eletrodos.

Ao **Prof. Dr. Edson Leite**, pela disponibilidade e uso dos equipamentos do Laboratório de Nanocaracterização da UFSCar.

Ao técnico **Rorivaldo** (técnico do microscópio eletrônico de varredura) pelas imagens de microscopia.

Aos meus **pais**, Antônio e Marina, aos meus avós, ao meu **noivo** e minha **irmã** que sempre me ensinaram o melhor da vida, apoiaram as minhas decisões, a enfrentar os obstáculos, por acreditarem em mim desde o início dessa jornada.

A todos os meus **amigos** pelo apoio, incentivo, compreensão, companheirismo e animação.

A **FAPESP**, pelo financiamento deste projeto. Processo FAPESP nº 2013/26488-0, Processo FAPESP-CDMF nº 2013/07296-2.

CAPELI, R. A. de. Crescimento epitaxial e caracterização de filmes finos: óxidos condutores e ferroelétricos preparados por deposição de solução química. 2016. 127f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

RESUMO

Neste trabalho as soluções de citratos polimerizados com alto grau de homogeneidade química de compostos de estrutura perovisquita dos sistemas $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24) e LaNiO_3 (LNO) foram aplicadas para preparar filmes finos texturizados/epitaxiais. Foi feito o crescimento de filmes finos PCT24 sobre LNO depositados sobre substratos monocristalinos tais como LaAlO_3 (100), LaAlO_3 (001) e LaAlO_3 (111) para verificação da texturização e sua orientação preferencial. A dependência das propriedades dielétricas/ferroelétricas e das propriedades de transporte eletrônico com relação a texturização foram avaliadas para a formação dos dispositivos eletrônicos para os filmes finos PCT24 e LNO, respectivamente. Também foi realizado o estudo comparativo das propriedades elétricas dos filmes finos com eletrodo de base de LNO e de platina. Os efeitos da disposição e orientação dos domínios ferroelétricos bem como da texturização, nas propriedades elétricas de filmes ferroelétricos foram avaliados e correlacionados com as características cristalográficas, microestruturais e estequiométricas (composição química) dos materiais. Portanto, a possibilidade de obtenção de cerâmicas ferroelétricas deste material abre uma nova frente de pesquisas e perspectivas com relação ao emprego do mesmo em diversos tipos de dispositivos eletrônicos.

Palavras Chaves: Filmes Finos, Perovisquita, Ferroelétricos.

ABSTRACT

In this paper the citrates polymerized solutions with high chemical homogeneity of compounds of Perovskite structure composite systems $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24) e LaNiO_3 (LNO) were applied to prepare thin films textured/epitaxial. It was made the growth of PCT24 on LNO thin films deposited on single crystal substrates such as on LaAlO_3 (100), LaAlO_3 (001) and LaAlO_3 (111) for verification of texturing and its preferred orientation. The dependence of the dielectric/ferroelectric and electronic transport properties with respect to texturing properties were evaluated for the formation of electronic devices for thin films PCT24 and LNO, respectively. It was also performed a comparative study of electrical properties of thin films with LNO base electrode and platinum. The effects of the arrangement and orientation of the ferroelectric domains as well as texturing, the electrical properties of ferroelectric films were evaluated and correlated with the crystallographic characteristics, microstructure and stoichiometric (chemical composition) of materials. Therefore, the possibility of obtaining ferroelectric this material opens a new front of research and perspectives with respect to the same job in different types of electronic devices.

Key-words: Thin Films, Perovskite, Ferroelectrics.

Lista de símbolos e abreviaturas

Å: Angstrom

α : Coeficiente de absorção

ϑ : Frequência do fóton

θ : Ângulo téta

λ : Comprimento de onda

π : Número de Pi

ρ : Resistividade

\vec{E} : Campo elétrico

\vec{B} : Campo magnético

μC : Microcoulomb

μm : Micrometro

A: Área do eletrodo

AC: Alternating current (corrente alternada)

ALD: Atomic layer deposition (deposição de camada atômica)

Au: Ouro

BLT: Titanato de bismuto e lantânio

BST: Titanato de bário e estrôncio

BT: Titanato de bário

c/a: Relação dos parâmetros de rede c e a

C: Capacitância

Ca: Cálcio

CaTiO_3 : Titanato de cálcio

cm: Centímetro

cP: Centipoise

CSD: Chemical solution deposition (deposição de solução química)

CVD: Chemical vapor deposition (deposição de vapor químico)

DRAM: Dynamic random-access memory (Memória dinâmica de acesso aleatório)

E_c : Campo coercivo

E_g : Band gap

E_{gap} : Band gap

eV: Elétron-volt

FEG: Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo

FeRAM: Ferro-magnetic random-Access memory (Memória ferro-magnética de acesso aleatório)

FT-IV: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GaAs: Arseneto de Gálio

h : Constante de Planck

Hz: Hertz

k : Constante dielétrica

K: Temperatura em Kelvin

kHz: Quilohertz

kV: Quilovolts

kV: Quilovolts

La: Lantânio

La_2O_3 : Óxido de lantânio

$LaAlO_3$: Aluminato de lantânio

LaB_6 : Hexaboreto de Lantânio

$LaNi_2O_4$: Óxido de lantânio e níquel

$LaNiO_3$: Niquelato de lantânio

LAO: Aluminato de lantânio

LNO: Niquelato de lantânio

LSAT: Óxido de lantânio, estrôncio, alumínio e tântalo

MBE: Molecular beam epitaxy (epitaxia por feixe molecular)

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

MFA: Microscopia de força atômica

MHz: Megahertz

min.: Minutos

mm: Milímetro

MOCVD: Metal-organic chemical vapor deposition (deposição de vapor químico metalorgânico)

mW: Miliwatts

n: Índice de refração

Ni: Níquel

NiO: Óxido de níquel

NIR: Infravermelho próximo

nm: Nanometro

O₂: Gás oxigênio

Pb: Chumbo

Pb_{0,76}Ca_{0,24}TiO₃: Titanato de chumbo e cálcio com 76% de chumbo e 24% de cálcio

PbCaTiO₃: Titanato de cálcio de chumbo

PbTiO₃: Titanato de chumbo

PCST: Titanato de chumbo, cálcio e estrôncio

PCT: Titanato de cálcio de chumbo

PCT24: Titanato de chumbo e cálcio com 76% de chumbo e 24% de cálcio

pF: Picofarad

PLD: Pulsed laser deposition (deposição por laser pulsado)

P_r: Polarização remanescente

PST: Titanato de chumbo e estrôncio

Pt: Platina

PT: Titanato de chumbo

PZT: Titanato de chumbo e zinco

R: Resistência

rpm: Rotação por minuto

Si: Silício

SiO₂: Dióxido de silício

SM: Sputtering method (Método Sputtering)

SPM: Scanning probe microscopy (microscópio de varredura por sonda)

STO: Titanato de estrôncio

T: Temperatura

T_c: Temperatura de Curie

Ti: Titânio

u.a.: Unidade arbitrária

UV: Ultravioleta

UV-Vis-NIR: Espectroscopia ultravioleta – visível-infravermelho próximo

V: Voltagem

V: Volts

VE: Thermal evaporation (evaporação sob vácuo)

ZnO: Óxido de zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de polarização para um ferroelétrico apresentando dois estados estáveis o qual é o princípio de funcionamento da memória semicondutora ferroelétrica.	5
Figura 2: Ilustração do (a) equipamento spin-coating e (b) Método de deposição da resina sobre o substrato utilizando o spin-coating.....	10
Figura 3: Escala para o parâmetro de rede no plano de algumas perovisquitas ferroelétricas de interesse atual (acima da linha) e alguns parâmetros de rede de substratos (abaixo da linha).	11
Figura 4: Esquema de um filme ferroelétrico biaxialmente tensionado para haver correspondência entre filme e substrato.	12
Figura 5: Uma demonstração pictórica de epitaxia.	13
Figura 6: Ilustração esquemática dos diferentes tipos de crescimento dos filmes finos.....	14
Figura 7: Estrutura perovisquita ABO_3	16
Figura 8: Ilustração da difração de raios X por um cristal.	20
Figura 9: Representação da oscilação eletromagnética. O campo elétrico é perpendicular ao campo magnético.	22
Figura 10: Ilustração do mecanismo de FT-IV.....	22
Figura 11: Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda mecânica.....	24
Figura 12: Comportamento qualitativo da dependência do potencial da força interatômica com a distância entre a ponta de prova e a superfície da amostra.....	25
Figura 13: Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.	26
Figura 14: Ilustração do comprimento de onda na região do visível.	27
Figura 15: Representação esquemática da obtenção de materiais pelo método de polimerização de complexos.	29
Figura 16: Fluxograma do método para a obtenção de materiais nanoestruturados.....	32
Figura 17: Fluxograma do método de preparo dos filmes finos.....	33
Figura 18: Ilustração dos Filmes Finos sobre diferentes substratos.....	34
Figura 19: Ilustração do filme fino com caracterização metal-ferroelétrico-metal (MFM) depositado sobre eletrodo de platina.....	36
Figura 20: Ilustração do filme fino com caracterização metal-ferroelétrico-metal (MFM) depositado sobre eletrodo de LAO.	36
Figura 21: Esquema de blocos para a caracterização elétrica dos filmes finos.	37
Figura 22: Esquema do suporte para as amostras (filmes finos) utilizado para a aquisição das medidas elétricas.....	37

Figura 23: (a) Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas e (b) Imagem real da amostra com os terminais 1,2,3 e 4 utilizados para as medidas de quatro pontas.	38
Figura 24: Difratoograma de raios X dos pós do sistema PCT24 nas temperaturas de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.....	40
Figura 25: Difratoograma de raios X de pós do sistema PCT24 em diferentes temperaturas (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C e (d) 750°C.....	41
Figura 26: Espectro de micro-Raman do pó do sistema PCT24 na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂ . Detalhe: * é referente à linha plasma do laser.....	42
Figura 27: Difratoograma de raios X do pó do sistema PCT24 tratados por 4 horas na temperatura de 700°C.....	44
Figura 28: Difratoograma de raios X dos filmes finos sobre substrato de platina (Pt/Ti/SiO ₂ /Si) do sistema PCT24 em diferentes temperaturas. (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.....	46
Figura 29: Difratoograma de raios-X do filme fino sobre substrato de SiO ₂ do sistema PCT24.....	47
Figura 30: Espectro de micro-Raman dos filmes finos depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si do sistema PCT24 sob atmosfera de O ₂ nas temperatura de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.....	48
Figura 31: Espectro de micro-Raman dos filmes finos sobre substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si do sistema PCT24 na temperatura de 400°C sob atmosfera de O ₂	49
Figura 32: Espectro de micro-Raman do filme fino de PCT24 sobre SiO ₂ na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂ . Detalhe: * é referente à linha plasma do laser.	51
Figura 33: Espectro de FT-IV para os filmes finos depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si do sistema PCT24 sob atmosfera de O ₂ nas temperatura de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.	52
Figura 34: Ilustração de uma estrutura de uma perovisquita ideal com destaque para os octaedros em torno do íon A.	53
Figura 35: Imagem da microestrutura superficial dos filmes finos do sistema PCT24 depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados sob temperaturas de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.....	54
Figura 36: Imagens das microestruturas superficiais dos filmes finos de PCT24 depositados sobre substrato de SiO ₂ tratado sob atmosfera de O ₂ na temperatura de 700°C. Com ampliação de (a) 5 µm e (b) 2 µm.....	55
Figura 37: Seção transversal do filme fino de PCT24 depositado sobre substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si sob temperatura de 700°C, obtida por FEG.	56
Figura 38: Imagens (5µmx5µm) por microscopia de força atômica para os filmes finos de PCT24 depositados sobre diferentes substratos. (a) LAO (001), (b) LAO(100), (c) LAO(111) e (d) SiO ₂ . O inset mostra o detalhe dos grãos, imagem 1µmx1µm.	58

Figura 39: Seção transversal do filme fino de PCT24 depositado sobre substrato de LAO (111) sob temperatura de 700°C, obtida por FEG.....	59
Figura 40: Difratoograma de raios X do filme fino do sistema LNO depositado sobre substrato de silício (111) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂	61
Figura 41: Difratoograma de raios X do filme fino do sistema LNO depositado sobre substrato de LAO(111) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂	62
Figura 42: Difratoograma de raios X do filme fino do sistema LNO depositado sobre substrato de LAO (001) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂	62
Figura 43: Difratoograma de raios X do filme fino do sistema LNO depositado sobre substrato de LAO (100) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂ . Inset: Deconvolução dos picos (100) do filme e substrato.	63
Figura 44: Espectro de micro-Raman do filme fino do sistema LNO sobre substrato de Si(111) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂	64
Figura 45: Espectro de micro-raman do filme fino do sistema LNO sobre substrato de LAO(111) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂	65
Figura 46: Espectro de micro-raman do filme fino do sistema LNO sobre substrato de LAO (100) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂	65
Figura 47: Espectro de micro-raman do filme fino do sistema LNO sobre substrato de LAO(001) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O ₂	66
Figura 48: Imagens (5µm x 5µm) por microscopia de força atômica para os filmes finos de LNO depositados sobre diferentes substratos e orientações. (a) LAO (001), (b) LAO(100), (c) LAO(111) e (d) Si(111). O inset mostra o detalhe dos grãos, imagem 1µm x 1µm.	68
Figura 49: Diagrama esquemático de cristalitos em; (a) filme policristalino com orientação aleatória, (b) filme texturizado com pequena orientação preferencial, (c) filme epitaxial com forte orientação preferencial.	69
Figura 50: Difratoograma de raios X do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/Si(111).	70
Figura 51: Difratoograma de raios x do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LAO(111). * são picos de menor intensidade do PCT24.	71
Figura 52: Difratoograma de raios x do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LAO(001).	71
Figura 53: Difratoograma de raios x do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LAO(100).	72
Figura 54: Espectro de micro-Raman do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/Si(111) tratados sob atmosfera de O ₂ à temperatura de calcinação de 700°C.	73
Figura 55: Espectro de micro-raman do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LNO(111) tratados sob atmosfera de O ₂ à temperatura de calcinação de 700°C.	74

Figura 56: Espectro de micro-Raman do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LNO(001) tratados sob atmosfera de O ₂ à temperatura de calcinação de 700°C.	74
Figura 57: Espectro de micro-raman do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LNO(100) tratados sob atmosfera de O ₂ à temperatura de calcinação de 700°C.	75
Figura 58: Imagens (5µm x 5µm) das microestruturas superficiais para os filmes finos de PCT24 depositados na configuração de multicamadas. (a) PCT24/LNO/LAO(100), (b) PCT24/LNO/LAO(001), (c) PCT24/LNO/LAO(111) e (d) PCT24/LNO/Si(111). O inset mostra o detalhe dos grãos, imagem 1µm x 1µm.	77
Figura 59: Seção transversal obtida, por FEG, para os filmes finos com configuração de multicamadas depositados sobre diferentes substratos.	78
Figura 60: Capacitância em função da frequência dos filmes do sistema PCT24 depositados sobre os substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si tratados sob temperaturas de (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.	80
Figura 61: Constante Dielétrica com a frequência dos filmes do sistema PCT24 depositados sobre os substratos de platina tratados sob temperaturas de (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.	81
Figura 62: Capacitância versus voltagem aplicada (curvas C-V) para os filmes do sistema PCT24 tratados sob temperatura de (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.	82
Figura 63: Ilustração dos domínios ferroelétricos: (A) representa um conjunto de domínios com orientação aleatória no seu estado natural; (B) orientação dos domínios em uma dada direção devido a aplicação de um campo elétrico externo; e (C) os domínios com a remoção do campo elétrico externo.	83
Figura 64: Estrutura de domínios em um cristal na fase não simétrica.	84
Figura 65: Curvas de histerese para os filmes finos dos sistemas PCT24 tratados sob diferentes temperaturas com voltagem aplicada de -8/+8 Volts.	85
Figura 66: Representação hipotética de (a) um cristal centrossimétrico e (b) outro com centro assimétrico.	86
Figura 67: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal.	86
Figura 68: Densidade de corrente de fuga versus campo elétrico aplicado para os filmes finos PCT24 tratados sob diferentes temperaturas (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C e (d) Comparativo de todos.	88
Figura 69: Dependência da capacitância em função da temperatura para os filmes finos PCT24 tratados sob diferentes temperaturas (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.	90
Figura 70: Resistividade em função da temperatura, ρ(T), para os filmes finos de LaNiO ₃ depositados sobre diferentes substratos e orientações.	91
Figura 71: Capacitância com a frequência dos filmes dos sistemas PCT24/LNO depositados sobre os substratos de LAO (a) 100, (b) 111, (c) 001 e (d) Silício.	94

Figura 72: Capacitância versus voltagem aplicada (curvas C-V) para os filmes do sistema PCT24/LNO depositados sobre substratos de (a) LAO (100), (b) LAO (001), (c) LAO (111) e (d) Silício.	95
Figura 73: Curvas de histerese com voltagem aplicada de -10/+10 Volts para os filmes do sistema PCT24/LNO depositados sobre substratos de (a) LAO (100), (b) LAO (001), (c) LAO (111) e (d) Silício.	96
Figura 74: Dependência da capacitância em função da temperatura para os filmes do sistema PCT24/LNO depositados sobre substratos de (a) LAO (100), (b) LAO (001), (c) LAO (111) e (d) Silício.	97
Figura 75: Curvas de transmitância para os filmes finos do sistema PCT24.	98
Figura 76: Curva do cálculo de band gap direto para o filme fino PCT24 sobre substrato de SiO ₂	99
Figura 77: Curva do cálculo de band gap direto para o filme fino de multicamada PCT sobre substrato de LAO (100).	99
Figura 78: Curva do cálculo de band gap direto para o filme fino de multicamada PCT sobre substrato de LAO (001).	100
Figura 79: Curva do cálculo de band gap direto para o filme fino de multicamada PCT sobre substrato de LAO (111).	100
Figura 80: Ilustração dos Filmes Finos sobre diferentes substratos.	101
Figura 81: Imagens dos filmes finos localizados sobre sua identificação.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de cinco principais métodos de síntese de filmes ferroelétricos ultrafinos.	8
Tabela 2: Reagentes para a síntese das resinas precursoras.	30
Tabela 3: Modos Raman para pó do sistema PCT24.	43
Tabela 4: Parâmetro de rede para o sistema LaNiO_3	45
Tabela 5: Modos Raman para os filmes finos PCT24.	48
Tabela 6: Modos Raman para pó e filme fino do sistema PCT24.	50
Tabela 7: Modos Raman para filme fino de PCT24 sobre SiO_2	51
Tabela 8: Espessuras dos filmes finos policristalinos de PCT24 tratados sob diferentes temperaturas.	56
Tabela 9: Espessuras dos filmes finos transparentes.	59
Tabela 10: Parâmetros de rede dos filmes finos de LNO sobre vários substratos. ...	63
Tabela 11: Modos Raman para os filmes finos de LNO sobre diferentes substratos.	66
Tabela 12: Dados sobre a microestrutura superficial dos filmes de LNO sobre diferentes substratos obtidos por MFA.	68
Tabela 13: Parâmetros de rede dos filmes finos com configuração de multicamadas.	72
Tabela 14: Modos Raman para os filmes finos com configuração de multicamadas.	75
Tabela 15: Dados sobre a microestrutura superficial dos filmes finos com configuração de multicamadas depositados sobre diferentes substratos obtidos por MFA.	77
Tabela 16: Espessuras dos filmes com configuração de multicamadas	79
Tabela 17: Valores de resistividade elétrica para os filmes finos de LNO à 300K.	92
Tabela 18: Valor da resistividade reportada da literatura para filmes finos de LNO depositados por diferentes métodos. Valores obtidos à 300K.	93
Tabela 19: Dados de band gap obtidos pelo método Tauc.	100

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO: Aspectos Gerais	3
1.1 FILMES FINOS	3
1.1.1 FILMES FINOS FERROELÉTRICOS.....	4
1.1.2 MEMÓRIAS FERROELÉTRICAS	5
1.2 TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS	7
1.3 MÉTODOS QUÍMICOS DE DEPOSIÇÃO	9
1.4 SUBSTRATOS	10
1.5 FILMES FINOS ORIENTADOS	12
1.5.1 EPITAXIA.....	12
1.5.2 MODOS DE CRESCIMENTO DO FILME FINO.....	13
1.6 ESTRUTURA PEROVISQUITA.....	15
1.7 O COMPOSTO PbCaTiO_3 (PCT)	17
1.8 ELETRODOS DE BASE.....	17
1.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	19
1.9.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	19
1.9.2 ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN	21
1.9.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IV).....	21
1.9.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA).....	23
1.9.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO (FEG)	25
1.10 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES FINOS TRANSPARENTES	27
1.10.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA - VISÍVEL - INFRAVERMELHO PRÓXIMO (UV-VÍS-NIR)	27
2. MOTIVAÇÃO:.....	28
2.2 OBJETIVOS:	28
3. METODOLOGIA:.....	29
3.1 SÍNTESE QUÍMICA DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS	29
3.2 PREPARO DOS FILMES FINOS	32
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
3.3.1 Difração de Raio-X.....	34
3.3.2 Caracterização Estrutural pela Técnica de Espectroscopia Micro-Raman.....	34
3.3.3 Caracterização Estrutural pela Técnica Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IV).....	34
3.3.4 Caracterização Microestrutural por Microscopia de Força Atômica (MFA)	35

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG).....	35
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES FINOS	35
3.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES FINOS TRANSPARENTES	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:.....	40
4.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DO PÓ de $Pb_{0,76}Ca_{0,24}TiO_3$ (PCT24)	40
4.1.1 Difractometria de raios X (DRX).....	40
4.1.2 Espectroscopia Micro-Raman.....	42
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PÓ DE $LaNiO_3$ (LNO)	43
4.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	43
4.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS DE $Pb_{0,76}Ca_{0,24}TiO_3$ (PCT24).....	45
4.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	45
4.3.2 Espectroscopia Micro-Raman.....	47
4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IV).....	52
4.3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA)	54
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG).....	56
4.4 CARACTERIZAÇÕES MICROESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS TRANSPARENTES.....	57
4.4.1 Microscopia de Força Atômica (MFA)	57
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG).....	59
4.5 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS DE $LaNiO_3$ (LNO).....	60
4.5.1 Difractometria de raios X (DRX).....	60
4.5.2 Espectroscopia Micro-Raman.....	64
4.5.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)	67
4.6 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS COM CONFIGURAÇÃO DE MULTICAMADAS.....	69
4.6.1 Difractometria de raios X (DRX).....	69
4.6.2 Espectroscopia Micro-Raman.....	73
4.6.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)	76
4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG).....	78
4.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES FINOS	79
4.7.1 Caracterizações elétricas: filmes finos PCT24 policristalinos.....	79
4.7.2 Caracterizações elétricas: filmes finos LNO.....	90
4.7.3 Caracterizações elétricas: filmes finos PCT24 texturizados	94
4.8 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES FINOS: REGIAO UV-VIS-NIR	98
5. CONCLUSÃO:.....	103
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	105

1. INTRODUÇÃO: Aspectos Gerais

Devido aos rápidos avanços da microeletrônica e optoeletrônica integradas, dispositivos, com funcionalidade personalizada, são extremamente necessários, o que impulsiona a fabricação de heteroestruturas ferroelétricas integradas às modernas tecnologias^{1,2}.

A capacidade de memorização é uma propriedade singular que caracteriza esta classe de materiais. A memória não volátil tem o potencial vantajoso a acesso de alta velocidade, alta densidade, resistente a radiação e baixa tensão operacional. São instigantes as possibilidades de utilização deste tipo de material, tais como: memórias não voláteis de computadores, capacitores de filmes finos, detectores piroelétricos, sensores piezoelétricos, transdutores sonares entre outras^{1,2}.

Um dos avanços na aplicação prática de filmes finos ferroelétricos foi a melhoria na sua produção tecnológica, particularmente nos dispositivos de memória^{1,2}. Uma porcentagem considerável do mercado de dispositivos de hoje é coberto por dispositivos de memória de semicondutores. Há uma crescente necessidade de gerar dispositivos de memória de baixo custo e rápidos que se caracterizam pela densidade alta e maior tempo de retenção de dados. Esses dispositivos recém-chegados devem exceder a velocidade existente e as limitações de custo de tecnologias estabelecidas hoje³.

Estudar os materiais ferroelétricos é de grande importância para o desenvolvimento da ciência e da tecnologia quando a miniaturização se faz importante; filmes finos tem apresentado geometrias vantajosas se aplicados na forma de memórias ferroelétricas de acesso aleatório.

1.1 FILMES FINOS

Os filmes finos são definidos como camadas de material, com espessura abaixo de 1 μ m, suportadas por um substrato. A possibilidade de fabricação de filmes finos alavancou a indústria eletrônica com aplicação na microeletrônica, mas também em outros setores, como nas telecomunicações, nos revestimentos protetores e ópticos, entre outros. Dentro da microeletrônica, destacam-se filmes

finos na forma de semicondutores que são materiais cuja condutividade está entre a dos metais e a dos isolantes. Tem-se como exemplo os semicondutores silício ou germânio ou compostos como arseneto de gálio ou seleneto de cádmio⁴.

1.1.1 FILMES FINOS FERROELÉTRICOS

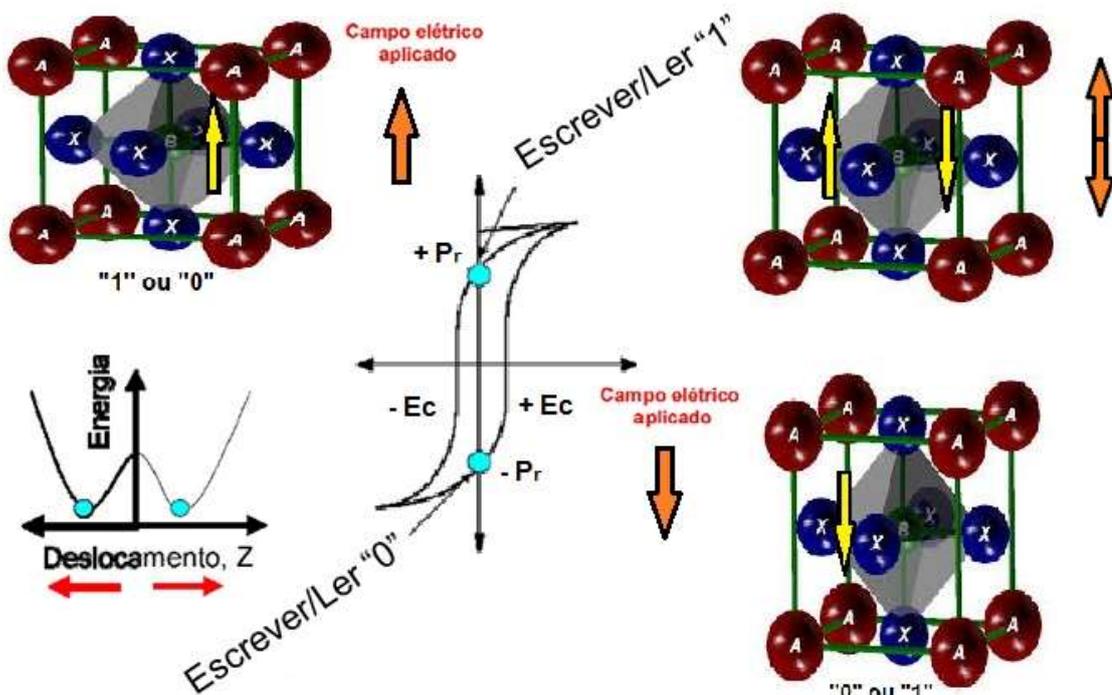
De forma mais generalizada os materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Essa polarização ocorre pela assimetria de cargas devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina. Isto é observado nestes materiais, em certos intervalos de temperatura, que pode ser modificado pela ação de um campo elétrico externo. O estado ferroelétrico é observado somente abaixo da denominada temperatura de Curie (T_C), acima desta temperatura o material possui um centro de simetria e passa a apresentar um estado paraelétrico. Os ferroelétricos são materiais dielétricos que exibem efeitos piezoelétricos, no entanto, nem todo material piezoelétrico é um ferroelétrico como é o caso do cristal de quartzo. A piezoeletricidade diz respeito ao material que responde com uma carga elétrica proporcional a tensão mecânica ao qual foi submetido⁵. O efeito piroelétrico é observado quando a polarização espontânea muda com a temperatura⁶. Os dielétricos ordinários não possuem portadores de carga capazes de se deslocarem sob a ação de um campo elétrico externo. Portanto, estes dielétricos são isolantes elétricos e só permitem a passagem de carga elétrica sobre a forma de descarga quando superada sua rigidez dielétrica. A constante dielétrica é um importante parâmetro associado aos dielétricos, que depende da natureza e capacidade do material armazenar energia em um campo elétrico. Os ferroelétricos geralmente apresentam elevados valores de permissividade, além da vantagem de uma grande rigidez dielétrica, se comparados aos dielétricos ordinários⁵.

Os filmes finos ferroelétricos são de grande interesse de pesquisa devido às suas propriedades dielétricas, piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas superiores, com potenciais aplicações em dispositivos microeletrônicos e eletro-ópticos⁷. A presença dos estados polarizados "up" e "down" permite o uso eficiente em memórias como bits "1" e "0"⁸.

1.1.2 MEMÓRIAS FERROELÉTRICAS

As propriedades dielétricas destes materiais são interessantes para o desenvolvimento de células de memória capacitivas e não-voláteis, como a memória dinâmica de acesso aleatório (DRAM - Dynamic random-access memory) e a memória ferro-magnética de acesso aleatório (FeRAM - Ferro-magnetic Random-Access Memory)⁹. Há dois tipos de arquitetura para uma célula de memória que pode operar como DRAM e FeRAM. A utilização de memórias ferroelétricas baseia-se na polarização remanescente da estrutura cristalina do cristal ferroelétrico para campo elétrico nulo com a capacidade de reverter os domínios ferroelétricos na direção da polarização do campo aplicado. Em um campo nulo, existem dois estados de polarização, $+P_r$ ou $-P_r$, que viabiliza um dispositivo de estado binário na forma de um capacitor ferroelétrico e que pode ser revertido eletricamente. Sendo assim estes dois estados estáveis são o princípio de funcionamento da memória FeRAM¹⁰. A Figura 1 ilustra os estados de polarização de um material ferroelétrico candidato a memória semicondutora ferroelétrica.

Figura 1: Mecanismo de polarização para um ferroelétrico apresentando dois estados estáveis o qual é o princípio de funcionamento da memória semicondutora ferroelétrica.



Fonte: Próprio autor.

Quaisquer destes dois estados podem ser codificados como os binários 1 ou 0 na memória de um semiconductor ferroelétrico. Uma vez que a polarização deve ser revertida para ler ou escrever os dados na cela de memória, alguns problemas podem surgir, como, por exemplo, a fadiga, a qual pode tornar-se um grande obstáculo para a utilização prática de filmes finos ferroelétricos. Outra propriedade muito importante para o desempenho de filmes ferroelétricos em memórias é a retenção (habilidade de um elemento de memória manter um dado estado de “1” ou “0”)¹⁰.

O advento das tecnologias portáteis cada vez mais sofisticadas exige memórias não-voláteis confiáveis de alto desempenho. As memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FeRAMs), por exemplo, estão sendo desenvolvidas como uma alternativa para memórias *Flash* atuais.

Devido a esta demanda é necessária a fabricação de novos capacitores de filme finos ferroelétricos com propriedades ideais de polarização remanescente alta (P_r), campos coercivos baixos (E_c), bem como reversão de fadiga e perda dielétrica mínimas para as FeRAMs, permitindo o armazenamento de memória de alta densidade, tensões de reversão baixas e degradação mínima do capacitor após os ciclos numerosos de reversão^{8,11}. Os capacitores são amplamente utilizados nos sistemas eletrônicos e elétricos e ocupam muito do volume e peso dos sistemas de pó cerâmico. Com o desenvolvimento dos dispositivos em direção à sua miniaturização, menor peso, e integração, os capacitores com alto desempenho de armazenamento de energia são extremamente desejados. Além disso, os capacitores baseados em filmes finos tendem a apresentar um melhor desempenho de armazenamento de energia do que o material em bulk, devido aos campos de degradação críticos maiores dos filmes finos¹².

Um dos principais fatores para a avaliação de materiais ferroelétricos é a resposta dielétrica, obtida através de uma característica intrínseca da amostra conhecida como a capacitância. A capacitância é a propriedade de um capacitor ou de um sistema de condutores e dielétricos que permite armazenar cargas separadas eletricamente, quando existem diferenças de potencial entre os condutores. Assim, é uma função das propriedades materiais do capacitor, como a área das placas, a distância entre as mesmas e a permissividade elétrica do material¹³.

1.2 TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

Durante as décadas passadas foram alcançados grandes avanços no crescimento das estruturas de filmes finos ferroelétricos. Particularmente, devido ao desenvolvimento de métodos de crescimento epitaxial, é possível o preparo de filmes ferroelétricos ultrafinos de alta qualidade sendo estes monocristais e livre de defeitos. Em comparação com a síntese de filmes finos feitos de substâncias simples (por exemplo, Si) ou compostos binários (por exemplo, GaAs e ZnO), a síntese de filmes ferroelétricos ultrafinos requer equipamento mais sofisticado e especial, devido aos seus constituintes químicos e propriedades mais complicados. A grande variedade de técnicas de crescimento de filmes finos ferroelétricos incluem a deposição por epitaxia de feixe molecular (MBE), evaporação sob vácuo (VE), o método sputtering (SM), deposição por laser pulsado (PLD), deposição de solução química (CSD), deposição de vapor químico (CVD), deposição de camada atômica (ALD), etc. A técnica de ALD, às vezes chamada camada atômica MOCVD, deposita, alternadamente, monocamadas de diferentes elementos sobre um substrato, que combina a funcionalidade da MBE e métodos de CVD. Estes métodos descritos podem ser geralmente divididos em duas categorias, os métodos físicos e os métodos químicos. Cada método tem suas próprias vantagens e desvantagens. Assim, o método de crescimento tem de ser cuidadosamente selecionado para se obter um determinado filme com as propriedades desejadas¹⁴.

Resumidamente, os métodos mais amplamente utilizados para o crescimento de filmes ultrafinos ferroelétricos são principalmente de cinco tipos. Eles são CSD (sol-gel), MOCVD, sputtering, PLD, e ALD. Os métodos foram comparados e relacionados na Figura 2, que contem informações detalhadas sobre a deposição de filmes e propriedades dos filmes depositados de acordo com suas necessidades.

Tabela 1: Comparação de cinco principais métodos de síntese de filmes ferroelétricos ultrafinos.

Caracterização	Métodos de Síntese				
	CSD (Sol-gel)	MOCVD	Sputtering	PLD	ALD
Raio Estequiométrico	Melhor	Melhor	Regular	Bom	Melhor
Dificuldades de dopagem	Fácil	Fácil	Difícil	Difícil	Regular
Adesão aos substratos	Boa	Boa	Melhor	Boa	Melhor
Taxa de crescimento	Baixa	Alta	Alta	Alta	Mais Baixa
Uniformidade	Melhor	Melhor	Boa	Boa	Melhor
Controle da Espessura	Difícil	Fácil	Fácil	Fácil	Melhor
Morfologia da Superfície	Regular	Melhor	Boa	Boa	Melhor
Repetibilidade	Melhor	Melhor	Regular	Boa	Melhor
Aplicabilidade na preparação de Filme Ferroelétrico	Quase adequado para todos os compostos perovisquita	Não é adequado para filmes contendo elementos com alto número atômico, como Ba, Sr, Bi, Pb, etc.	Restringir-se a compostos contendo elementos pesados voláteis como PZT.	Quase adequado para todos os compostos perovisquita além daqueles que não podem ser fabricados em alvos PLD.	Precursores adequados e substratos com propriedades químicas adequadas são necessários para a quimisorção na superfície.

Fonte: Wang *et al.*(2014).

1.3 MÉTODOS QUÍMICOS DE DEPOSIÇÃO

Uma etapa crucial para a qualidade e empregabilidade dos filmes finos é o processo de crescimento e deposição dos filmes, uma vez que caso haja um defeito ou falha nestas etapas, estes filmes podem então apresentar perda de eficiência em sua área de atuação¹⁵.

Os filmes finos podem ser preparados por diferentes métodos, sendo que, nos métodos físicos, a maior dificuldade enfrentada é o controle da estequiometria dos materiais. Já, alguns métodos químicos podem oferecer resultados tão satisfatórios quanto os métodos físicos, mas com um melhor controle estequiométrico à baixo custo¹⁶.

Entre algumas técnicas de deposição de solução química, a deposição por spin-coating ou dip-coating oferecem várias vantagens em relação a outras técnicas de processamento. A solução química é preparada pelo método dos precursores poliméricos que é um candidato promissor para a síntese de uma grande variedade de filmes finos. Este método permite a deposição da solução química por spin-coating ou dip-coating. O método Pechini é uma variação do processo sol-gel, tendo sido desenvolvido em 1967 por Pechini e utilizado por Anderson, que o aplicou para sintetizar pós da família *Perovskite*, no português chamada Perovisquita. Atualmente, após algumas modificações e aperfeiçoamentos, como variação na proporção dos materiais orgânicos utilizados na síntese (ácido cítrico:etilenoglicol), na relação entre o material orgânico e os cátions envolvidos na síntese (ácido cítrico:metal) e no pH inicial da solução, foi denominado como o método dos precursores poliméricos¹⁷.

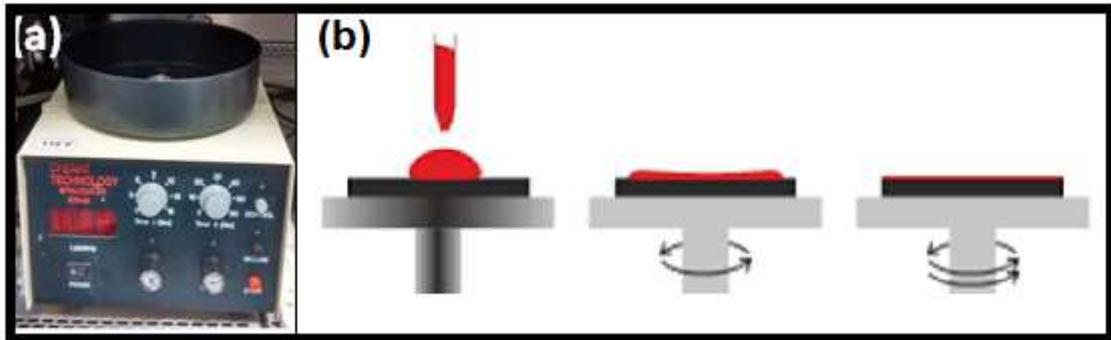
O método dos precursores poliméricos oferece várias vantagens em relação a outras técnicas de processamento, ou seja, se torna mais vantajoso em diversos aspectos: a homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica; o controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos a temperaturas relativamente baixas; pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento, memória química, flexibilidade, podendo ser empregado na obtenção de diversos óxidos com estruturas diferentes¹⁸.

No presente trabalho, os filmes finos foram preparados pelo método químico: métodos dos precursores poliméricos, sendo os filmes depositados pela técnica spin-coating. A técnica spin-coating consiste em depositar uma pequena quantidade

de solução líquida do material sobre o substrato e este, por sua vez, é submetido a rotações de altas velocidades (0-10000 rpm). A força centrífuga faz o fluido se espalhar para as bordas do substrato, deixando um filme fino do fluido na superfície. A espessura final do filme e outras propriedades dependem da natureza do material, como a viscosidade, e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação. Fatores tais como aceleração, velocidade final de rotação e exaustão de vapores contribuem para a definição das propriedades dos filmes depositados.

A Figura 2 apresenta o equipamento spin-coating que é geralmente utilizado e a demonstração da deposição da solução precursora sobre o substrato.

Figura 2: Ilustração do (a) equipamento spin-coating e (b) Método de deposição da resina sobre o substrato utilizando o spin-coating.

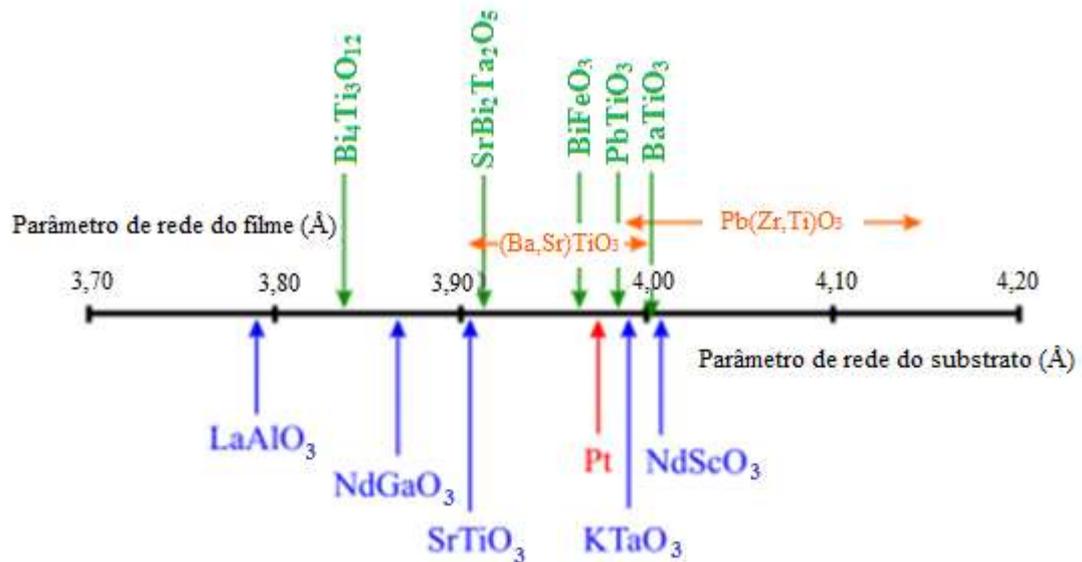


Fonte: Próprio autor.

1.4 SUBSTRATOS

A primeira etapa para a preparação de filmes finos é uma avaliação rigorosa entre os parâmetros estruturais do substrato e do filme. A Figura 3 ilustra a proximidade entre os parâmetros de rede de materiais ferroelétricos e alguns substratos.

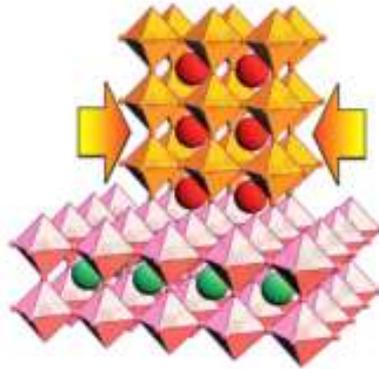
Figura 3: Escala para o parâmetro de rede no plano de algumas perovisquitas ferroelétricas de interesse atual (acima da linha) e alguns parâmetros de rede de substratos (abaixo da linha).



Fonte: Lima (2011).

É esperada uma melhoria nas propriedades do filme com a orientação preferencial; muitos pesquisadores prepararam filmes finos altamente orientados, com excelentes propriedades²⁰. Assim, o desejável para obtenção de filmes epitaxiais é uma correspondência perfeita entre o parâmetro de rede do substrato e do filme. No entanto, nem sempre é possível haver esta correspondência entre estes parâmetros, uma vez que há uma diferença entre a rede cristalina do substrato e do filme, há uma compressão ou expansão da rede dependendo do tipo de substrato escolhido, conforme se observa na Figura 4 para uma correspondência entre duas estruturas perovisquitas⁵.

Figura 4: Esquema de um filme ferroelétrico biaxialmente tensionado para haver correspondência entre filme e substrato.



Fonte: Lima (2011).

Neste exemplo da Figura 4 tanto o filme quanto o substrato possuem estrutura Perovskita ABO_3 , com o íon B em destaque (verde ou vermelho) centrado em uma estrutura octaédrica com íons de oxigênio nos vértices dos octaédros.

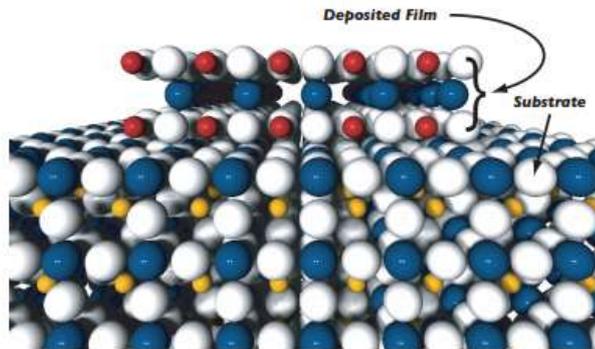
1.5 FILMES FINOS ORIENTADOS

Os filmes orientados podem ser classificados em texturizados e epitaxiais. Os filmes finos texturizados possuem uma orientação de crescimento particular ao longo da direção de crescimento, porém estes filmes são desordenados no plano. Por outro lado, o crescimento epitaxial de um filme é classificado pela orientação de grãos bem ordenados cristalograficamente nas três direções do espaço. Este tipo de crescimento é fortemente favorecido pelo substrato e sua rede cristalográfica, uma vez que reflete uma “continuidade” estrutural entre o filme e o substrato²¹.

1.5.1 EPITAXIA

O termo epitaxia, é derivado da palavra grega epitaxis (epi = sobre, taxis = arranjo) e designa o crescimento de uma camada cristalina de revestimento sobre um substrato cristalino, mediante o alinhamento ordenado de um ou mais planos cristalinos da camada relativos à estrutura cristalina do substrato²², Figura 5.

Figura 5: Uma demonstração pictórica de epitaxia.



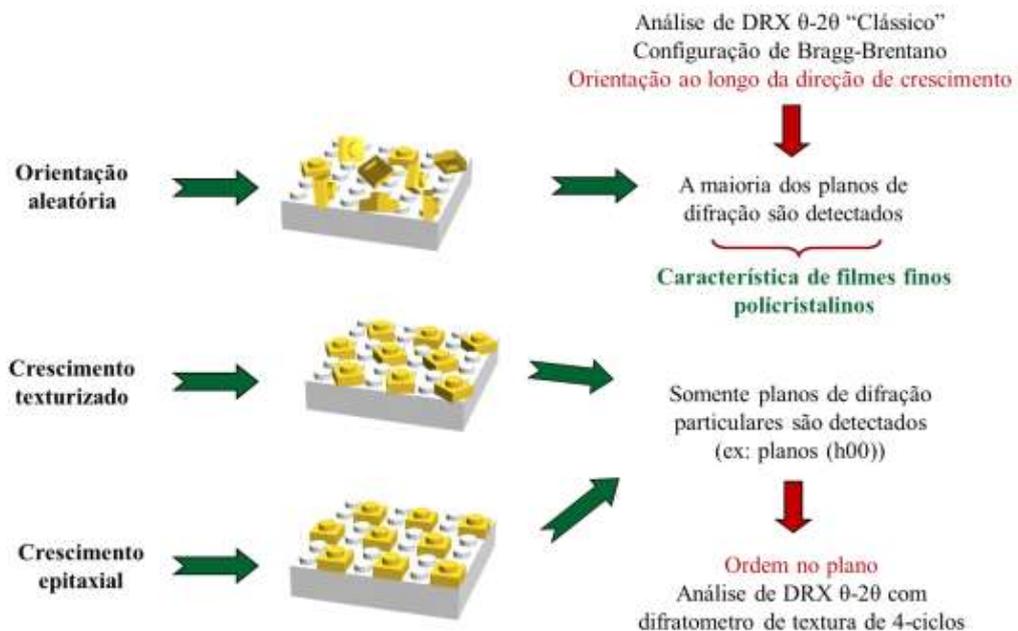
Fonte: Wicks (2007).

1.5.2 MODOS DE CRESCIMENTO DO FILME FINO

Um dos fatores importantes nas quais as propriedades elétricas de filmes ferroelétricos são fortemente dependentes é sua orientação cristalina, porque os materiais ferroelétricos têm eixos polares em determinados eixos cristalográficos, assim se espera que a orientação preferencial do filme cristalizado melhore as propriedades do filme²³.

A maioria das técnicas de deposição sejam elas químicas ou físicas, durante a cristalização de filmes finos pode ocorrer três distintas situações, onde os filmes finos podem ser classificados de acordo com a orientação dos grãos cristalizados no filme, representados na Figura 6: crescimento: aleatório, texturizado e epitaxial. O crescimento aleatório corresponde aos filmes cujos grãos não apresentam orientação; este tipo de crescimento é mais observado sobre os substratos amorfos e policristalinos. O difratograma de raios-X no modo $\theta-2\theta$ de um filme de crescimento aleatório é similar ao de um pó, e dessa maneira o filme é chamado de policristalino²¹.

Figura 6: Ilustração esquemática dos diferentes tipos de crescimento dos filmes finos.



Fonte: Oliveira (2013).

O crescimento epitaxial pode ser classificado de duas maneiras de acordo com a escolha do substrato e filme fino; Homoepitaxia e Heteroepitaxia. O crescimento é chamado de homoepitaxial quando o filme depositado é do mesmo material do substrato, ocorrendo melhor concordância entre as redes cristalinas na interface substrato/filme; já quando o crescimento ocorre em materiais diferentes é chamado de heteroepitaxial e deformações ocorrem na rede do filme durante o processo de crescimento a fim de garantir a concordância entre as redes cristalinas²⁴.

A heteroepitaxia é a forma geral de epitaxia em diversas aplicações tecnológicas. O crescimento heteroepitaxial tornou-se um passo cada vez mais importante na fabricação de muitos dispositivos eletrônicos e fotônicos importantes tecnologicamente²⁵.

O que leva a significativas melhorias nos dispositivos eletrônicos é a possibilidade de se obter filmes dielétricos com alto grau de orientação estrutural, ou seja, filmes que cresceriam seguindo a estrutura do eletrodo também orientado, o que é bastante difícil de obter utilizando-se eletrodos metálicos. A razão pela qual filmes com alto grau de orientação estrutural, chamados epitaxiais, são melhores para este tipo de aplicação reside no fato de que a orientação estrutural elimina as

possíveis diferenças entre os capacitores de uma mesma placa quando a área ocupada por eles é muito pequena, o que certamente ocorre com a utilização de filmes policristalinos, já que as propriedades elétricas destes materiais são diferentes nas diferentes direções cristalográficas²⁶.

1.6 ESTRUTURA PEROVISQUITA

Devido à grande diferença da permissividade dielétrica entre um material ferroelétrico típico e o dióxido de silício (SiO_2), a próxima revolução na indústria de microeletrônica será a substituição do SiO_2 , usado na fabricação dos transistores, por um filme fino de óxido complexo com alta constante dielétrica; e os óxidos do tipo perovisquita ABO_3 são os mais fortes candidatos¹⁰.

Os óxidos do tipo perovisquita ABO_3 têm ganhado bastante atenção devido a seu alto desempenho elétrico e boa estabilidade de temperatura, que são condições desejáveis para aplicações na indústria automotiva e aeroespacial, como, por exemplo, memórias ferroelétricas não-voláteis e sistemas micro-eleto-mecânicos²⁷.

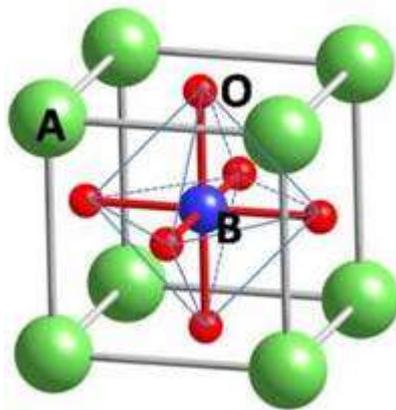
O termo *Perovskite* (perovisquita) foi designado em 1839 por um químico e mineralogista alemão, Gustav Rose, que descobriu o mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). Anos depois, este termo se tornou familiar e passou a representar a grande classe da família de compostos, sintéticos e naturais, que apresentam estrutura similar. Estes compostos apresentam formula geral ABX_3 , em que o A representa os cátions de tamanho grande (metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara) ocupando sítios dodecaédricos; o B representa cátions de pequeno tamanho, principalmente metais de transição 4d e 5d os quais ocupam sítios octaédricos, enquanto que o X é um ânion, geralmente oxigênio (O^{2-}) ou enxofre (S^{2-}) mas podendo ser também flúor (F^-) ou nitrogênio (N^{3-}), sendo que a classe mais numerosa e mais interessante corresponde aos óxidos²¹.

A estrutura cristalina destes óxidos é muito flexível e tem uma grande capacidade de acomodar, em diferentes graus, uma grande variedade de cátions na sua rede. Várias combinações de metais A e B são possíveis para assegurar o balanço de carga nos óxidos ABO_3 estequiométricos: isto inclui as formulações normalmente encontradas $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}^{2-}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}^{2-}_3$ e $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}^{2-}_3$ (onde a carga total é

igual a zero). Esta característica oferece um grande espaço para diferentes propriedades que podem advir de substituições químicas, tornando as perovisquitas de grande interesse científico e tecnológico²¹.

As perovisquitas têm um arranjo atômico particular, como ilustrado na Figura 7. A estrutura ideal da perovisquita é conhecida como cúbica. Esta estrutura pode ser descrita como o empilhamento de poliedros ao longo da direção do cubo de planos compactos AO_3 . Os ânions oxigênio e os cátions B formam os octaedros BO_6 regularmente conectados por seus vértices ao longo da direção do cubo, enquanto os cátions A, de maior tamanho, dispõem-se no centro da grande cavidade dodecaédrica formada por 8 octaedros BO_6 ²¹.

Figura 7: Estrutura perovisquita ABO_3 .



Fonte: Desheng Fu *et al.* (2011).

Embora a estrutura ideal da perovisquita seja cúbica, a grande maioria dos compostos dessa classe exibe desvios na estrutura, caracterizada por ligeiras distorções da estrutura cúbica com perda de sua simetria. Esta quebra de simetria estrutural leva à cristalização de estruturas diferentes²⁹⁻³⁰, como, por exemplo, a tetragonal, a ortorrômbica, a romboédrica, dentre outras. Usualmente, a distorção surge pela combinação dos cátions A e B e uma distorção dos octaedros BO_6 , possuindo duas causas básicas: efeito Jahn-Teller e/ou substituição do cátion A^{21} .

A estrutura do tipo perovisquita ABO_3 é encontrada em vários filmes finos ferroelétricos, tais como $PbTiO_3$ (PT), $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST), $BaTiO_3$ (BT), $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (PST) e $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT). Esses filmes têm sido estudados devido a sua estrutura cristalina simples, sua potencial aplicação em

dispositivos de memória de densidade ultra-alta, dispositivos de micro-ondas ajustáveis, sensores de infravermelho, etc³¹.

1.7 O COMPOSTO PbCaTiO_3 (PCT)

O Titanato de Chumbo, PbTiO_3 (PT) se destaca dentre muitas matérias com estrutura perovisquita. O PT é um material ferroelétrico desejável para detectores infravermelhos piroelétricos devido ao seu coeficiente piroelétrico relativamente grande e grande polarização espontânea³¹. No entanto, cerâmicas de PbTiO_3 puro são muito difíceis de sintetizar devido a grande anisotropia de rede (c/a : 1.064), isto causa tensões, *stress* e trincas nos filmes quando resfriados até a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica³². A substituição de Pb^{2+} por outros elementos isovalentes como, por exemplo, o Ca^{2+} leva à formação da solução sólida titanato de chumbo e cálcio, $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (PCT), que tem menores valores de c/a com o aumento do conteúdo de Ca^{2+} , onde a quantidade de Ca^{2+} nestas cerâmicas desempenha um papel fundamental em suas propriedades estruturais e elétricas³³⁻³⁴. O titanato de chumbo e cálcio de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (PCT) é um material ferroelétrico bem conhecido, e é considerado como um material promissor para sensores e detectores infravermelhos piroelétricos não arrefecidos³⁵⁻³⁶.

1.8 ELETRODOS DE BASE

Os filmes finos óxido ferroelétricos depositados diretamente em substratos de silício não são apropriados para a próxima geração de semicondutores e dispositivos eletrônicos avançados. Uma questão-chave no desenvolvimento da integração de filmes finos ferroelétricos é a escolha adequada de materiais para eletrodos de base³⁷.

Os eletrodos de platina, que são normalmente utilizados nestes dispositivos, exibem algumas desvantagens: fraca adesão com a camada ferroelétrica, a difusão do oxigênio do ferroelétrico na camada de platina (Pt), o efeito de fadiga e preço elevado. A fim de ultrapassar estes problemas, muitas investigações são

concentradas na preparação de novos materiais para substituir os eletrodos de base de platina (Pt) em dispositivos ferroelétricos³⁸.

Para superar esse desafio, eletrodos composto de filmes finos de óxido metálico condutores com estrutura perovisquita são considerados alternativas promissoras para resolver a integração entre a camada de ferroelétrico e o substrato de silício.

Vários trabalhos na literatura têm sido publicados sobre a melhoria das propriedades dielétricas e da produção de filmes finos ferroelétricos de alto desempenho, estudando a influência de: (1) condições de preparação; (2) utilização de um único substrato de cristal; (3) orientação; e (4) o efeito de eletrodos condutores de óxido metálico sobre propriedades físicas e químicas de filmes finos ferroelétricos³⁹.

A orientação cristalográfica, bem como propriedades microestruturais e elétricas de filmes finos ferroelétricos são influenciadas pelo método de deposição, pelos eletrodos de base, superfície do substrato, a atmosfera e a espessura das camadas. Vários grupos de pesquisadores publicaram estudos sobre a relação entre o comportamento elétrico, a fase e a orientação cristalográfica pela introdução de eletrodos óxidos apropriados, tais como SrRuO_3 , LaNiO_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.07}\text{Sr}_{0.93}\text{SnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, etc^{35,40}.

Os eletrodos condutores de óxido metálico afetam significativamente as propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e dielétricas de filmes finos perovisquita. Estes óxidos são utilizados para substituir o eletrodo de base de platina (Pt) que geralmente provoca graves problemas de fadiga principalmente sobre filmes finos de PbTiO_3 e $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})_3$. Entre estes eletrodos condutores de óxido metálico, o LaNiO_3 foi o mais amplamente investigado. Além disso, ele apresenta uma estrutura de perovisquita pseudocúbica com um pequeno grau de distorção romboédrica, bem como uma composição relativamente simples. Sua compatibilidade cristalográfica com a maioria dos filmes finos ferroelétricos com estrutura perovisquita é consideravelmente benéfica para obter filmes finos de LaNiO_3 altamente orientados, texturizados ou epitaxial para uso em dispositivos de diferentes arquiteturas que favorecem a rápida integração em dispositivos eletro-eletrônicos³⁹.

O rico diagrama de fase de óxidos de metais de transição, tais como niquelatos de terras raras RNiO_3 (R = terra rara), resulta da interação entre a carga, orbital, rotação, e graus de liberdade da rede. Nos últimos anos, progressos

impressionantes no crescimento de filmes finos hetero-epitaxiais de alta qualidade permitiram a concepção de novas fases, distintas das existentes em materiais do tipo bulk. Exemplos recentes são a polarização dos orbitais e_g do níquel em camadas atômicas adjacentes em uma interface $\text{LaNiO}_3\text{-LaAlO}_3$ (LNO-LAO), o controle da dimensionalidade do estado fundamental de super-redes LNO-LAO (SLs) e a ordem magnética não colinear incomum em heteroestruturas RNiO_3 ⁴¹.

O LaNiO_3 (LNO) é um tipo de óxido perovisquita condutor com um parâmetro de rede de 3.84 Å, que fica próximo aos valores de filmes ferroelétricos como o PT, PCT, PZT, STO e LAO⁴². O LNO tem uma estrutura de cristal apropriada para integração em heteroestruturas epitaxiais com perovisquitas de enorme potencial tecnológico⁴³. É um candidato favorável para eletrodo de base de filmes ferroelétricos baseados em chumbo (Pb). As semelhanças entre as estruturas cristalinas e constantes de rede entre os elétrodos e os filmes finos ferroelétricos oferecem vantagens de uma melhor correspondência e compatibilidade estrutural, e a potencial melhora das propriedades dielétricas⁴². O coeficiente de expansão térmica relativamente semelhante entre LNO, STO e LAO é uma vantagem para o crescimento epitaxial com estrutura de superfície homogênea dos filmes finos LNO sobre substratos STO e LAO⁴⁴.

A espessura e a tensão podem influenciar fortemente as propriedades de transporte eletrônico de filmes finos LNO. Com isso é necessário um estudo aprofundado para análise das propriedades elétricas dos filmes finos LNO com a espessura⁴⁴.

Um ponto importante na determinação das propriedades elétricas e microestruturais dos filmes finos ferroelétricos é o método de síntese⁹.

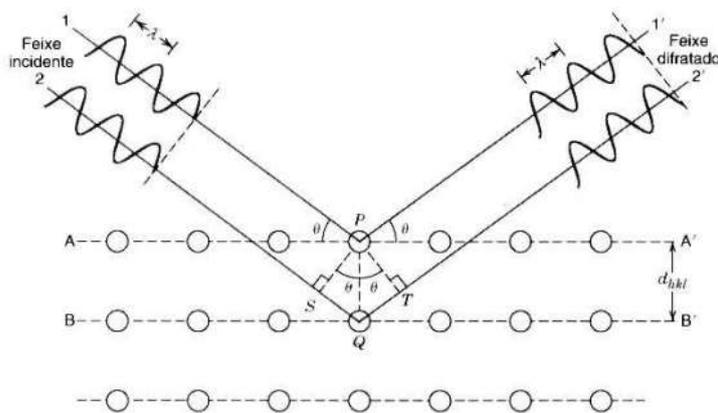
1.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

1.9.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A identificação de fases dos compostos pode ser feita pelo método de difração de raios X, o qual constitui uma poderosa ferramenta para caracterização estrutural dos sólidos. Todo sólido possui um único padrão de difração, definido pelos valores do espaçamento interplanar e pelas intensidades relativas dos picos

de difração. Dessa forma, mesmo em uma mistura de sólidos cristalinos cada fase produz um padrão de difração independente o que torna possível caracterizar esse sólido. Este procedimento é baseado em um fenômeno da Física Ondulatória chamado de interferência. O fenômeno de difração de raios X ocorre quando uma onda, ao encontrar uma fenda ou um obstáculo da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda, sofre desvios. Se a interferência sofrida pelo feixe gerar uma dispersão de feixes em direções específicas, tem-se o fenômeno da difração, Figura 8. Nesta técnica, um feixe de raios X é incidido sob diferentes ângulos na amostra e parcialmente refletido pelos seus planos cristalográficos, com um ângulo igual ao incidente, e detectado por um sensor. Para determinados ângulos de incidência, são gerados sinais com intensidades diferentes que indicam a posição dos planos atômicos na estrutura⁴⁵.

Figura 8: Ilustração da difração de raios X por um cristal.



Fonte: Azevedo (2010).

A difração, nas redes cristalinas, é regida segundo a Lei de Bragg. Esta lei diz que, para haver a formação de um padrão de difração, é necessário que a diferença de caminho óptico seja proporcional ao comprimento de onda incidente⁴⁶⁻⁴⁷.

A intensidade dos picos de difração pode revelar ainda uma orientação preferencial na estrutura dos filmes finos. Um filme com alto grau de orientação irá apresentar apenas picos de difração referentes à direção do crescimento, ou estes serão mais intensos em relação a filmes policristalinos. Filmes orientados podem ser texturizados com orientação apenas na direção do crescimento, ou epitaxiais, com

orientação na direção do crescimento e também nas direções do plano do substrato, ou seja, filmes epitaxiais possuem orientação do substrato monocristalino em todas as direções do cristal²⁶.

1.9.2 ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN

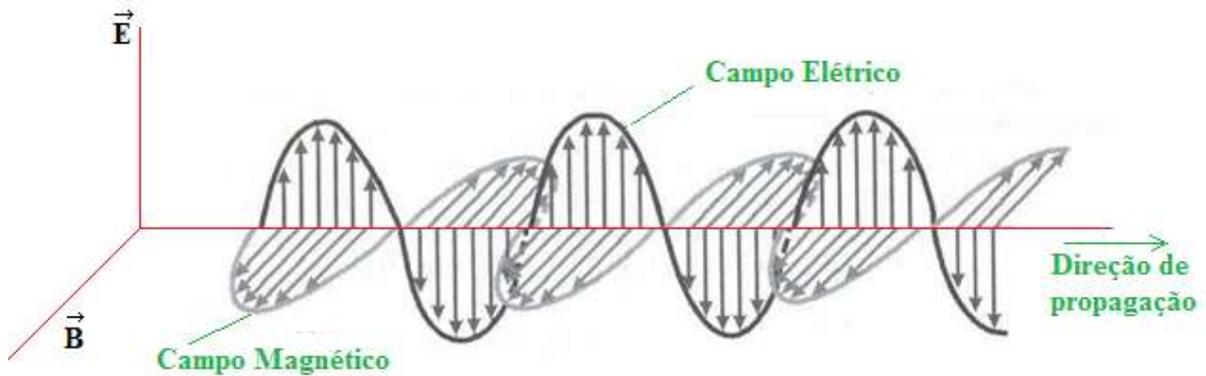
O espalhamento Raman da luz, um processo que ocorre em líquido, gases e sólidos, é descrito como uma interação inelástica entre a luz e um sistema quântico (átomo, molécula, cristal). Se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida enquanto que o resto é transmitida para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta em seu bojo uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquela incidente; o processo que rege este fenômeno recebe o nome de espalhamento Raman⁴⁸. A espectroscopia Raman é uma das principais técnicas para obtenção de informações eletrônicas e estruturais de materiais⁴⁹. Assim, é um método de caracterização que mede as frequências de vibrações de rede de longos comprimentos de onda (fônons), sendo apropriada para caracterizar a ordem estrutural a curta distância em um material. Essa técnica fornece informações úteis sobre impurezas, tamanho de grão, porosidade e simetria cristalina. Além disso, o espalhamento Raman é fortemente influenciado pela desordem e stress residual que podem causar variações nas frequências e tempos de vida dos fônons, levando ao alargamento de picos Raman⁵⁰.

1.9.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IV)

A espectroscopia no infravermelho estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, baseando-se na absorção da radiação incidente por átomos e moléculas. Obtêm-se os espectros de infravermelho incidindo uma radiação através de uma amostra e determinando a fração de radiação incidente que é absorvida com uma particular energia. James C. Maxwell foi o primeiro a admitir

que a luz era uma onda eletromagnética, composta por um campo elétrico (\vec{E}) e um campo magnético (\vec{B}) perpendiculares entre si e se deslocando em uma dada direção de propagação⁵¹, conforme ilustra a Figura 9.

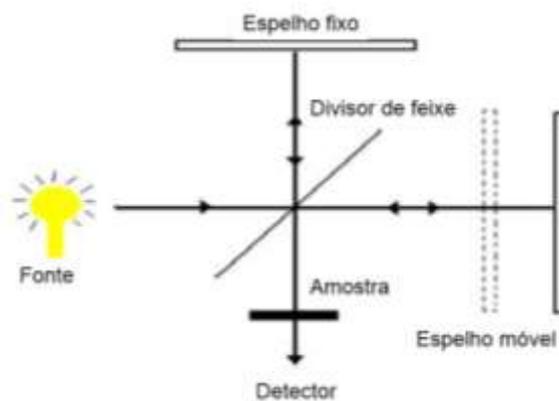
Figura 9: Representação da oscilação eletromagnética. O campo elétrico é perpendicular ao campo magnético.



Fonte: Próprio autor.

Quando uma radiação incide sobre um material os campos elétricos e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema produzindo uma perturbação em função do tempo.

Figura 10: Ilustração do mecanismo de FT-IV.

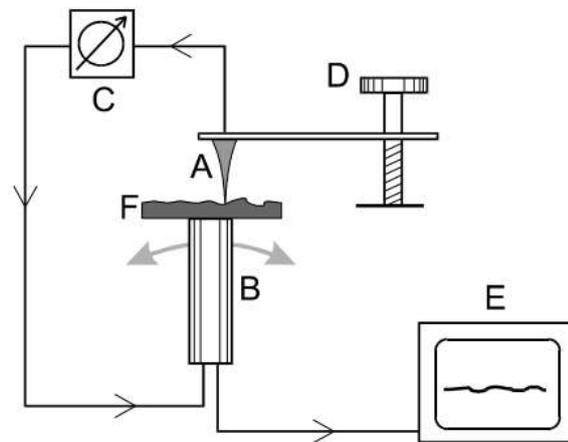


Fonte: Dole *et al.*(2011).

1.9.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

A estrutura cristalina, bem como sua morfologia são responsáveis pelas propriedades dos sólidos além da composição química. Por morfologia entende-se tamanho de grãos e também sua forma. No caso de filmes finos deve-se levar em conta a espessura dos mesmos e também as características de sua superfície²⁶. A caracterização por microscopia de força atômica (MFA) permitiu avaliar as características da superfície dos filmes, tais como, homogeneidade, presença de trincas, bem como a rugosidade superficial média e o tamanho médio de grãos das nanoestruturas. Essa técnica de microscopia usa um Microscópio de Varredura por Sonda (SPM – Scanning Probe Microscopy) que tem o tipo de interação de forças de contato entre a sonda e a amostra. Essa técnica permite não somente uma análise morfológica de altíssima resolução das amostras sob inspeção, mas também geram uma série de informações sobre outras propriedades da amostra, tais como nano-dureza, visco-elasticidade e propriedades magnéticas e elétricas. Além da obtenção de uma gama variada de informações sobre a amostra em inspeção, a Microscopia de Varredura por Sonda permite ainda a manipulação da amostra. Conforme mostra a Figura 11, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. O “scanner” piezoelétrico (B) provê a movimentação lateral da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Através do mecanismo de monitoração (C), detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura, e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é controlado por um computador (E), que movimenta o “scanner”, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada⁵³.

Figura 11: Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda mecânica.



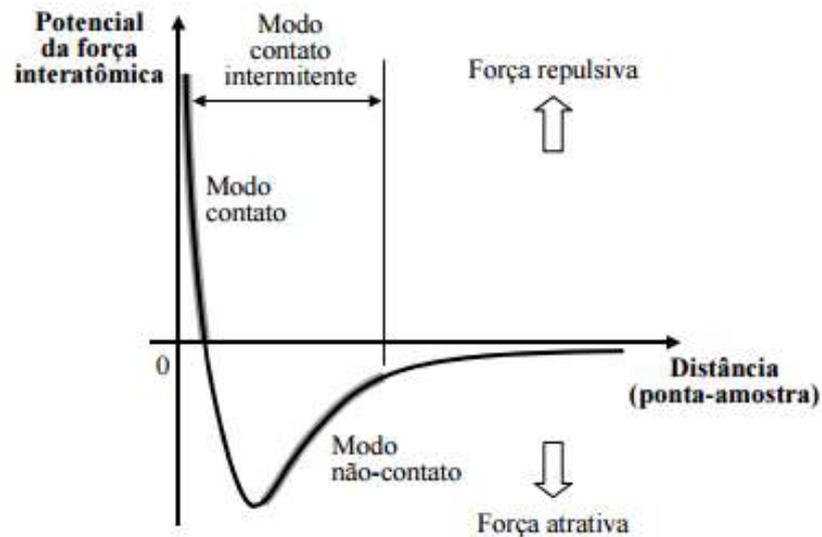
Fonte: Pinto (2005).

Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Essa deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície. O sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão da variação do sinal no detector em variação de altura na amostra. A variação de altura no “scanner” corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a Figura 12. Em longas distâncias ($d > 1\mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d < 50\text{ nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra, tipicamente, forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, até que a separação seja da ordem da separação interatômica ($d \approx 5.0\text{ nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência dos átomos da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: Contato (C), onde a

interação sonda-amostra é repulsiva; Não-Contato (NC), com interação atrativa; e Contato Intermitente (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo⁵³.

Figura 12: Comportamento qualitativo da dependência do potencial da força interatômica com a distância entre a ponta de prova e a superfície da amostra.



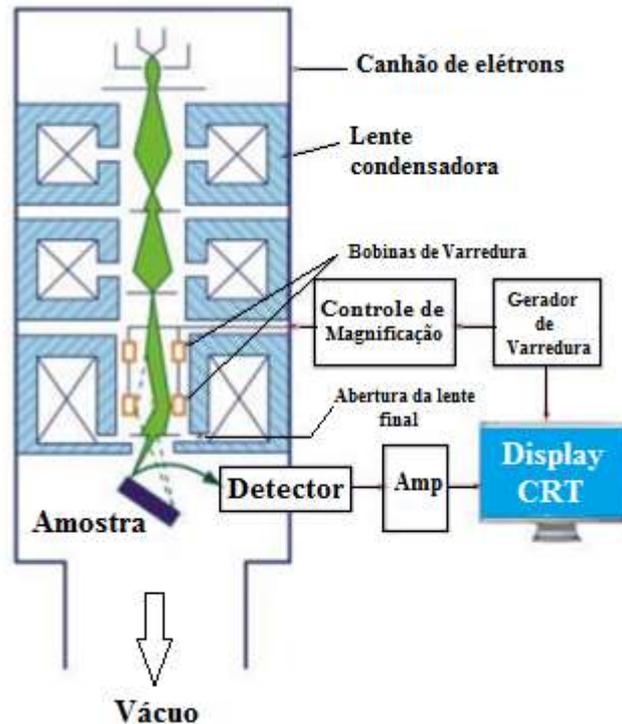
Fonte: Moreau (2011).

1.9.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO (FEG)

A técnica de caracterização mais versátil atualmente é a microscopia eletrônica de varredura, podendo ser aplicada em diversos campos do conhecimento, como, por exemplo, na engenharia e ciência dos materiais, geociências e ciências biológicas, dentre outros. A composição, superfície topográfica, cristalografia, dentre outras propriedades da amostra, podem ser caracterizadas através de uma série de sinais obtidos na interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado⁵⁵.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), conforme pode ser visto na Figura 13, consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

Figura 13: Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Neves (2014).

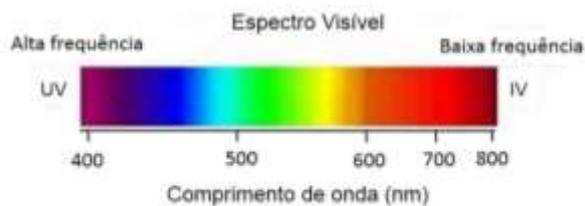
O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. O canhão de elétrons é o conjunto de componentes cuja finalidade é a produção dos elétrons e a sua aceleração para o interior da coluna. Este feixe de elétrons deve ser estável e com intensidade suficiente para ao atingir a amostra possa produzir um bom sinal. Vários tipos de canhão de elétrons são usados nos microscópios variando assim a quantidade de corrente que as mesmas podem produzir, o tamanho da fonte, a estabilidade do feixe produzido e o tempo de vida da fonte. O modelo mais usado é formado por três componentes (tipo triodo): um filamento de tungstênio, que serve como cátodo, o cilindro de Wehnelt e o ânodo. O filamento de tungstênio vem sendo a fonte mais utilizada nos últimos anos pela maioria dos microscópios eletrônicos, apesar da existência de outras fontes emissoras; como o Hexaborreto de Lantânio (LaB_6), o Field Emission Gun (FEG)⁵⁵.

1.10 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES FINOS TRANSPARENTES

1.10.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA - VISÍVEL - INFRAVERMELHO PRÓXIMO (UV-VÍS-NIR)

Uma das técnicas utilizadas para caracterização óptica dos materiais é a técnica de espectroscopia ultravioleta – visível – infravermelho próximo (UV-Vís-NIR), no qual é possível analisar a transmissão, a absorção e reflexão do material em função do comprimento de onda⁵⁶. As transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR), conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14: Ilustração do comprimento de onda na região do visível.



Fonte: Rosa (2013).

As medidas utilizadas nesta técnica se dão através de um espectrômetro composto por uma fonte de radiação, que emitem sobre a amostra ondas eletromagnéticas de comprimentos característicos; e de um fotodetector, que capta a intensidade luminosa que consegue atravessar a amostra. Desta forma, a partir do software é possível a construção do gráfico de intensidade em função do comprimento de onda (λ)⁵⁶.

A partir desta técnica é possível determinar o *band gap* óptico de um material. Sólidos amorfos diferem dos sólidos cristalinos quanto à absorção de radiação na região do UV-Vis. Sólidos cristalinos apresentam uma transição direta, com um *gap* de energia bem definido, já em sólidos amorfos ocorre uma transição não uniforme e um deslocamento da curva de absorção para valores de menor energia.

De forma geral, este trabalho apresenta a investigação de estruturas do tipo perovisquita ABO_3 com a obtenção de filmes finos texturizados/epitaxiais dos sistemas $Pb_{0,76}Ca_{0,24}TiO_3/LaNiO_3$. Foram abordados aspectos fundamentais de

síntese e processamento de pós e filmes finos de materiais nanoestruturados, bem como aspectos tecnológicos tais como: propriedades estruturais, microestruturais, ópticas e elétricas.

2. MOTIVAÇÃO:

O titanato de chumbo e cálcio $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24) constitui um sistema cerâmico com propriedade ferroelétrica, apresenta polarização espontânea, tornando-se um material ferroelétrico com alta capacidade de memorização na forma de memória ferroelétrica de acesso dinâmico aleatório. A busca de propriedades elétricas melhores torna necessárias inovações nas pesquisas de filmes finos, com isso, um ponto importante que é bastante buscado neste trabalho é a escolha de materiais adequados para o eletrodo de base. A compatibilidade cristalográfica do eletrodo de base LaNiO_3 (LNO) com a maioria dos filmes finos ferroelétricos com estrutura perovisquita é consideravelmente benéfica para obter filmes finos altamente orientados, texturizados ou epitaxial para uso em dispositivos de diferentes arquiteturas que favorecem a rápida integração em dispositivos eletroeletrônicos.

2.2 OBJETIVOS:

A presente dissertação tem por objetivos:

- i. Preparo de resinas altamente estáveis dos sistemas $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24) e LaNiO_3 (LNO) obtidas pelo método dos precursores poliméricos;
- ii. Verificar o crescimento texturizado/epitaxial dos filmes finos PCT24 sobre as estruturas de multicamadas LNO/LAO(100), LNO/LAO(001) e LNO/LAO(111) e sua influência nas características microestrutural, estrutural, óptica e elétrica destes materiais.

3. METODOLOGIA:

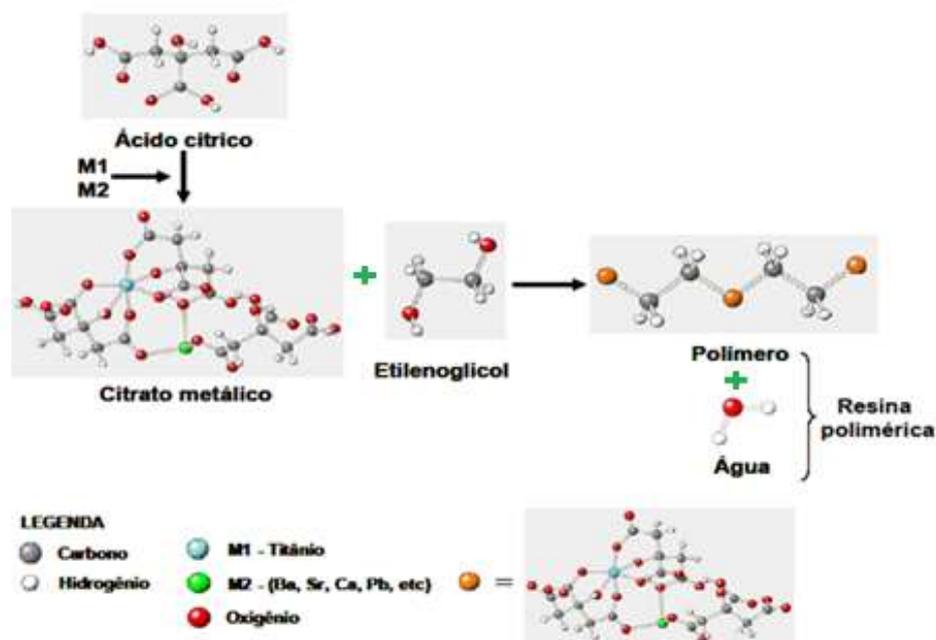
3.1 SÍNTESE QUÍMICA DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

Para obtenção de filmes finos e do pó cerâmicos de LaNiO_3 (LNO) e $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24), foram preparadas soluções de citratos metálicos com estequiometria e fases desejáveis. A obtenção da solução de LaNiO_3 foi baseada na preparação de componentes complexos entre o ácido cítrico e os íons La^{3+} e Ni^{2+} . Para o $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ a obtenção da solução foi baseada na preparação de componentes complexos entre o ácido cítrico, o titânio e os íons Pb^{2+} e Ca^{2+} .

As soluções precursoras foram preparadas utilizando o método dos precursores poliméricos, uma modificação do método Pechini⁴⁵⁻⁴⁶.

As reações no processo ocorrem em meio aquoso, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo, utilizando o ácido cítrico como o agente quelante orgânico e o etilenoglicol como o polihidroxi-álcool para promover a polimerização através da reação de poliesterificação entre os sais do citrato e o poliálcool, conforme Figura 15. A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados na síntese.

Figura 15: Representação esquemática da obtenção de materiais pelo método de polimerização de complexos.



Fonte: Motta (2008).

Tabela 2: Reagentes para a síntese das resinas precursoras.

Reagentes		Marca	Pureza (%)
Nitrato de cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	99,98
Acetato de chumbo trihidratado	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,98
Isopropóxido de titânio	$\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$	Aldrich	99,97
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Merck	99,99
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Synth	99,60
Acetato de Níquel	$\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98%
Óxido de Lantânio	La_2O_3	REacton	99,9%

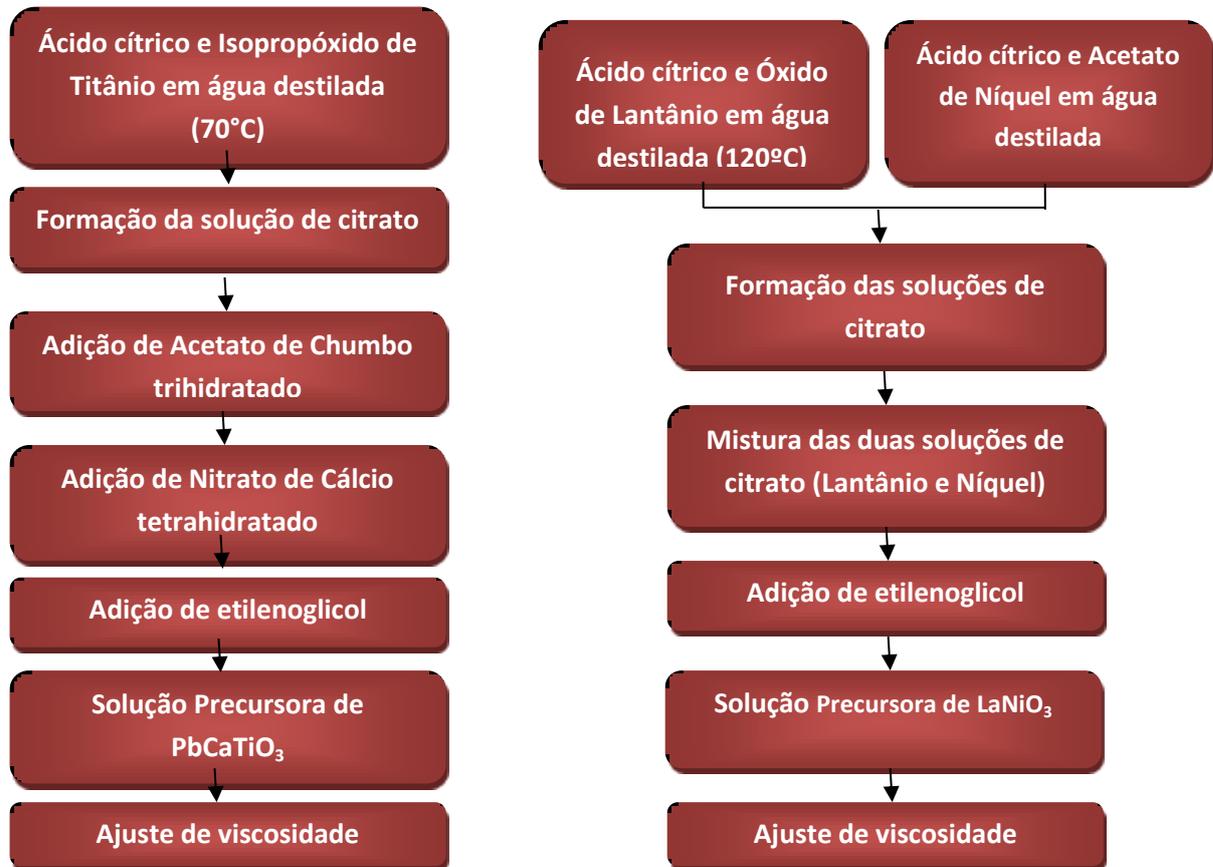
Neste método de síntese química ocorre a formação de uma mistura de quelato de cátions (dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa) através de um ácido hidroxicarboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados, tais como: cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos, e nitratos. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado (etilenoglicol) ocorrendo a poliesterificação do excesso do ácido hidroxicarboxílico com o etilenoglicol em uma solução ligeiramente acidificada⁵⁸⁻⁵⁹. Os íons metálicos são quelados pelos grupos carboxílicos e permanecem homoganeamente distribuídos em toda a rede polimérica. A viscosidade das soluções precursoras foi ajustada para que posteriormente houvesse uma deposição satisfatória sobre os substratos.

Um parâmetro importante quando se trabalha com filmes finos obtidos por rotas químicas é o controle da viscosidade da resina precursora, pois sem este controle, é impossível se obter uma boa reprodutibilidade na espessura dos filmes. Além disso, deve-se ressaltar que a espessura do filme é diretamente proporcional à viscosidade da resina, e quanto mais espesso o filme, maior é a chance de ocorrerem trincas no mesmo. Assim, o primeiro parâmetro otimizado na deposição destes filmes foi a viscosidade da resina, variando-se a mesma por meio da adição de água e controlando-se a viscosidade por meio do viscosímetro. Existem vários trabalhos relatados na literatura onde ocorreram trincas nos filmes ao utilizar resinas com viscosidade maior que 12 cP, o que é bastante indesejável, pois o surgimento das mesmas leva a uma perda no contato elétrico entre as extremidades e

consequentemente inviabiliza o uso deste filme como eletrodo. O surgimento de trincas em filmes mais espessos durante o processo de cristalização é comum, pois passa-se de uma estrutura muito desordenada para uma estrutura cristalina. O fato do material estar ordenado faz com que a mesma quantidade deste ocupe um menor volume, assim, quanto maior o volume do filme amorfo, e consequentemente sua espessura, maior será a retração do filme durante o processo de cristalização e maior será a tensão na superfície durante este processo. As trincas ocorrem então devido ao fato da estrutura do filme não suportar a tensão superficial criada durante o tratamento térmico²⁶.

A solução foi então depositada sobre um substrato e subsequentemente tratada termicamente para formar o óxido desejado. O processo oferece várias vantagens sobre outras técnicas para o processamento de filmes finos cerâmicos, incluindo custo baixo, boa homogeneidade composicional e temperatura de processamento relativamente baixa. A solução precursora polimérica preparada tem alta estabilidade durante a estocagem, visto que o processo de polimerização ou gelificação depende primariamente da temperatura de tratamento¹⁰. Após a preparação da solução precursora os filmes finos foram preparados pela técnica de deposição spin-coating. Uma parte da resina foi queimada para formar o pó e tratado termicamente em diferentes temperaturas para verificar a evolução estrutural. O fluxograma na Figura 16 ilustra o processo.

Figura 16: Fluxograma do método para a obtenção de materiais nanoestruturados.



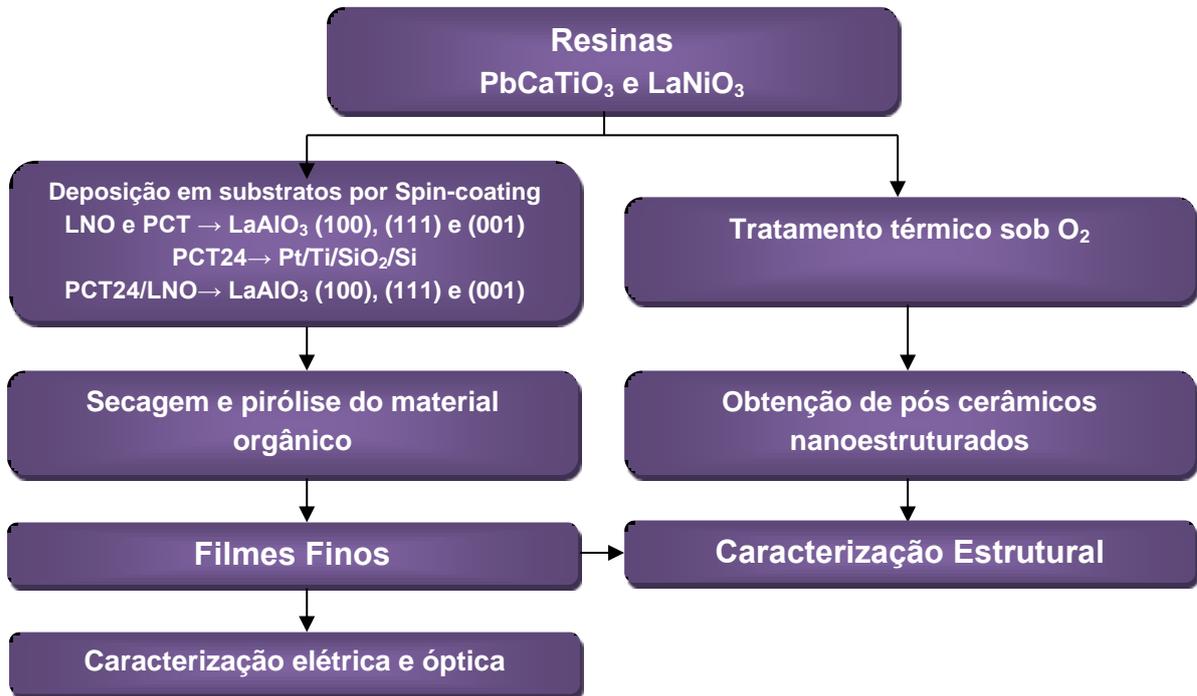
Fonte: Próprio autor.

3.2 PREPARO DOS FILMES FINOS

Após a preparação da solução precursora os filmes finos foram preparados pela técnica de deposição spin-coating. Uma parte da resina foi termicamente tratada para formar o pó e tratado termicamente em diferentes temperaturas para verificar a evolução estrutural. Os filmes finos de $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ e LaNiO_3 foram preparados pela técnica spin-coating com controle da rotação (rpm) e tempo.

Após a deposição da resina precursora sobre os diferentes substratos os filmes finos foram tratados termicamente em forno tubo em temperaturas de 500°C por 4 horas, e a 700°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de oxigênio para estudo da cristalização. A Figura 17 resume o método de preparo das amostras de pó cerâmico e filmes finos.

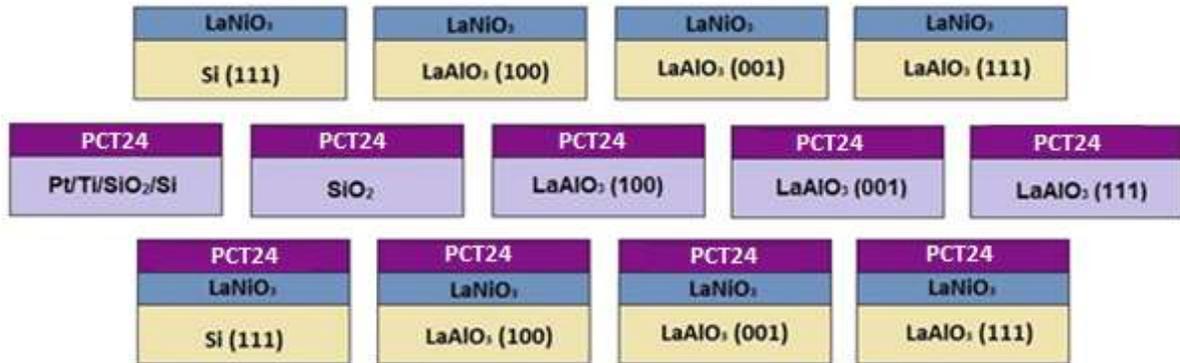
Figura 17: Fluxograma do método de preparo dos filmes finos.



Fonte: Próprio autor.

O filme fino LaNiO_3 foi depositado sobre substratos de $\text{LaAlO}_3(100)$, $\text{LaAlO}_3(001)$, $\text{LaAlO}_3(111)$ de dimensões $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0,5\text{mm}$ comprados da empresa MTI corporation e sobre substrato de silício (111), wafer de 3", comprados da mesma empresa. Esses filmes foram preparados para a verificação da textura, orientação e determinação da resistividade/condutividade, ou seja, verificar o caráter metálico. O filme fino $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ foi depositado sobre substratos de $\text{LaAlO}_3(100)$, $\text{LaAlO}_3(001)$ e $\text{LaAlO}_3(111)$ para verificação da textura, orientação e propriedade dielétricas/ferroelétrica, e sobre substrato de quartzo (SiO_2) para caracterização óptica. Foram preparados também filmes finos de PCT24 depositados sobre substrato de silício monocristalino recoberto com platina com a configuração Pt/Ti/SiO₂/Si (wafer de 3", comprados da empresa MTI Corporation) para comparação com os filmes finos PCT24 depositados sobre o eletrodo de base LaNiO_3 ; nas seguintes configurações de multicamadas, PCT24/LNO/Si(111) PCT24/LNO/LAO(100), PCT24/LNO/LAO(001) e PCT24/LNO/LAO(111). A Figura 18 ilustra os filmes finos sobre diferentes substratos.

Figura 18: Ilustração dos Filmes Finos sobre diferentes substratos.



Fonte: Próprio autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Difração de Raio-X

Os pós e filmes finos foram caracterizados quanto a suas propriedades estruturais e microestruturais. Estes ensaios foram realizados usando um difratômetro da marca Rigaku DMax 2500PC (tensão de 40 kV e corrente de 60 mA) utilizando cátodo de cobre com radiação $K\alpha$ (1,54056 Å).

3.3.2 Caracterização Estrutural pela Técnica de Espectroscopia Micro-Raman

Os filmes também foram caracterizados em função da variação estrutural a partir das mudanças dos modos vibracionais ativos no Raman. Para estas caracterizações foi usada a *espectroscopia* Micro-Raman, usando um Raman Spectrometer Labram HR Evolution Horiba Scientific com potência 0,9mW de um laser de Argônio na linha 532 nm.

3.3.3 Caracterização Estrutural pela Técnica Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IV)

Os filmes finos do sistema PCT24 depositados sobre substrato de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si) também foram caracterizados em função da variação estrutural a

partir das mudanças dos modos vibracionais ativos no infravermelho. Para estas caracterizações, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), utilizando um equipamento Equinox/55 com a técnica de reflectância a 30° com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.4 Caracterização Microestrutural por Microscopia de Força Atômica (MFA)

Para este tipo de ensaio um microscópio Digital NanoScope IIIA foi utilizado, operando no modo de contato.

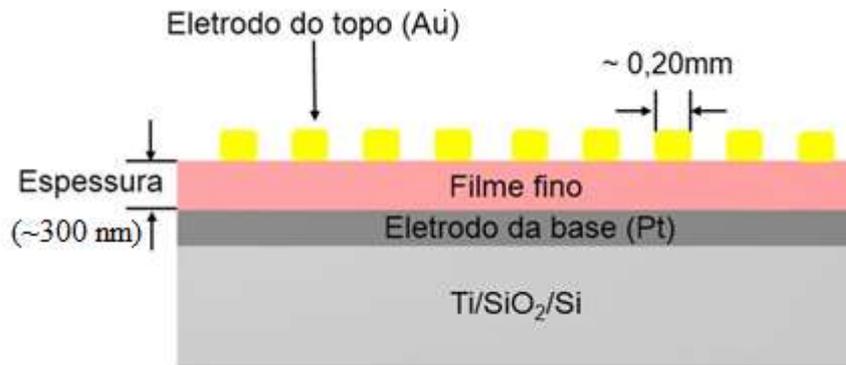
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG)

A caracterização microestrutural foi estudada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG) para avaliar as características da superfície dos filmes, tais como: homogeneidade e presença de trincas, já a espessura, foram avaliadas pela seção transversal dos filmes. Os ensaios de microscopia foram realizados em um FEG-VP Zeiss Supra 35, operando em baixa voltagem: entre 3-5kV.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES FINOS

Para a caracterização elétrica dos filmes finos foram preparados capacitores de placas paralelas, em que os filmes finos nanoestruturados formaram um “sandwich” entre os eletrodos da base e do topo. A platina (Pt) foi utilizada como eletrodo de base para o substrato de Ti/SiO₂/Si, os eletrodos do topo foram eletrodos de ouro (Au), Figura 19. Os eletrodos de ouro foram depositados sobre os filmes finos pela técnica de evaporação térmica usando uma máscara de 10x10 mm com diâmetro de 0,20 mm para cada furo na máscara. Os eletrodos de ouro foram depositados por evaporação térmica numa evaporadora modelo HHV AUTO306.

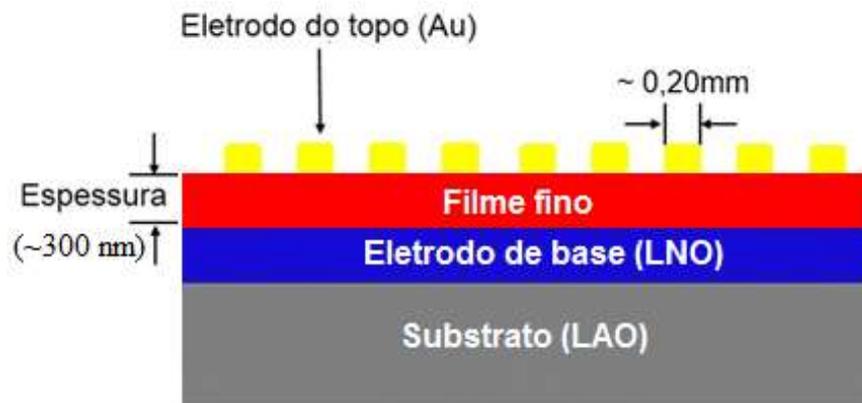
Figura 19: Ilustração do filme fino com caracterização metal-ferroelétrico-metal (MFM) depositado sobre eletrodo de platina.



Fonte: Próprio autor.

No entanto, para os substratos monocristalinos de LAO foi utilizado o LNO como eletrodo de base, os eletrodos do topo foram os eletrodos de ouro (Au), Figura 20.

Figura 20: Ilustração do filme fino com caracterização metal-ferroelétrico-metal (MFM) depositado sobre eletrodo de LAO.



Fonte: Próprio autor.

Em seguida, os dispositivos foram submetidos a uma caracterização inicial para a determinação da qualidade, avaliando-se a faixa de voltagem em que o sistema pode operar.

A caracterização elétrica inicial dos dispositivos (capacitores) baseia-se em técnicas de monitoramento de impedância, na qual pode-se obter a capacitância, a condutância, a resistividade entre outras propriedades das estruturas como uma função da voltagem, frequência e temperatura.

A partir dos dados da capacitância em função da frequência (variando de 100Hz para 1MHz) pode-se determinar a constante dielétrica pela relação:

$$K = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (1)$$

onde C é a capacitância, d é a espessura do filme fino nanoestruturado, A é a área do eletrodo, ϵ_0 é a permissividade no vácuo e k é a constante dielétrica¹⁰.

Para a determinação das curvas C-V (capacitância versus voltagem aplicada), foi utilizada a mesma configuração MFM, usando para aquisição dos dados um pequeno sinal AC de 10 mV. As medidas foram realizadas usando um analisador de impedância da marca Agilent 4294A (*Precision Impedance Analyzer*).

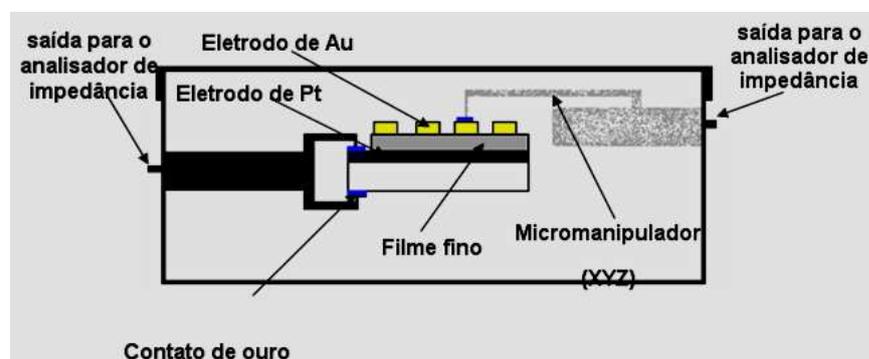
Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As Figuras 21 e 22 ilustram o esquema de blocos utilizado para a aquisição dos dados.

Figura 21: Esquema de blocos para a caracterização elétrica dos filmes finos.



Fonte: Pontes (2012).

Figura 22: Esquema do suporte para as amostras (filmes finos) utilizado para a aquisição das medidas elétricas.



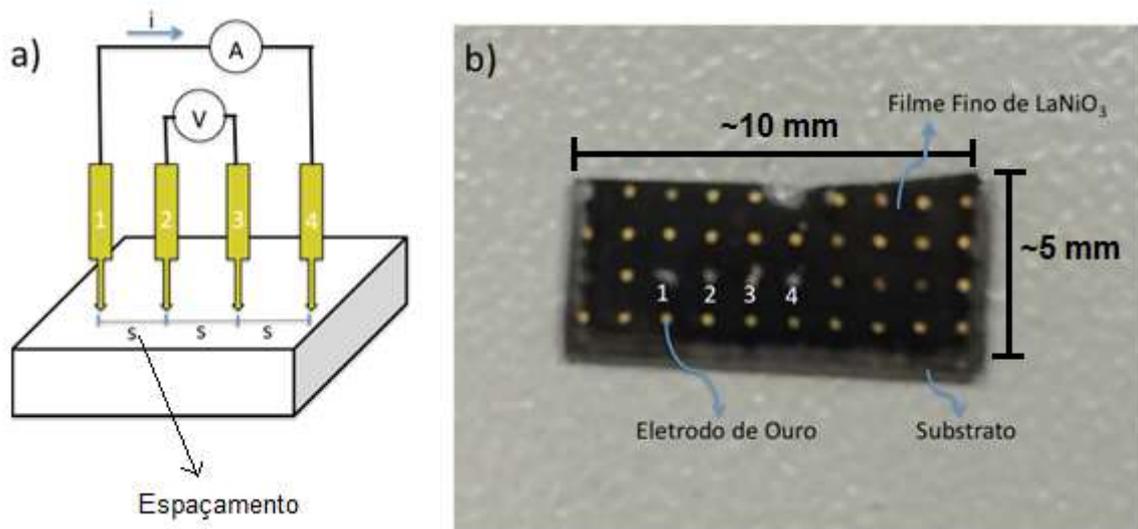
Fonte: Pontes (2012).

Para os testes ferroelétricos foram realizadas medidas de histerese variando a voltagem de -8/+8 Volts para os filmes policristalinos e -10/+10 Volts para os filmes monocristalinos.

Para a determinação da temperatura de transição de fase das amostras foram realizadas as medidas de variação da capacitância dielétrica do material em função da temperatura. A temperatura foi elevada de 20 em 20°C e medidas numa frequência de 100 kHz para os filmes finos. A temperatura foi controlada com o auxílio de um aquecedor acoplado ao porta amostra conectado a ponte LCR- 819, da marca Instek.

A caracterização elétrica dos filmes finos de LaNiO_3 sobre diferentes substratos baseia-se em técnicas de monitoramento da corrente e/ou voltagem. Para estes ensaios foi usado o método de quatro pontas⁶⁰. A Figura 23 ilustra o método de quatro pontas. Neste arranjo se aplica a corrente entre dois terminais externos e mede-se a voltagem em dois internos.

Figura 23: (a) Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas e (b) Imagem real da amostra com os terminais 1,2,3 e 4 utilizados para as medidas de quatro pontas.



Fonte: Próprio autor.

Para esses ensaios os terminais foram posicionados sobre contatos de ouro, depositados por evaporação térmica numa evaporadora (modelo HHV AUTO306). Deste modo, foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, $\rho(T)$. Para essas medidas com variação da temperatura, os filmes finos foram inseridos num criostato operando com um ciclo fechado de hélio (Janis

Research, modelo CCS150) que é controlada por um controlador de temperatura (Lake-Shore, modelo LS331S). Para a caracterização elétrica, medidas de resistência, foi utilizado um amplificador *lock-in* (marca Ametek, modelo 7265). E a resistividade foi calculada utilizando a equação abaixo:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2 \cdot R(T) \cdot d} \quad (2)$$

onde, ρ é a resistividade, $R(T)$ é a medida da resistência e d é a espessura do filme fino⁶⁰.

A densidade de fuga das amostras foi encontrada a partir das curvas corrente-tensão, onde a corrente é medida a uma tensão específica. A corrente de fuga é uma característica importante nos materiais ferroelétricos, que limita diretamente a retenção de carga e tem forte impacto sobre o ciclo de histerese ferroelétrica. Esses parâmetros são bastante sensíveis a presença de portadores de carga gerados pelos defeitos pontuais. A densidade de corrente de fuga é também uma impressão digital da qualidade do material. Os materiais ferroelétricos com baixa densidade de corrente de fuga são ideais para aplicação em dispositivos na microeletrônica. Para o estudo da densidade de corrente de fuga, as curvas corrente-voltagem, foram obtidas numa unidade Keithley 237 (marca Keithley modelo 237 High Voltage Source Unit).

3.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES FINOS TRANSPARENTES

Para a caracterização óptica os filmes finos foram depositados sobre substrato monocristalino de LaAlO_3 e SiO_2 . Estes foram caracterizados na região do UV-Vis-Nir no modo transmitância no espectrofotômetro modelo Lambda 1050 UV-Vis-Nir da marca Perkim Elmer, no intervalo entre 200-2500 nm. A partir da análise do espectro UV-Vis-Nir de cada amostra foi possível estimar o seu valor do Gap (E_{gap}), utilizando o método de Wood e Tauc⁶¹.

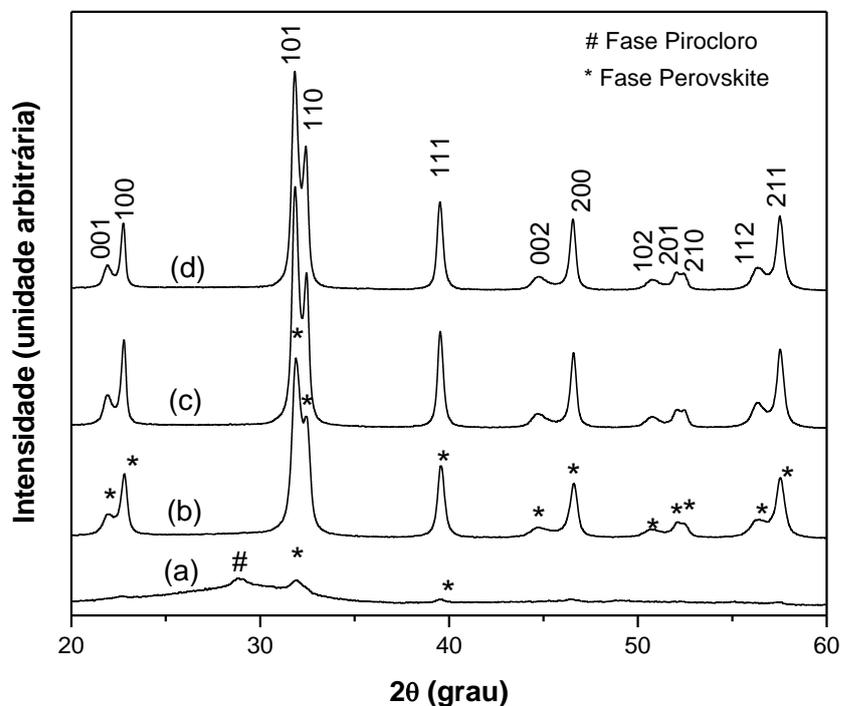
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DO PÓ de $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24)

4.1.1 Difratomia de raios X (DRX)

Inicialmente o pó de $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24) foi caracterizado por difratometria de raios X para acompanhar a evolução da cristalização em função da temperatura, para verificação da formação da fase de PCT 24, sem a presença de uma ou várias fases intermediárias, ou mesmo a separação de fases. A Figura 24 ilustra o difratograma de raios X dos pós tratados sob diferentes temperaturas de calcinação. A temperatura de calcinação foram de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C por 2 horas sob atmosfera de oxigênio.

Figura 24: Difrátograma de raios X dos pós do sistema PCT24 nas temperaturas de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.



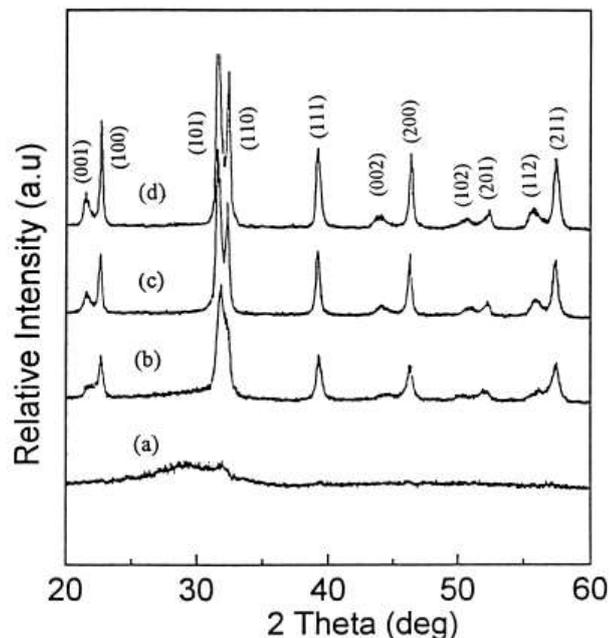
Fonte: Próprio autor.

Diante dos resultados obtidos, observou-se que à temperatura de 400°C o pó apresenta-se amorfo com presença da fase pirocloro. Com o aumento da

temperatura ocorre a transformação da fase pirocloro para a fase perovisquita, sendo esta predominante a temperaturas acima de 500°C. À temperatura de 700°C é evidente a formação de uma única fase, perovisquita, com picos mais nítidos e intensos, indicando a melhor cristalinidade. A partir do programa Rede 93 (utiliza o método dos mínimos quadrados) foram calculados os parâmetros de rede para a composição dos pós de PCT24 tomando como base de cálculo a estrutura tetragonal. A amostra tratada sob temperatura de 700°C apresentou o valor de c/a : 1.04.

O composto PbTiO_3 possui parâmetros de rede $a=b= 3.899(0)$, $c= 4.153(0)$ e tem uma distorção tetragonal teórica $c/a= 1.075$. Comparando com os valores experimentais obtidos das amostras estudadas verificou-se que estes estão condizentes com os relatados na literatura. Uma comparação do difratograma de raios X experimental obtido com o difratograma de raios X apresentado no trabalho de Bao *et al.*⁶², Figura 25, observou-se que o composto obtido, Figura 24, está de acordo com os valores característicos da tetragonalidade do PCT24.

Figura 25: Difratograma de raios X de pós do sistema PCT24 em diferentes temperaturas (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C e (d) 750°C.

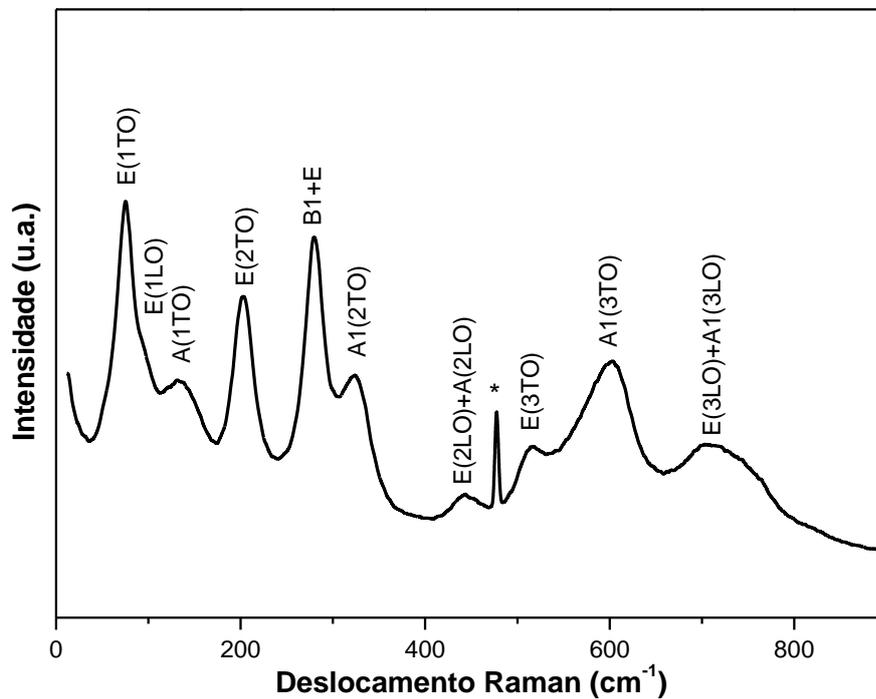


Fonte: Bao *et al.*(1999).

4.1.2 Espectroscopia Micro-Raman

Para corroborar os dados de DRX foi realizada a análise de espectroscopia Micro-Raman. A Figura 26 apresenta o espectro micro-Raman para o pó de PCT 24 tratado sob atmosfera de oxigênio à temperatura de 700°C por 2 horas. A Tabela 3 apresenta os modos Raman ativos do pó.

Figura 26: Espectro de micro-Raman do pó do sistema PCT24 na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂. Detalhe: * é referente à linha plasma do laser.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3: Modos Raman para pó do sistema PCT24.

Modos	Deslocamento Raman (cm^{-1})
<i>E(1TO)</i>	75
<i>E(1LO)</i>	84
<i>A1(1TO)</i>	131
<i>E(2TO)</i>	203
<i>B1+E</i>	280
<i>A1(2TO)</i>	320
<i>E(2LO)+A(2LO)</i>	445
<i>E(3TO)</i>	512
<i>A1(3TO)</i>	601
<i>E(3LO)+A1(2LO)</i>	712

As posições dos picos Raman com valor baixo de x ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x = 0.24$ em mol) são consistentes com aqueles de medidas prévias sobre o sistema PbTiO_3 puro e com dopantes⁶³. A estrutura do PCT24 é uma estrutura distorcida, visivelmente observada pela forte presença de vários modos Raman ativos. A presença principal dos modos fônons $E(1TO)$, $E(1LO)$, $A1(1TO)$, $E(2TO)$, $B1+E$, $A1(2TO)$, $E(2LO)+A(2LO)$, $E(3TO)$, $A1(3TO)$ e $E(3LO)+A1(2LO)$ no espectro Raman indica a fase tetragonal neste sistema. O resultado experimental obtido neste trabalho está de acordo com o trabalho de Kholkin *et al.*⁶³, onde verificou-se a semelhança dos modos ativos Raman para o sistema PCT24. Esses dados de micro-Raman corroboram os resultados obtidos nas análises de difração de raios X.

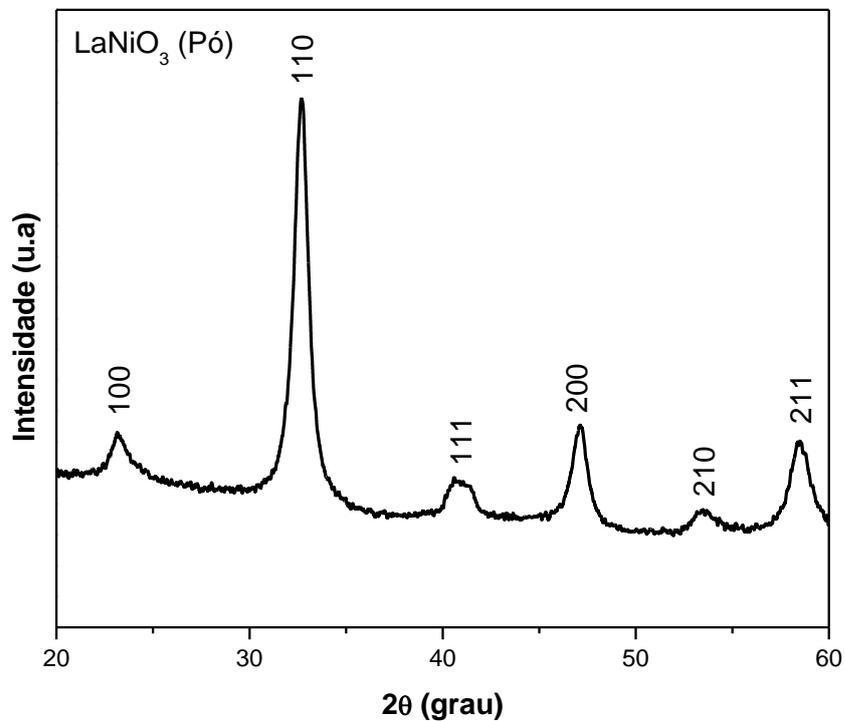
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PÓ DE LaNiO_3 (LNO)

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Inicialmente foi caracterizado o pó de LaNiO_3 (LNO). A Figura 27 ilustra o difratograma de raios-X do pó tratado na temperatura de 700°C por 4 horas sob atmosfera de oxigênio. Esta caracterização foi feita para verificação da formação da fase de LNO, sem a presença de uma ou várias fases intermediárias, ou mesmo a

separação de fases. Diante dos resultados obtidos, verificou-se que nessa temperatura de tratamento a cristalização do material é evidente e com a formação de fase apresentando-se como monofásico (apresentado uma única fase, perovisquita). Foram calculados os parâmetros de rede para cada composição de ambos os sistemas, pós e filmes finos de LNO tomando como base de cálculo a estrutura cúbica para todos. A Tabela 4 resume o parâmetro de rede para essa composição do pó.

Figura 27: Difratoograma de raios X do pó do sistema PCT24 tratados por 4 horas na temperatura de 700°C.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4: Parâmetro de rede para o sistema LaNiO_3 .

Pó	Parâmetro a (Å)
LaNiO_3	3.85

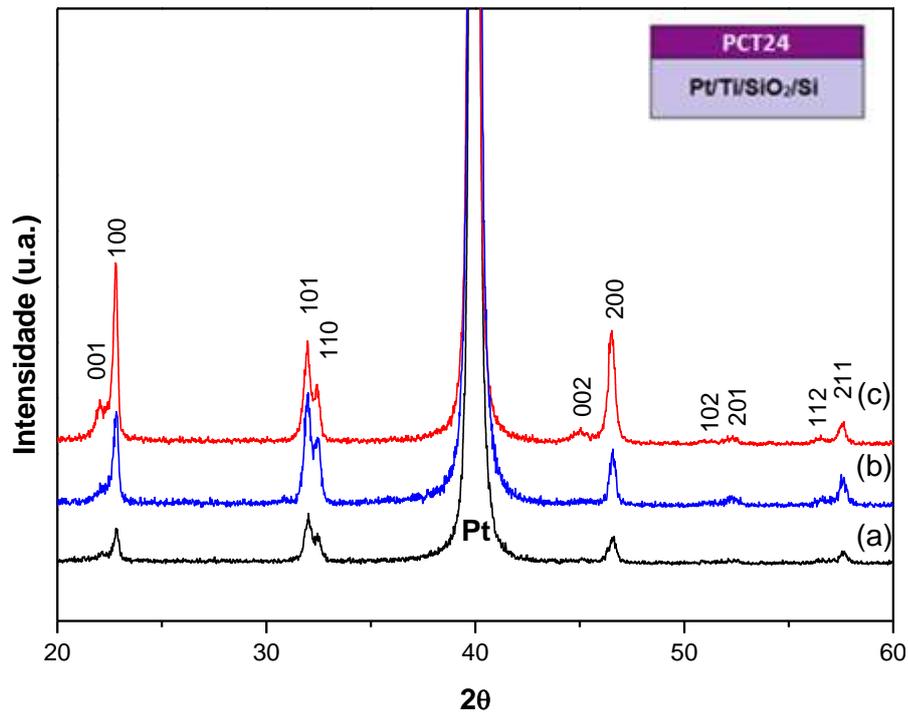
Os resultados obtidos são semelhantes ao relatado por Bao *et al.*²⁹, onde o LNO é um óxido metálico tipo perovisquita com um parâmetro de rede de aproximadamente 3.84 Å.

4.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS DE $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24)

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 28 ilustra o difratograma de raios X para os filmes finos de PCT24 depositados sobre platina ($\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$) em atmosfera de oxigênio sob diferentes temperaturas de calcinação. A temperatura de calcinação foi de 500°C, 600°C e 700°C. Este procedimento foi realizado para acompanhar a evolução da cristalização em função da temperatura. O filme fino a 700 °C apresentou o valor de c/a: 1.03 Å.

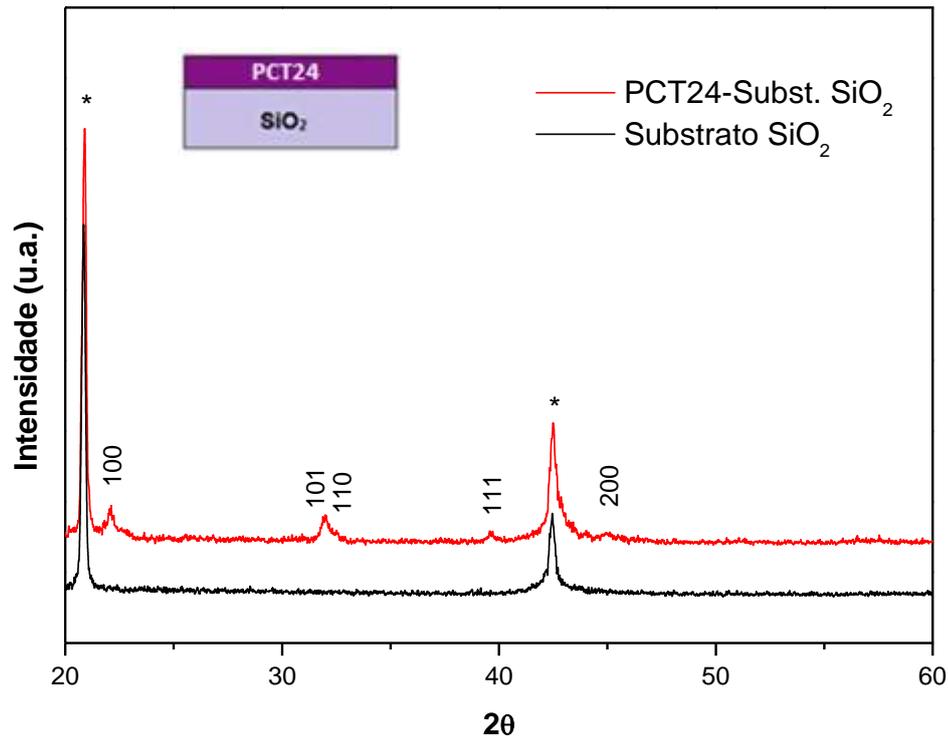
Figura 28: Difratograma de raios X dos filmes finos sobre substrato de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si) do sistema PCT24 em diferentes temperaturas. (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.



Fonte: Próprio autor.

As amostras de ambos os sistemas, pós e filmes finos, foram de natureza policristalina. Verificou-se o aumento da cristalinidade conforme o aumento da temperatura de calcinação, Figura 28. À temperatura de 500°C, o filme fino apresentou em seu difratograma os picos característicos da estrutura perovisquita tetragonal do sistema PCT24, porém os picos são de pouca intensidade, característica de material com baixa cristalinidade. Quando calcinado à temperatura de 600°C o filme fino cristaliza também na estrutura perovisquita, contudo apresenta picos mais intensos. Com o aumento da temperatura os picos ficam mais nítidos e intensos, indicando a melhor cristalinidade. Foi obtida uma maior cristalinidade à temperatura de 700°, conforme foi verificado nos resultados de DRX do pó. A Figura 29 ilustra o difratograma de raios-X para os filmes finos de PCT24 depositados sobre SiO₂ em atmosfera de oxigênio sob temperatura de 700°C.

Figura 29: Difratograma de raios-X do filme fino sobre substrato de SiO_2 do sistema PCT24.



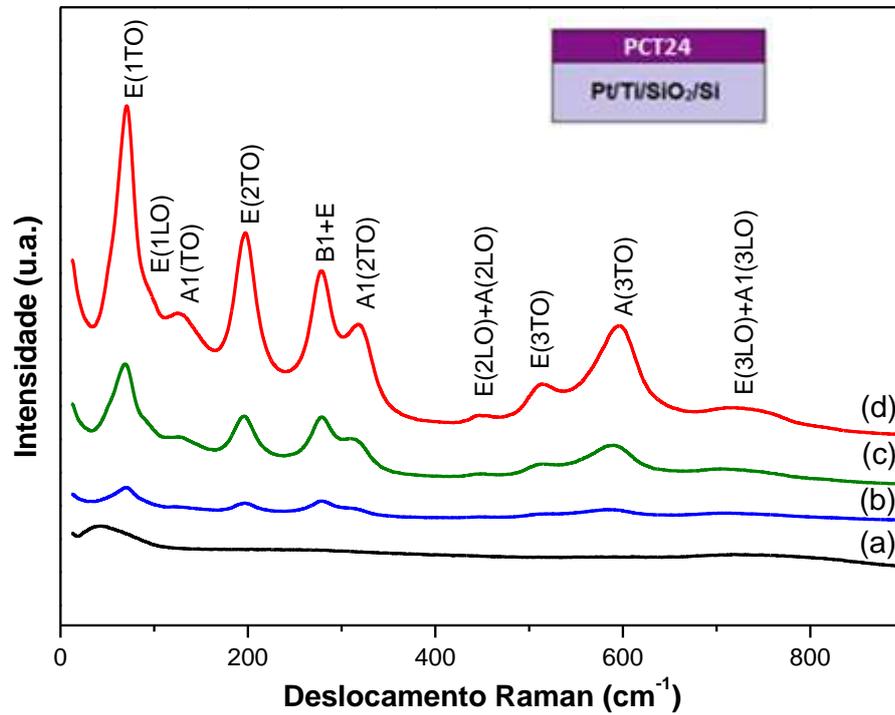
Fonte: Próprio autor.

Essas amostras de filmes finos de PCT24 depositados sobre SiO_2 foram utilizadas na caracterização óptica. O filme fino foi de natureza policristalina e com baixa intensidade dos picos, possivelmente devido a pequena espessura.

4.3.2 Espectroscopia Micro-Raman

A Figura 30 apresenta os espectros micro-Raman para os filmes finos depositados sobre substrato de platina ($\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$) do sistema PCT24 sob atmosfera de O_2 sob várias temperaturas de calcinação. A Tabela 5 apresenta as variações dos modos Raman ativos dos mesmos.

Figura 30: Espectro de micro-Raman dos filmes finos depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si do sistema PCT24 sob atmosfera de O₂ nas temperatura de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Modos Raman para os filmes finos PCT24.

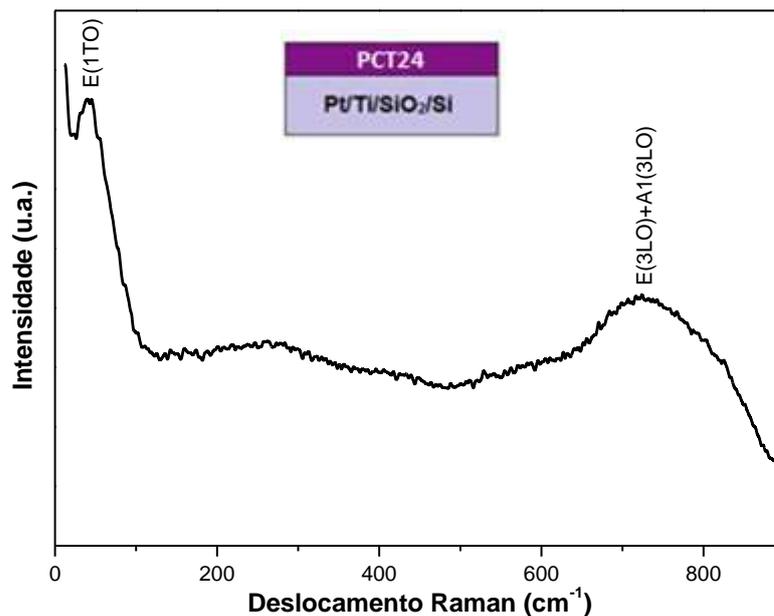
Modos	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)			
	(a)	(b)	(c)	(d)
E(1TO)	40	68	68	70
E(1LO)	71	81	74	81
A1(1TO)	-	118	121	123
E(2TO)	-	196	196	197
B1+E	-	279	279	278
A1(2TO)	-	313	314	319
E(2LO)+A(2LO)	-	467	472	462
E(3TO)	-	511	511	518
A1(3TO)	-	586	589	595
E(3LO)+A1(3LO)	726	711	703	717

Os modos de menor frequência E(1TO) e A₁(1TO) são denominados *soft modes*. Segundo Kholkin *et al.*⁶³, o modo Raman ativo A₁(3TO) está associado às

ligações das unidades TiO_6 (sítios octaedrais) e o deslocamento do “soft mode” $\text{E}(1\text{TO})$ é indicativo da ocorrência de uma modificação estrutural. Isto foi verificado em seu trabalho através da mudança de concentração de íons cálcio (Ca^{2+}) que induz a uma significativa desordem estrutural e modifica a estrutura cristalina. Portanto, observou-se através das análises de Micro-Raman, ver Figura 30 e Tabela 5, que o sistema evolui em direção ao aumento da tetragonalidade com o aumento da temperatura. Os modos Raman ativo estão de acordo com os resultados encontrados na literatura⁶². Observou-se uma evolução gradual da fase amorfa, à 400°C , para a fase cristalina com o aumento da temperatura de cristalização.

A Figura 31 apresenta a análise micro-Raman para a amostra tratada à 400°C , onde pode ser observada a ausência de vários modos Raman, característica de fase amorfa.

Figura 31: Espectro de micro-Raman dos filmes finos sobre substrato de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ do sistema PCT24 na temperatura de 400°C sob atmosfera de O_2 .



Fonte: Próprio autor.

Foi revelada pela atividade Raman uma pequena organização periódica a curto-alcance para a amostra tratada à 400°C , por exemplo, modos Raman de baixa intensidade, para o sistema PCT24. Enquanto que, para amostras tratadas entre 500 e 700°C , a organização periódica se estende por todo o cristal, ou seja, observa-se

agora uma organização periódica a curta e longa distância. Esses resultados corroboram a análise feita por difração de raios X.

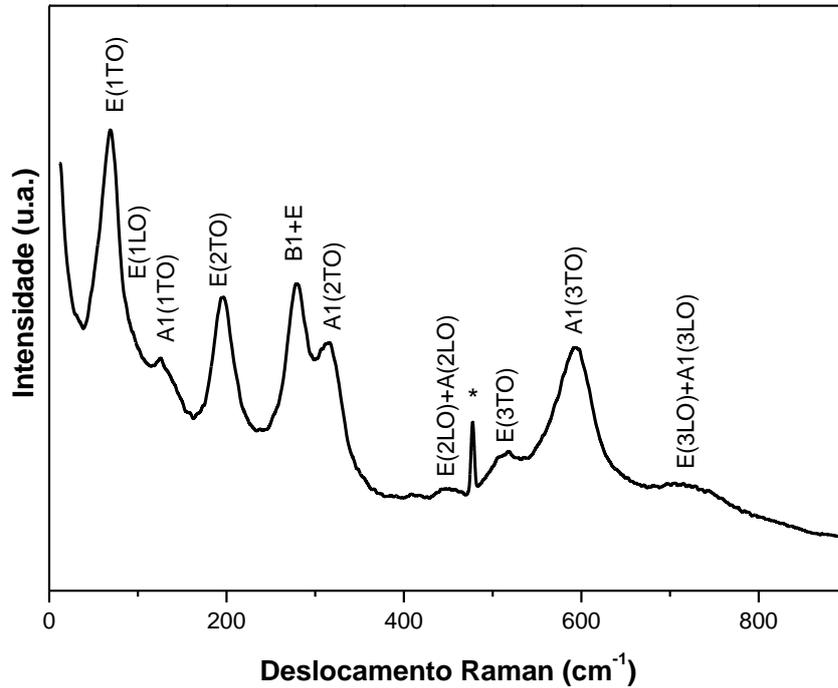
Uma comparação entre as análises de Micro-Raman dos sistemas de pó e filme fino de PCT24, mostrou diferentes valores para o *soft mode* E(1TO), conforme Tabela 6. O *soft mode* E(1TO) se deslocou para frequências maiores no sistema de pó de PCT24, indicando que no pó a estrutura cristalina está mais relaxada, onde ocorre uma desordem estrutural com distorção no octaedro, ao contrário do filme que mostrou valores menores para o *soft mode* E(1TO) devido à tensão existente entre substrato/filmes finos.

Tabela 6: Modos Raman para pó e filme fino do sistema PCT24.

Modo Raman	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	
	Pó PCT24	Filme Fino PCT24
E(1TO)	75	70

A Figura 32 apresenta o espectro micro-Raman para o filme fino do sistema PCT24 depositado sobre substrato de SiO₂ sob atmosfera de O₂ à temperaturas de calcinação de 700°C. A Tabela 7 apresenta os modos Raman ativos do mesmo.

Figura 32: Espectro de micro-Raman do filme fino de PCT24 sobre SiO₂ na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂. Detalhe: * é referente à linha plasma do laser.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7: Modos Raman para filme fino de PCT24 sobre SiO₂.

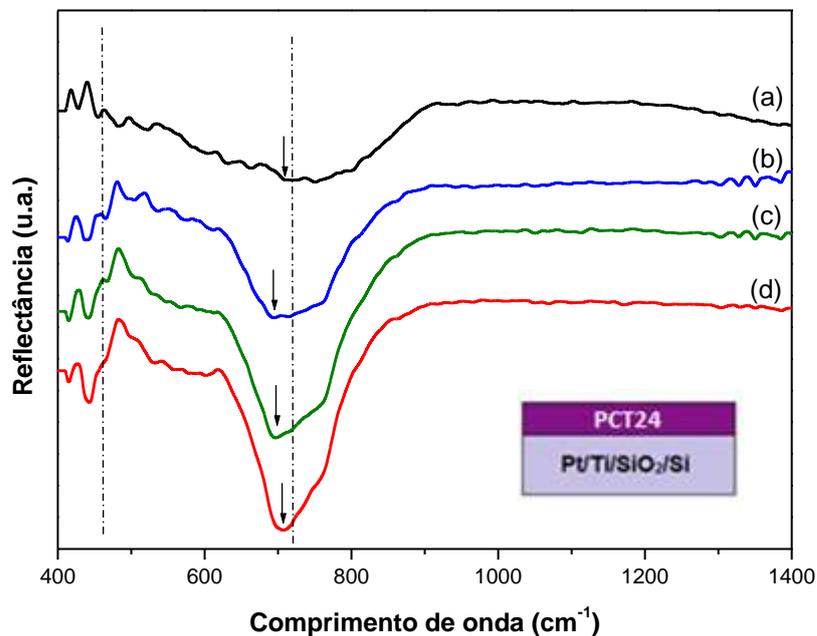
Modos	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)
<i>E(1TO)</i>	68
<i>E(1LO)</i>	82
<i>A1(1TO)</i>	124
<i>E(2TO)</i>	196
<i>B1+E</i>	279
<i>A1(2TO)</i>	313
<i>E(2LO)+A(2LO)</i>	451
<i>E(3TO)</i>	518
<i>A1(3TO)</i>	592
<i>E(3LO)+A1(2LO)</i>	704

As análises de Micro-Raman corroboram os resultados obtidos pela análise de difração de raios X onde a amostra apresenta a fase tetragonal neste sistema, observada pela existência de vários modos Raman ativos.

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IV)

Para corroborar os dados de DRX e micro-Raman foram realizadas análises de espectroscopia infravermelho com acessório de reflectância. A Figura 33 ilustra os espectros de reflectância para os filmes finos de PCT24 depositados sobre substrato de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si) calcinados sob atmosfera de oxigênio sob várias temperaturas.

Figura 33: Espectro de FT-IV para os filmes finos depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si do sistema PCT24 sob atmosfera de O₂ nas temperatura de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.

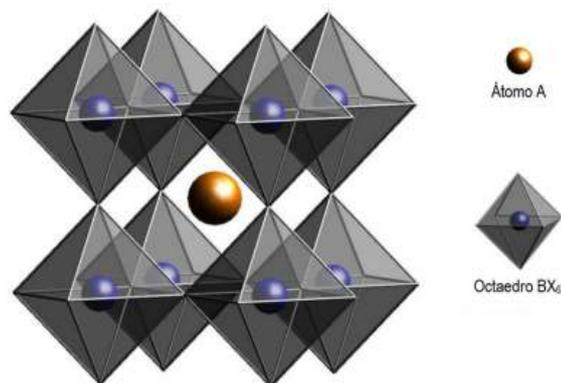


Fonte: Próprio autor.

Com o aumento da temperatura os espectros apresentam bandas bem mais definidas, indicando uma melhor organização da estrutura cristalina à media e curta distancia. As bandas na região entre 400-1000cm⁻¹ são devido aos modos ópticos longitudinal (LO) e transversal (TO) os quais estão associados com a cristalinidade do material. Essas bandas de absorção no espectro de infravermelho obtidas pela técnica de reflectância são causadas pela excitação das vibrações opticamente ativas. A principal banda observada para os diferentes tratamento térmico localizado na região de 600-800cm⁻¹ pode ser caracterizada pela vibração de estiramento da ligação Ti-O (metal-oxigênio- TiO₆). As bandas na região de menor comprimento de onda podem ser atribuídas às vibrações de estiramento Pb-O ou Ca-O. No espectro

de FT-IV obtidos por reflectância, mudança nos modos vibracionais e deslocamentos dos mesmos é uma indicação da mudança estrutural local, ou seja, uma distorção dos octaedros (TiO_6). Desta forma os espectros confirmam que houve uma alteração/distorção das unidades TiO_6 comprovadas pela melhor definição/intensidade da banda entre $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, com o aumento da temperatura¹⁰. Pode-se inferir que à temperatura de 400°C os octaedros estão mais desordenados, podendo ter ainda a existência de distorções do tipo $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ e com o aumento da temperatura ocorre um melhor ordenamento dos octaedros TiO_6 , passando a existir somente octaedros $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$. A Figura 34 apresenta a representação da estrutura de uma perovisquita ideal com destaques para os octaedros BX_6 bem ordenados, onde B representa o titânio, X representa o oxigênio e A representa o metal (o elemento modificador, Pb e Ca). Os octaedros BX_6 compartilham seus vértices formando um arranjo tridimensional que possui grandes cavidades dodecaedrais ocupadas pelos íons A o qual é coordenado pelos doze íons X mais próximos que se localizam nos vértices dos octaedros³⁰. Estes resultados de FT-IV também foram verificados pela análise de Micro-Raman.

Figura 34: Ilustração de uma estrutura de uma perovisquita ideal com destaque para os octaedros em torno do íon A.

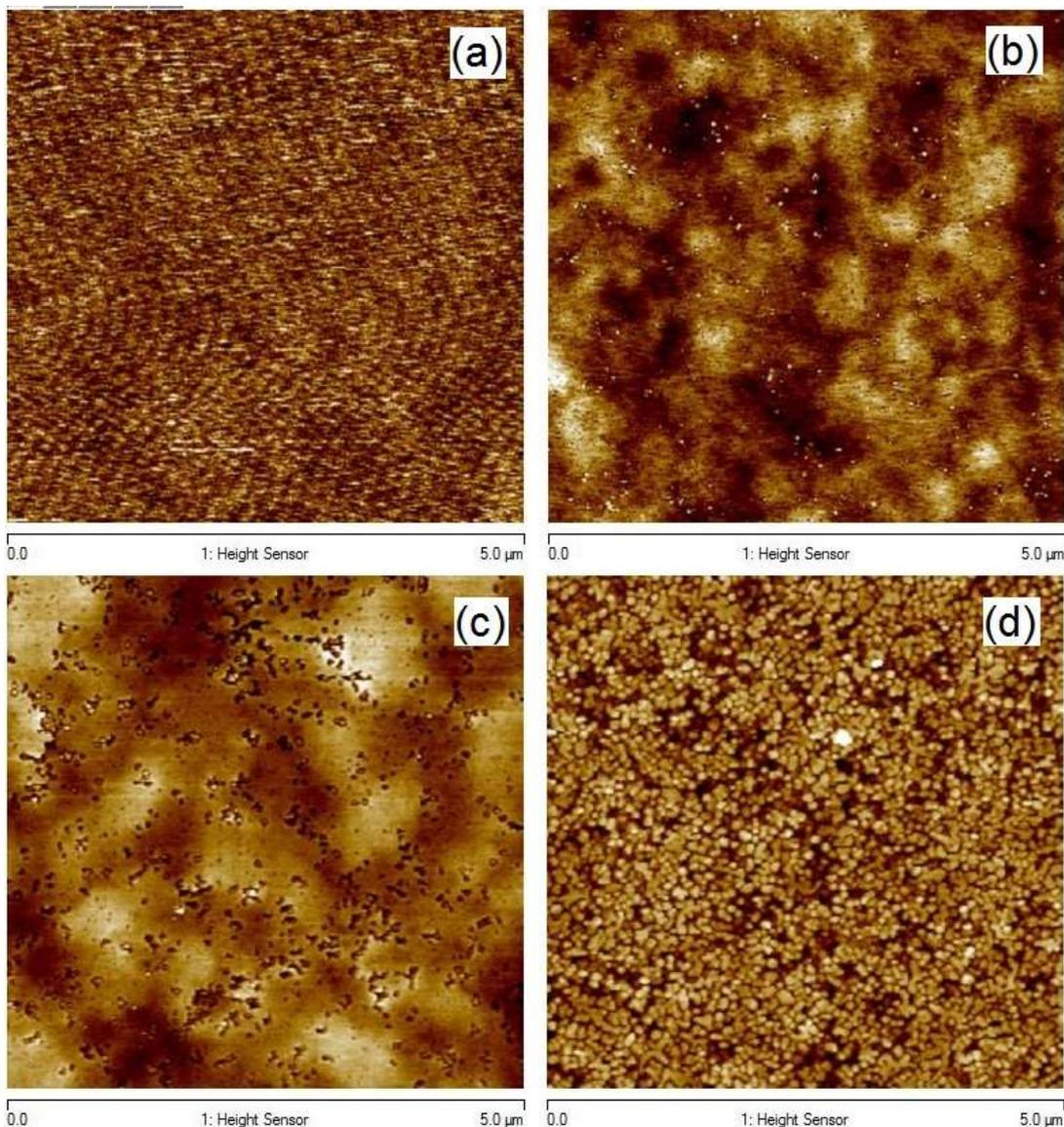


Fonte: Barbosa (2011).

4.3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Os filmes finos do sistema PCT24 depositados sobre substrato de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si) calcinados sob atmosfera de oxigênio à várias temperaturas foram caracterizados por Microscopia de Força Atômica (MFA). A Figura 35 apresenta as imagens da microestrutura desses filmes finos. Estas imagens também foram utilizadas para estimar a rugosidade superficial dos filmes e tamanho médio dos grãos.

Figura 35: Imagem da microestrutura superficial dos filmes finos do sistema PCT24 depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si tratados sob temperaturas de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.

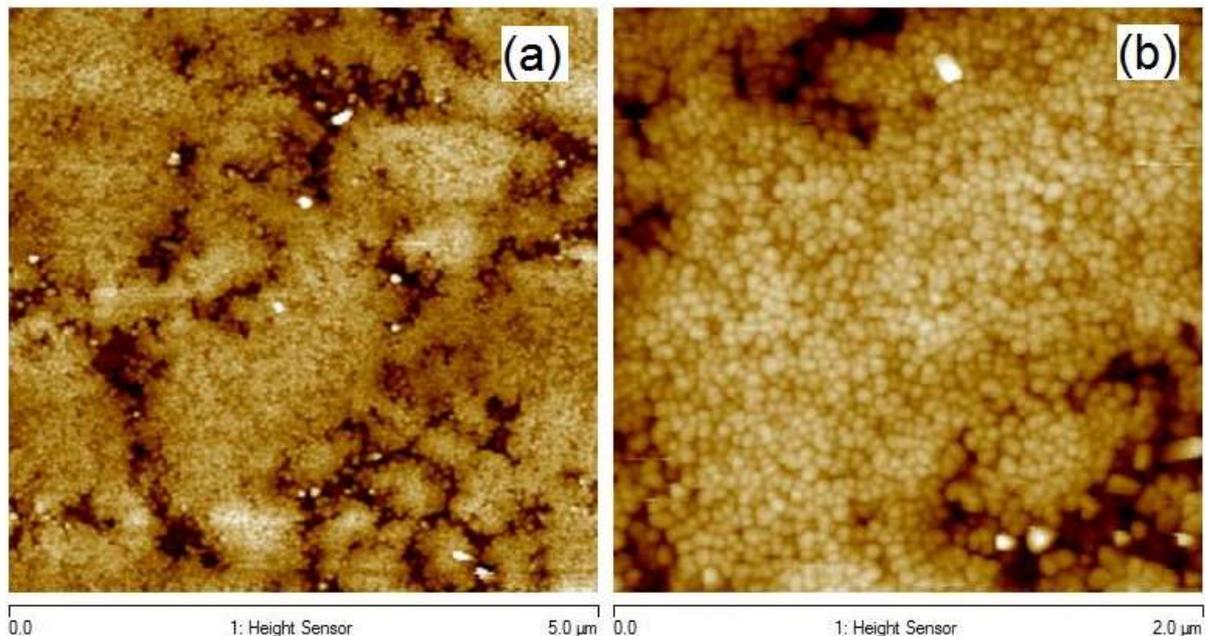


Fonte: Próprio autor.

A morfologia superficial revelou grãos de ordem de 65 nm para a amostra tratada à 700°C. Essa amostra apresentou uma microestrutura livre de trincas e precipitados. Foi observada uma microestrutura superficial com grãos homogêneos, bem definidos e esféricos para esta amostra. Observou-se que as demais amostras não apresentaram uma estrutura de grãos bem definida devido a sua pouca cristalinidade. Essas análises corroboram as análises de difração de raios X, Micro-Raman e Espectroscopia na região do Infravermelho onde ocorreu o aumento da cristalinidade do material com o aumento da temperatura.

A Figura 36 apresenta a imagem da microestrutura superficial do filme fino de PCT24 depositado sobre substrato de SiO₂ tratado sob atmosfera de oxigênio à temperatura de 700°C.

Figura 36: Imagens das microestruturas superficiais dos filmes finos de PCT24 depositados sobre substrato de SiO₂ tratado sob atmosfera de O₂ na temperatura de 700°C. Com ampliação de (a) 5 μm e (b) 2 μm.



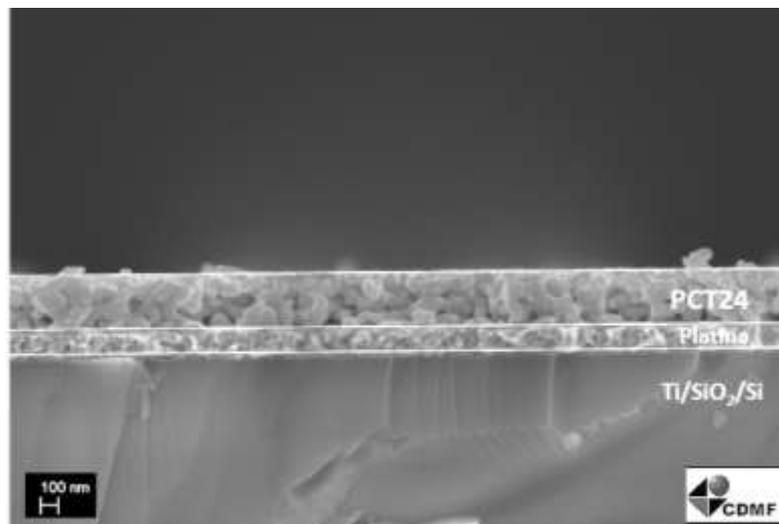
Fonte: Próprio autor.

Observou-se a presença de grãos homogêneos, definidos e esféricos, porém bem menores que todas as amostras de filmes finos apresentadas, da ordem de 20 a 30 nm.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG)

Os filmes finos do sistema PCT24, depositados sobre substrato de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si) calcinados sob atmosfera de oxigênio à várias temperaturas, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (FEG). A Figura 37 apresenta a seção transversal para o filme fino desse sistema obtida por FEG, com a demonstração da separação das camadas. Através dessa caracterização foi possível a determinação da espessura dos filmes finos, resumida na Tabela 8.

Figura 37: Seção transversal do filme fino de PCT24 depositado sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si sob temperatura de 700°C, obtida por FEG.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8: Espessuras dos filmes finos policristalinos de PCT24 tratados sob diferentes temperaturas.

Filme fino	PCT24			
	400°C	500°C	600°C	700°C
Espessura	500 nm	300 nm	275 nm	310 nm

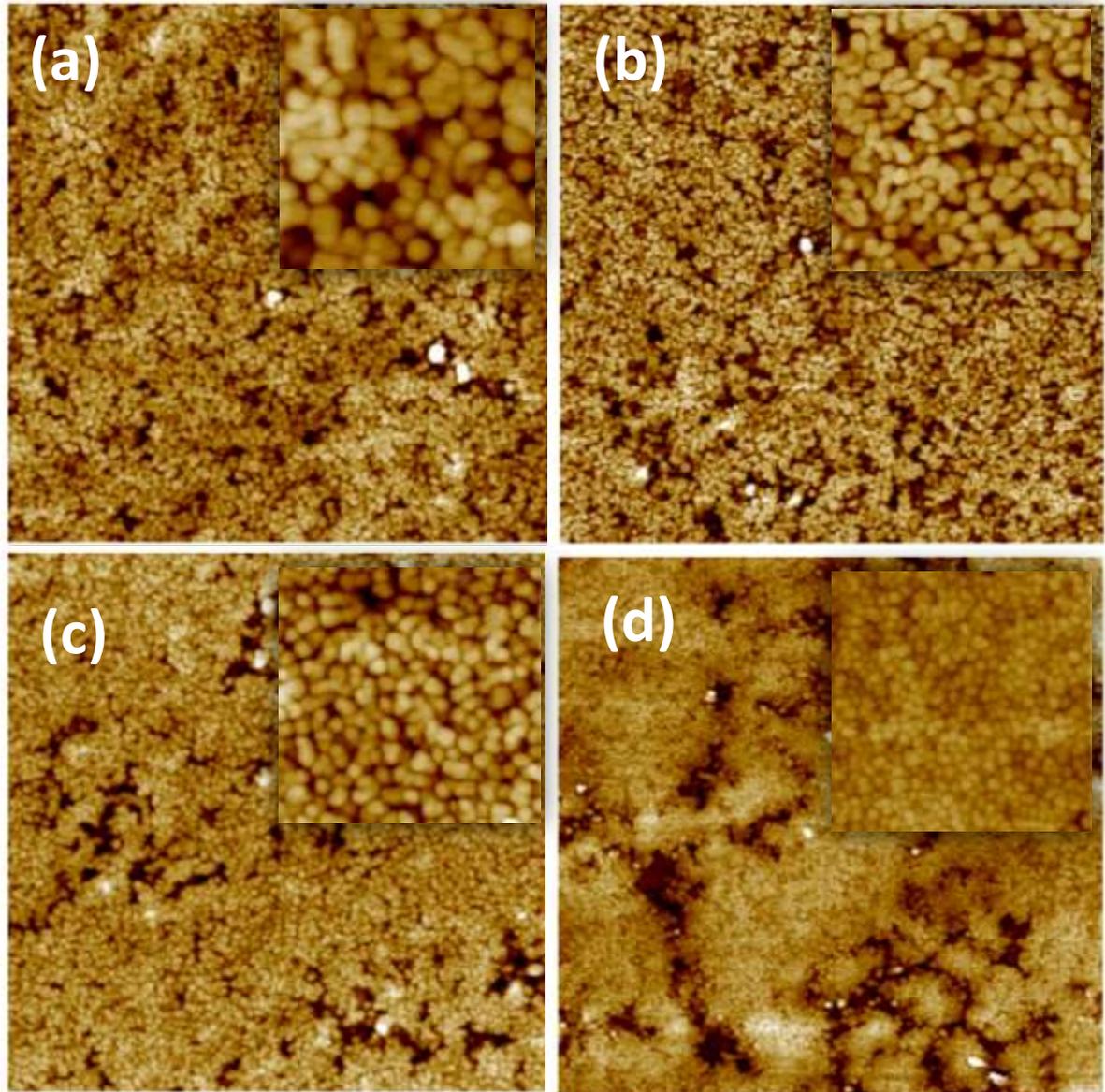
4.4 CARACTERIZAÇÕES MICROESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS TRANSPARENTES

Para a caracterização óptica foi necessário a síntese de filmes finos transparentes. Para isso, o filme fino de PCT24 foi depositado sobre vários substratos monocristalinos, são eles: LaAlO_3 (111), LaAlO_3 (001), LaAlO_3 (100) e SiO_2 . Estes foram caracterizados quanto às suas propriedades microestruturais através da Microscopia de Força Atômica (MFA) e suas espessuras foram obtidas através da Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG).

4.4.1 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A Figura 38 apresenta as imagens da microestrutura desses filmes finos.

Figura 38: Imagens ($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$) por microscopia de força atômica para os filmes finos de PCT24 depositados sobre diferentes substratos. (a) LAO (001), (b) LAO(100), (c) LAO(111) e (d) SiO_2 . O inset mostra o detalhe dos grãos, imagem $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$.



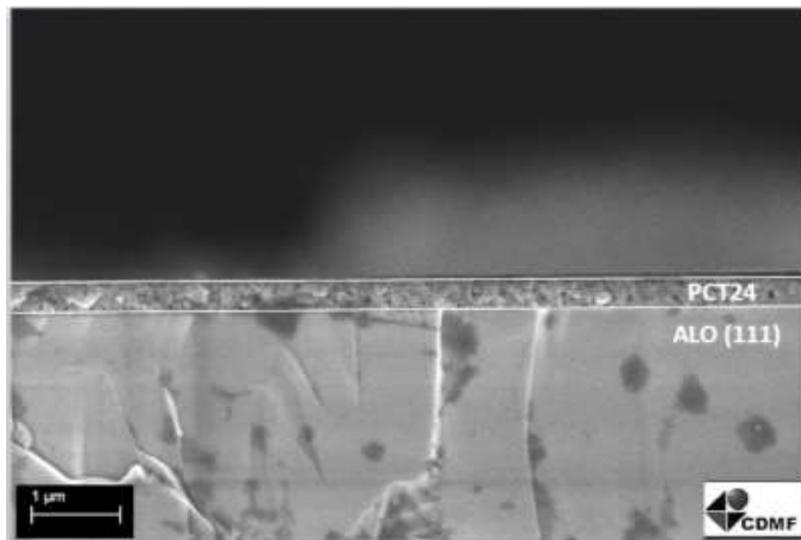
Fonte: Próprio autor.

As amostras apresentaram uma microestrutura livre de trincas e precipitados. Foi observada uma microestrutura superficial com grãos homogêneos, bem definidos e esféricos para as amostras. A amostra depositada sobre SiO_2 mostrou grãos menores do que as demais.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG)

As espessuras dos filmes finos do sistema PCT24, depositados sobre substrato de LaAlO_3 (111), LaAlO_3 (001), LaAlO_3 (100) e SiO_2 , foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG). A Figura 39 apresenta a seção transversal para o filme fino de PCT24 sobre esses substratos, realizada por FEG, com a demonstração da separação das camadas. Através dessa caracterização foi possível a determinação da espessura dos filmes finos, resumida na Tabela 9.

Figura 39: Seção transversal do filme fino de PCT24 depositado sobre substrato de LAO (111) sob temperatura de 700°C, obtida por FEG.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9: Espessuras dos filmes finos transparentes.

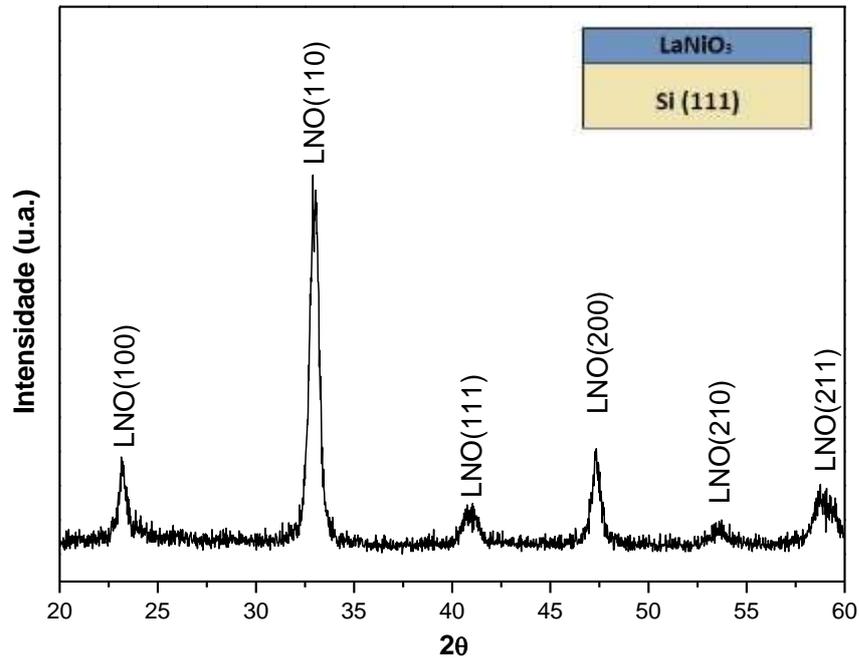
Filme fino	Amostras			
	PCT24/LAO(001)	PCT24/LAO(100)	PCT24/LAO(111)	PCT24/SiO ₂
Espessura	305 nm	442 nm	420 nm	330 nm

4.5 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS DE LaNiO_3 (LNO)

4.5.1 Difractometria de raios X (DRX)

A fim de se observar as possíveis alterações estruturais causadas pela influência dos diferentes substratos, foi realizada a análise por difração de raios X das amostras de filmes finos de LNO tratados na temperatura de 700°C por 2 horas sob atmosfera de oxigênio. As Figuras 40, 41, 42 e 43 mostram os resultados obtidos. A Tabela 10 apresenta os parâmetros de rede obtidos pelo programa Rede 93 das amostras. Notou-se pelos resultados obtidos que todos os filmes foram monofásicos, onde todos os picos de difração podem ser correlacionados com a estrutura do LaNiO_3 , não sendo observados picos referentes ao NiO ou La_2O_3 que não reagiram, ou fases secundárias decorrentes de reação entre o precursor do filme e os substratos. O filme depositado sobre substrato de $\text{Si}(111)$ cresceu com orientação aleatória, mostrando um difratograma semelhante ao pó. Este crescimento não direcionado é devido ao fato que as estruturas do filme e do substrato não serem compatíveis, ou seja, a diferença entre os parâmetros de rede dos materiais é bastante grande, o que leva à formação de núcleos de cristalização orientados aleatoriamente e conseqüentemente a formação de um filme policristalino. Este resultado está de acordo com o relatado por Tang *et al.*⁶⁴.

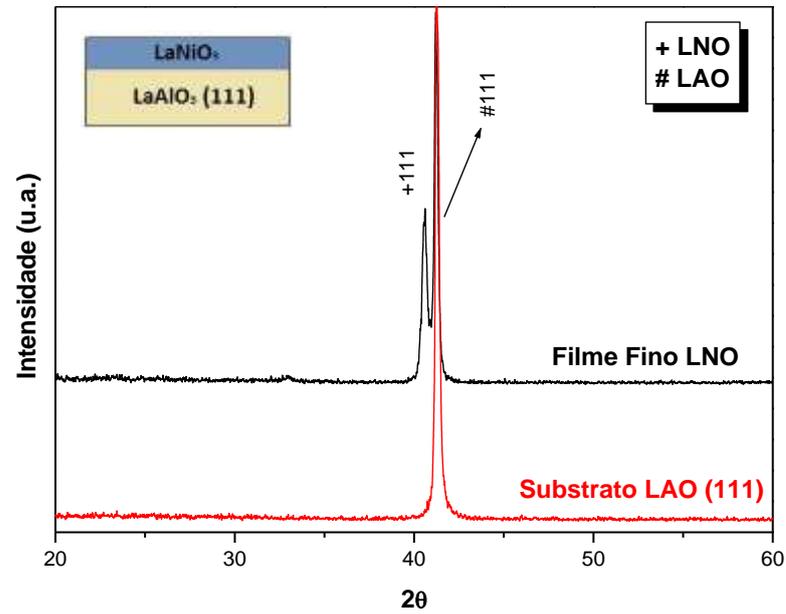
Figura 40: Difratograma de raios X do filme fino do sistema LNO depositado sobre substrato de silício (111) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂.



Fonte: Próprio autor.

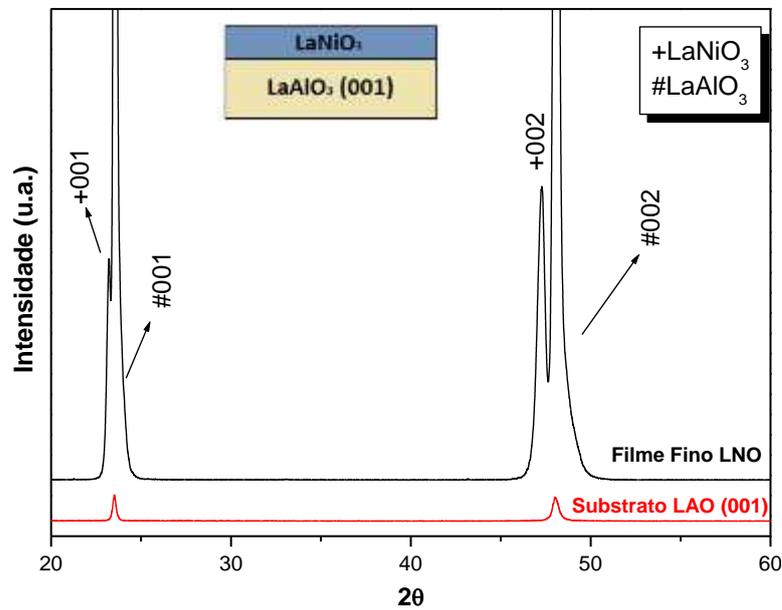
Já os filmes depositados sobre os substratos LaAlO₃ (111), LaAlO₃ (001) e LaAlO₃ (100) mostraram crescimento altamente preferencial de acordo com cada substrato. Por exemplo, o filme fino de LaNiO₃ depositado sobre o substrato de LaAlO₃ (100) mostrou picos intensos de difração referentes à direção cristalográfica (100) da fase cúbica deste material. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, bem como os observados na literatura, a orientação dos filmes foi fortemente dependente do substrato usado. Como a estrutura do niquelato de lantânio e as estruturas dos substratos são bastantes semelhantes (ambas são “perovisquitas – ABO₃” durante o processo de cristalização há uma tendência do filme crescer seguindo a estrutura do substrato, formando assim uma texturização.

Figura 41: Difratoograma de raios X do filme fino do sistema LNO depositado sobre substrato de LAO(111) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂.



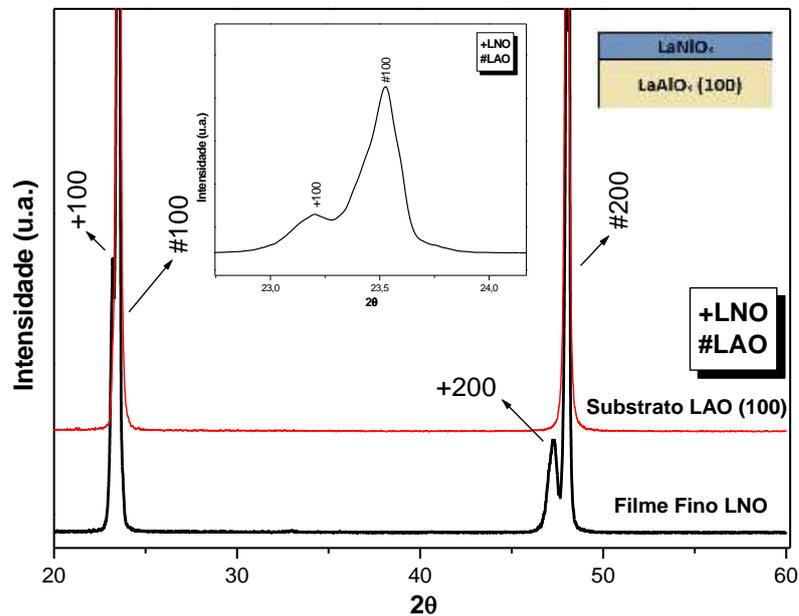
Fonte: Próprio autor.

Figura 42: Difratoograma de raios X do filme fino do sistema LNO depositado sobre substrato de LAO (001) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂.



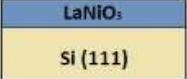
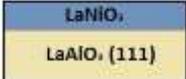
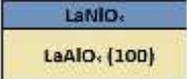
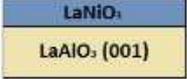
Fonte: Próprio autor.

Figura 43: Difratoograma de raios X do filme fino do sistema LNO depositado sobre substrato de LAO (100) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂. Inset: Deconvolução dos picos (100) do filme e substrato.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 10: Parâmetros de rede dos filmes finos de LNO sobre vários substratos.

Filmes	LNO/Si(111)	LNO/LAO(111)	LNO/LAO(100)	LNO/LAO(001)
Parâmetro de rede a (Å)	3.83	3.86	3.85	3.84
Estrutura				

O crescimento preferencial de filmes finos é bastante interessante, pois se sabe a partir de resultados apresentados na literatura que os filmes texturizados/epitaxiais têm melhores propriedades condutoras que os filmes policristalinos devido à maior perfeição da rede cristalina, e também porque há a possibilidade de crescer filmes dielétricos com alto grau de orientação, o que pode melhorar em muito as propriedades dos capacitores.

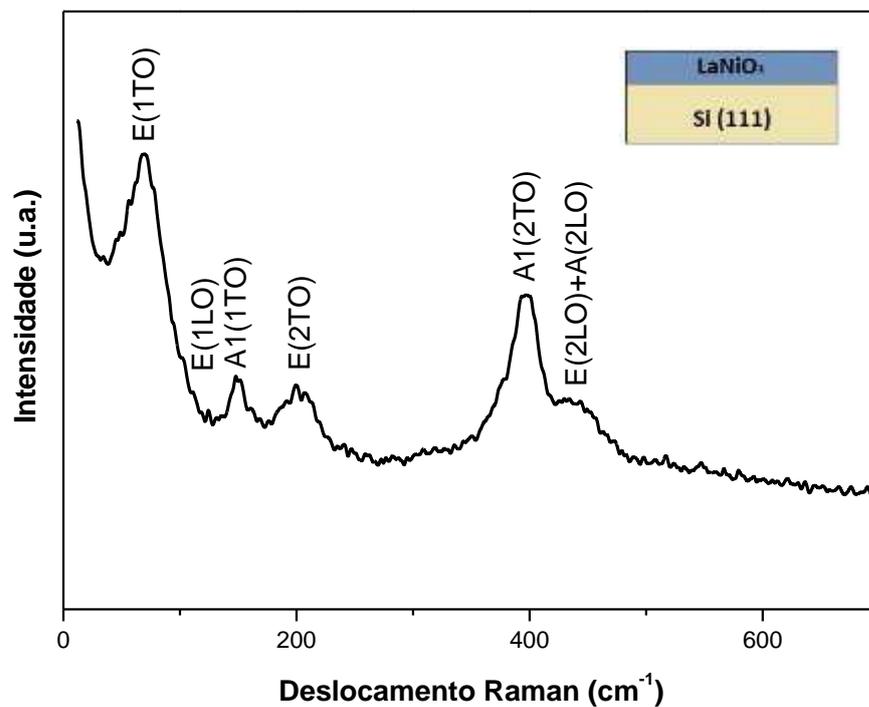
No que diz respeito aos parâmetros de rede dos diferentes filmes, pode-se dizer que todos os valores estão condizentes com os valores encontrados na literatura. Foi relatado que o parâmetro de rede de filmes finos LNO é

aproximadamente 3.84 Å, similar ao de filmes finos ferroelétricos com estrutura perovisquita, com isso combina bem com PT, PZT, STO e LAO³⁹⁻⁴⁰.

4.5.2 Espectroscopia Micro-Raman

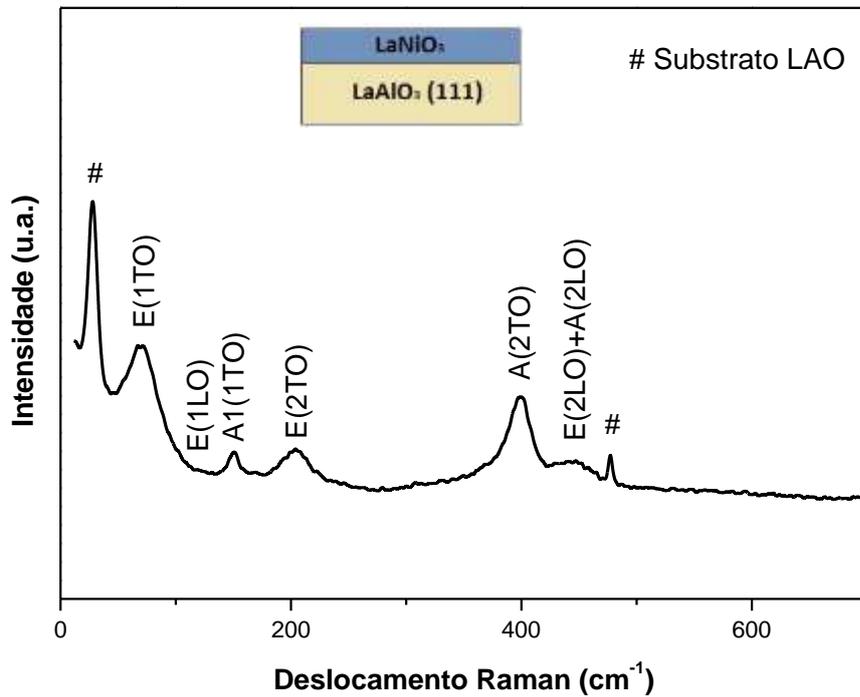
As Figuras 44, 45, 46 e 47 apresentam os espectros micro-Raman para os filmes finos de LNO depositados sobre substratos de Si (111), LaAlO₃ (111), LaAlO₃ (001), LaAlO₃ (100) e tratados sob atmosfera de O₂ à temperatura de calcinação de 700°C. A Tabela 11 apresenta as variações dos modos Raman ativos das mesmas.

Figura 44: Espectro de micro-Raman do filme fino do sistema LNO sobre substrato de Si(111) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂.



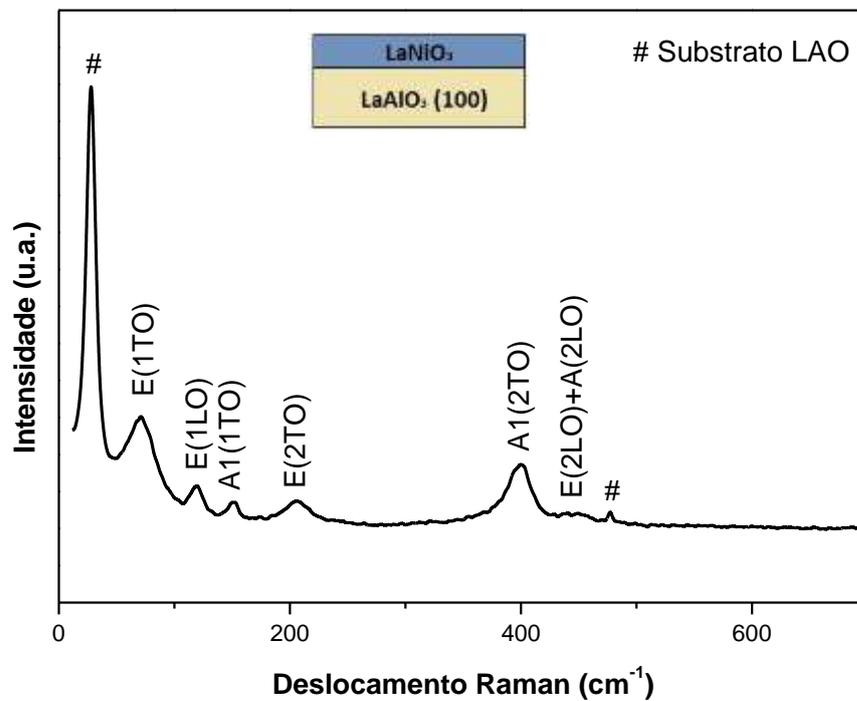
Fonte: Próprio autor.

Figura 45: Espectro de micro-raman do filme fino do sistema LNO sobre substrato de LAO(111) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂.



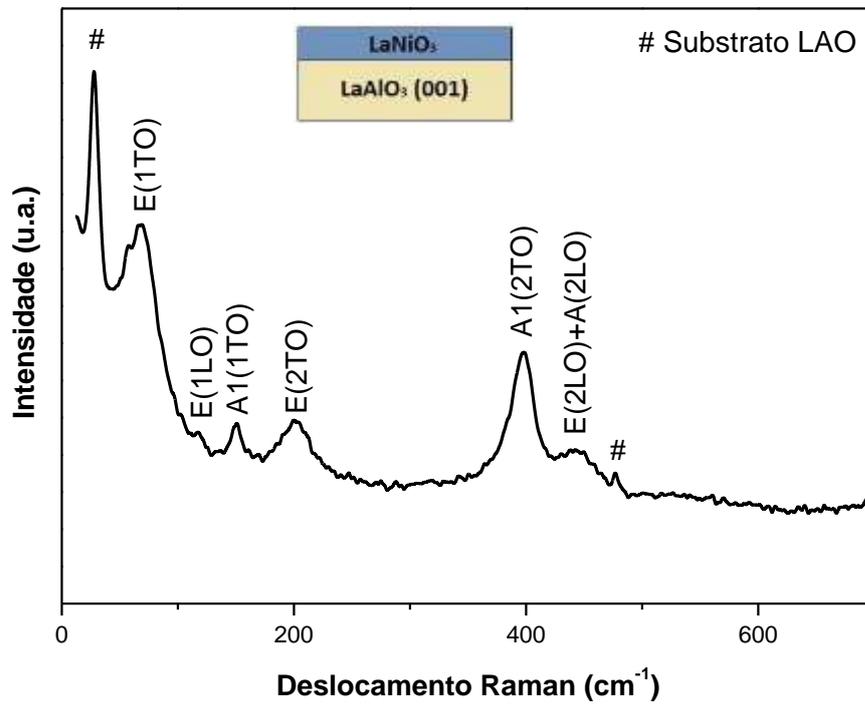
Fonte: Próprio autor.

Figura 46: Espectro de micro-raman do filme fino do sistema LNO sobre substrato de LAO (100) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂.



Fonte: Próprio autor.

Figura 47: Espectro de micro-raman do filme fino do sistema LNO sobre substrato de LAO(001) na temperatura de 700°C sob atmosfera de O₂.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 11: Modos Raman para os filmes finos de LNO sobre diferentes substratos.

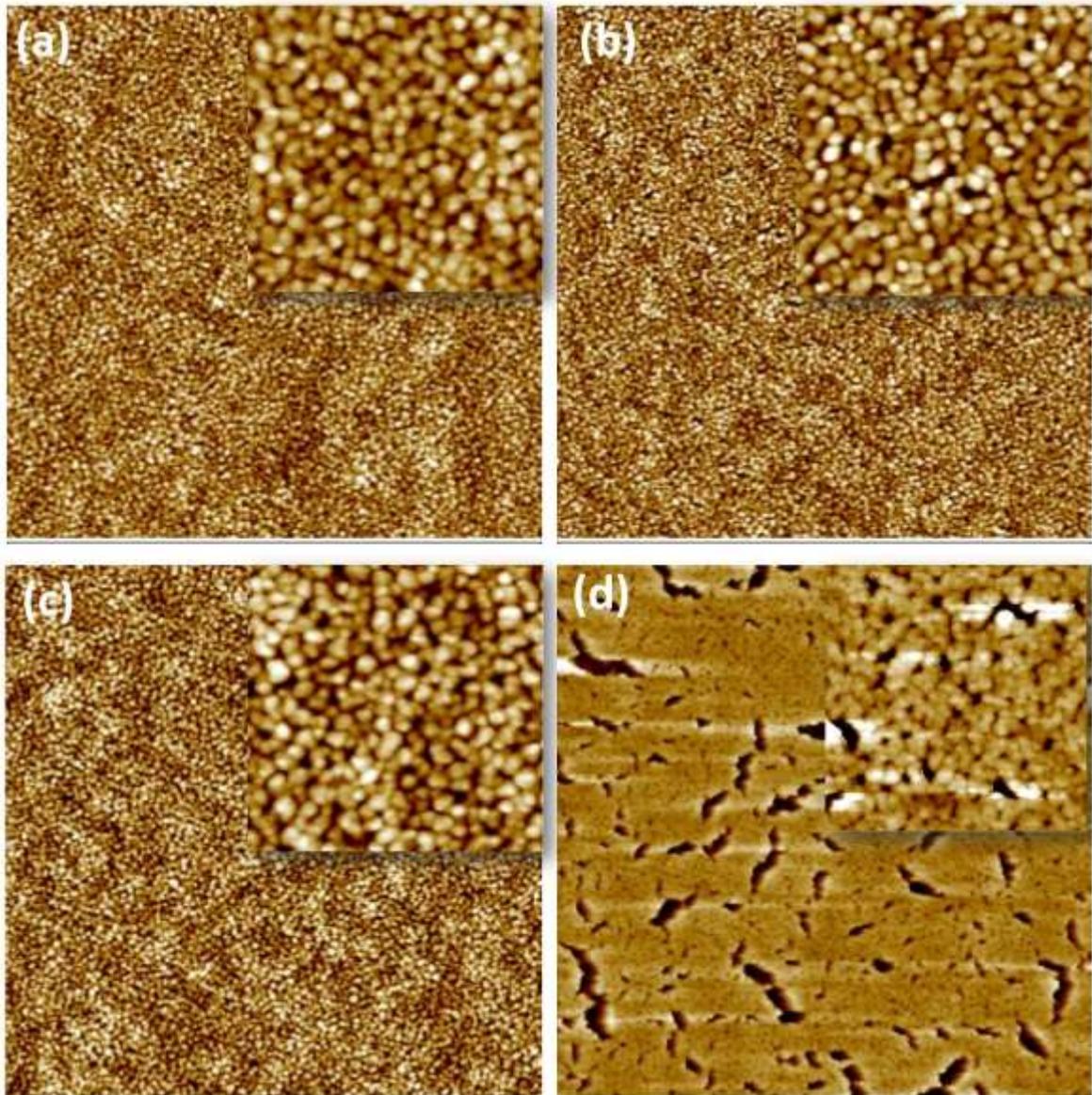
Modos	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)			
	LNO/LAO(100)	LNO/LAO(001)	LNO/LAO(111)	LNO/Si(111)
<i>E(1TO)</i>	69	64	67	67
<i>E(1LO)</i>	118	117	118	119
<i>A1(1TO)</i>	151	150	150	150
<i>E(2TO)</i>	206	201	203	200
<i>A1(2TO)</i>	399	397	398	397
<i>E(2LO)+A(2LO)</i>	443	440	440	432

As amostras apresentaram uma organização periódica que se estende por todo o cristal, ou seja, observa-se uma organização periódica a curta e longa distância. Esses resultados corroboram a análise feita por difração de raios X. A presença principal dos modos fônons *E(1TO)*, *E(1LO)*, *A1(1TO)*, *E(2TO)*, *A1(2TO)* e *E(2LO)+A(2LO)* é característica da fase cúbica do material.

4.5.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Os filmes finos do sistema LaNiO_3 depositados sobre diferentes substratos e tratados sob atmosfera de O_2 à temperatura de calcinação de 700°C foram caracterizados por microscopia de Força Atômica (MFA). A Figura 48 apresenta as imagens da microestrutura desses filmes finos. Estas imagens também foram utilizadas para a determinação da rugosidade superficial dos filmes e tamanho médio dos grãos. A Tabela 12 resume os dados de rugosidade e tamanho médio dos grãos.

Figura 48: Imagens ($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$) por microscopia de força atômica para os filmes finos de LNO depositados sobre diferentes substratos e orientações. (a) LAO (001), (b) LAO(100), (c) LAO(111) e (d) Si(111). O inset mostra o detalhe dos grãos, imagem $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 12: Dados sobre a microestrutura superficial dos filmes de LNO sobre diferentes substratos obtidos por MFA.

Amostras	Rugosidade, nm	Tamanho médio de grão, nm
LNO/Si (111)	12,6	20
LNO/LAO (111)	5,6	40
LNO/LAO (001)	4,8	40
LNO/LAO (100)	5,2	40

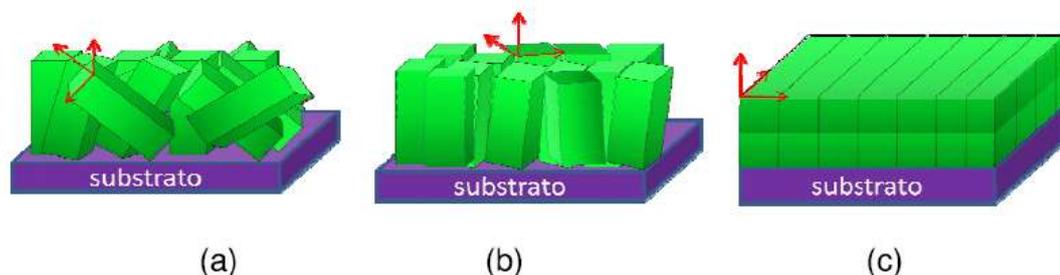
Observou-se que os filmes finos com crescimento preferencial mostraram morfologia bastante homogênea, sem trincas, baixa rugosidade superficial e sem macropartículas. Este resultado é bastante satisfatório para sua aplicação como eletrodo. Por outro lado, o filme depositado sobre Si(111) apresentou um tamanho médio de grão menor, uma superfície bastante rugosa, além de várias micro trincas na superfície.

4.6 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS COM CONFIGURAÇÃO DE MULTICAMADAS

4.6.1 Difratometria de raios X (DRX)

A partir da análise dos óxidos perovisquitas PCT24 e LaNiO_3 na forma de pó e a confirmação da solução sólida, de forma a não apresentar uma segunda fase, foram então preparados e caracterizados os filmes finos com configuração de multicamadas depositados sobre diferentes substratos e tratados na temperatura de 700°C por 2 horas sob atmosfera de oxigênio. A Figura 49 ilustra as possibilidades de crescimento de filmes finos de acordo com a similaridade de parâmetros de rede entre o filme e o substrato¹⁰.

Figura 49: Diagrama esquemático de cristalitos em; (a) filme policristalino com orientação aleatória, (b) filme texturizado com pequena orientação preferencial, (c) filme epitaxial com forte orientação preferencial.

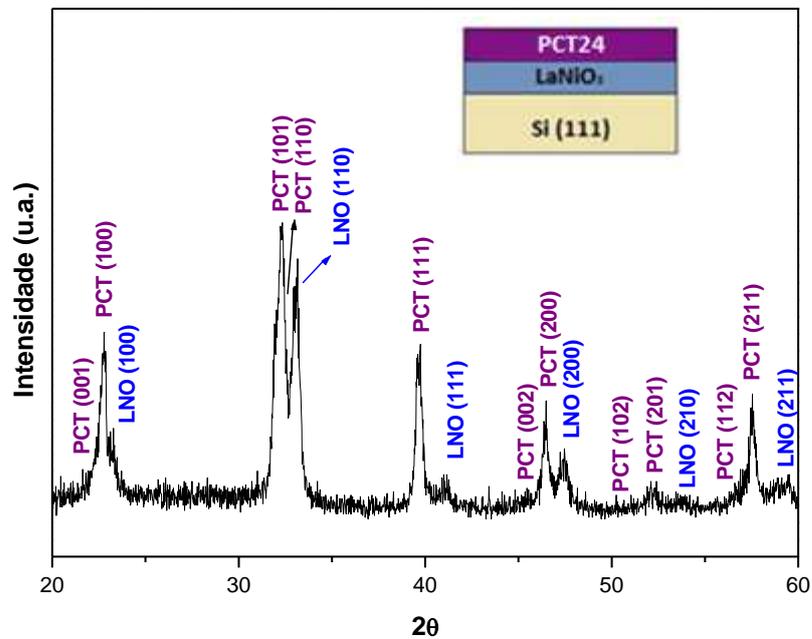


Fonte: Pontes (2012).

Desta maneira a escolha adequada do substrato com seus respectivos parâmetros de rede **a** e **c** é um importante aliado para a obtenção de filmes finos com orientação preferencial.

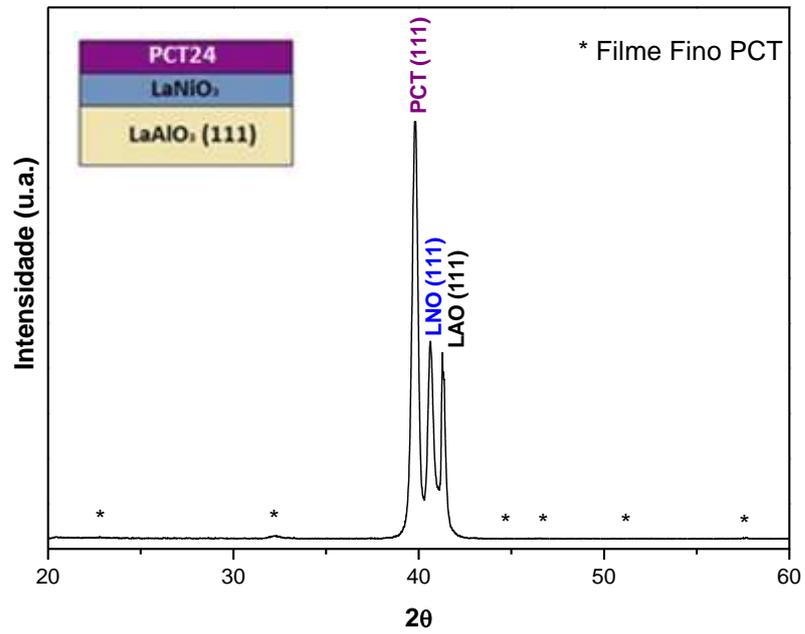
A fim de se observar as possíveis alterações estruturais causadas pela influência dos diferentes substratos, foi realizada a análise por difração de raios X. As Figuras 50, 51, 52 e 53 mostram os resultados obtidos dos filmes finos de PCT24 depositados sobre o eletrodo de base LaNiO_3 sobre diferentes substratos. A Tabela 13 apresenta os parâmetros de rede dos mesmos. Uma vez obtido o crescimento dos filmes finos de LNO sobre os substratos policristalinos e monocristalinos, os filmes finos de PCT24 foram depositados sobre esta arquitetura, ou seja, nas seguintes configurações de multicamadas: PCT24/LNO/Si(111), PCT24/LNO/LAO(111), PCT24/LNO/LAO(001) e PCT24/LNO/LAO(100).

Figura 50: Difratoograma de raios X do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/Si(111).



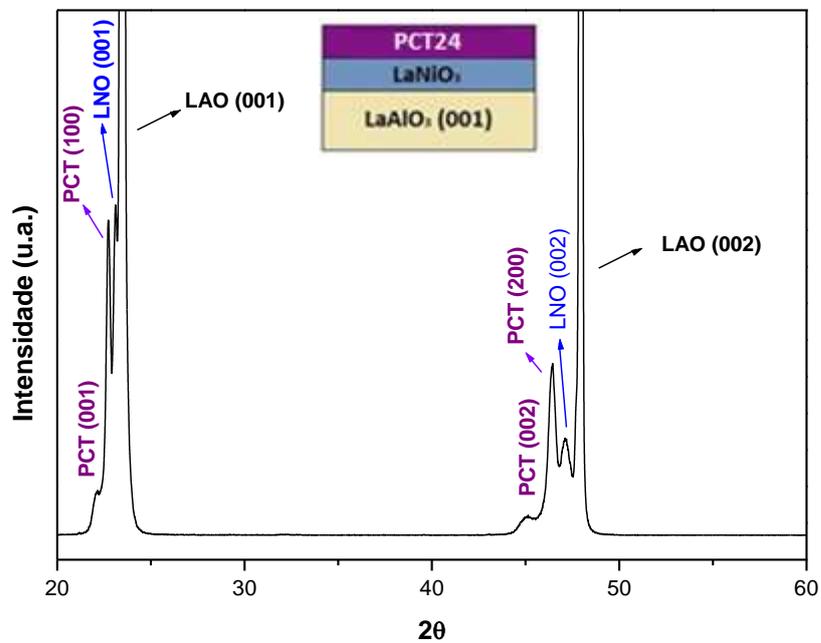
Fonte: Próprio autor.

Figura 51: Difratoograma de raios x do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LAO(111). * são picos de menor intensidade do PCT24.



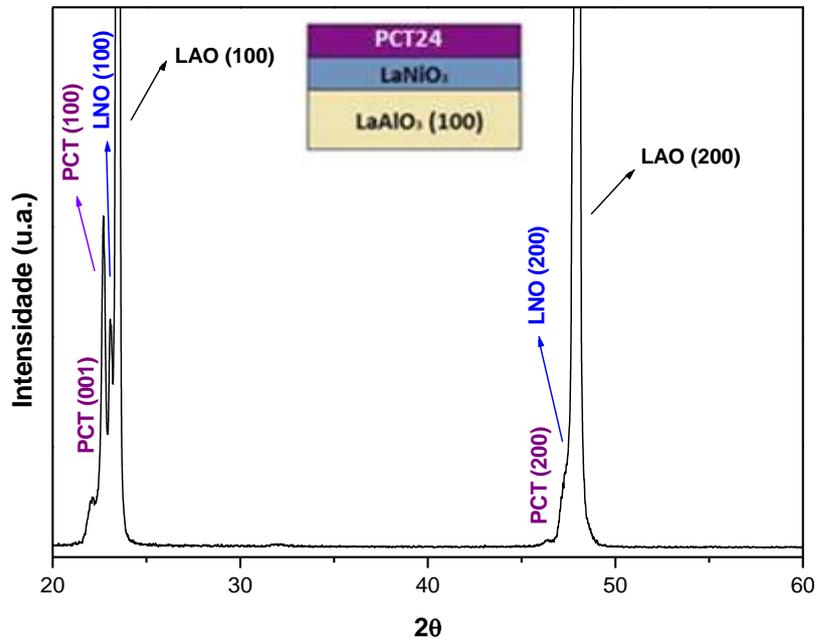
Fonte: Próprio autor.

Figura 52: Difratoograma de raios x do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LAO(001).



Fonte: Próprio autor.

Figura 53: Difratograma de raios x do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LAO(100).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 13: Parâmetros de rede dos filmes finos com configuração de multicamadas.

Filmes	PCT/LNO/Si(111)	PCT/LNO/LAO(111)	PCT/LNO/LAO(001)	PCT/LNO/LAO(100)
c/a (Å)	1.02	1.04	1.04	1.04
Estrutura				

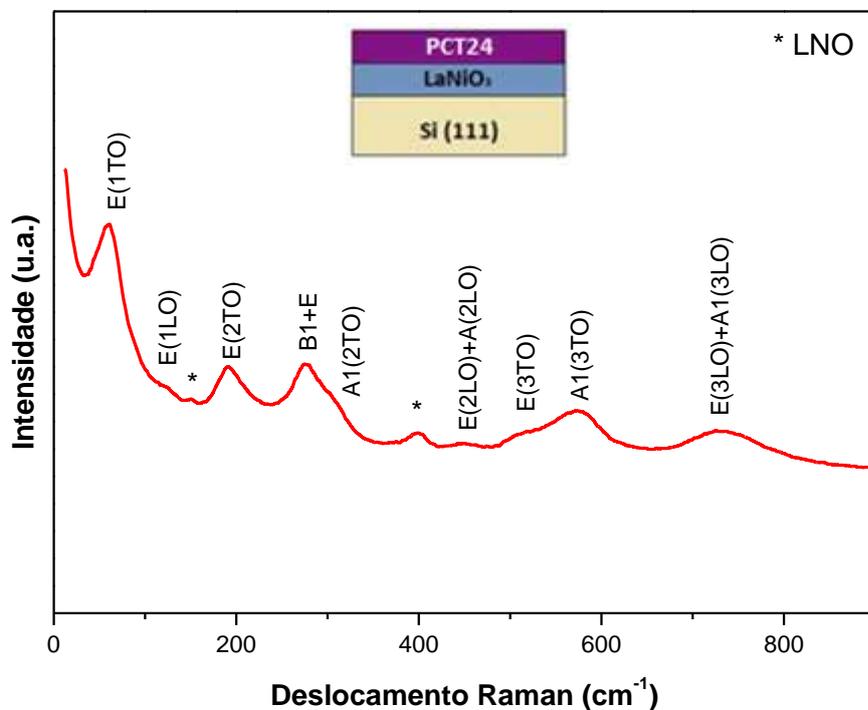
O filme fino de arquitetura PCT24/LNO/Si(111) revelou um crescimento policristalino, conforme Figura 50. No entanto, a presença de picos intensos nos filmes finos de multicamadas depositados sobre substratos monocristalinos (LaAlO_3) indica que os filmes finos apresentaram alto grau de orientação (texturizados) quando depositados sobre os substratos monocristalinos. Isso é observado pelos intensos picos (111) para o sistema de multicamadas PCT24/LNO/LAO(111), picos (001) e (002) para o sistema PCT24/LNO/LAO(001) e picos (100) e (200) para o sistema PCT24/LNO/LAO(100), conforme Figuras 50 a 53.

Uma consequência da orientação preferencial nestes filmes finos pode estar relacionada a uma melhor cristalização na interface filme/substrato, devido a um dos parâmetros da célula unitária (a, b ou c) do LaAlO_3 (a: 3.79 Å), LaNiO_3 (a: 3.84 Å) e PCT24 (a: 3.90 Å /c: 4.15 Å) serem próximos, sendo esta uma das condições ideais para o crescimento preferencial ou epitaxial de filmes finos¹⁰.

4.6.2 Espectroscopia Micro-Raman

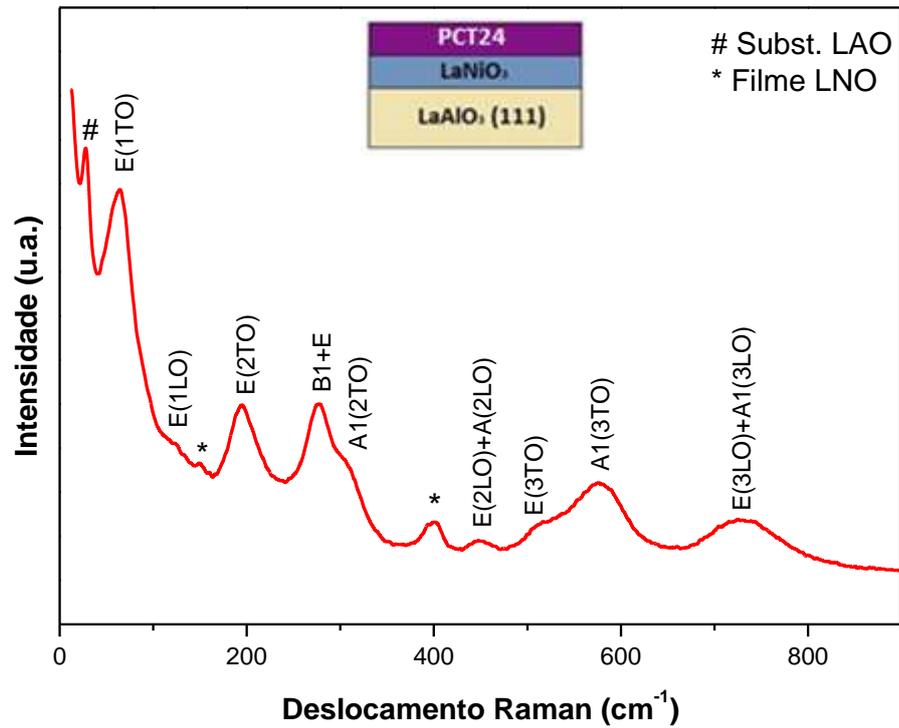
As Figuras 54, 55, 56 e 57 apresentam os espectros micro-Raman não polarizados para os filmes finos nas seguintes configurações de multicamadas: PCT24/LNO/Si(111) PCT24/LNO/LAO(111), PCT24/LNO/LAO(001) e PCT24/LNO/LAO(100) tratados sob atmosfera de O_2 à temperatura de calcinação de 700°C. A Tabela 14 apresenta os modos Raman dos mesmos.

Figura 54: Espectro de micro-Raman do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/Si(111) tratados sob atmosfera de O_2 à temperatura de calcinação de 700°C.



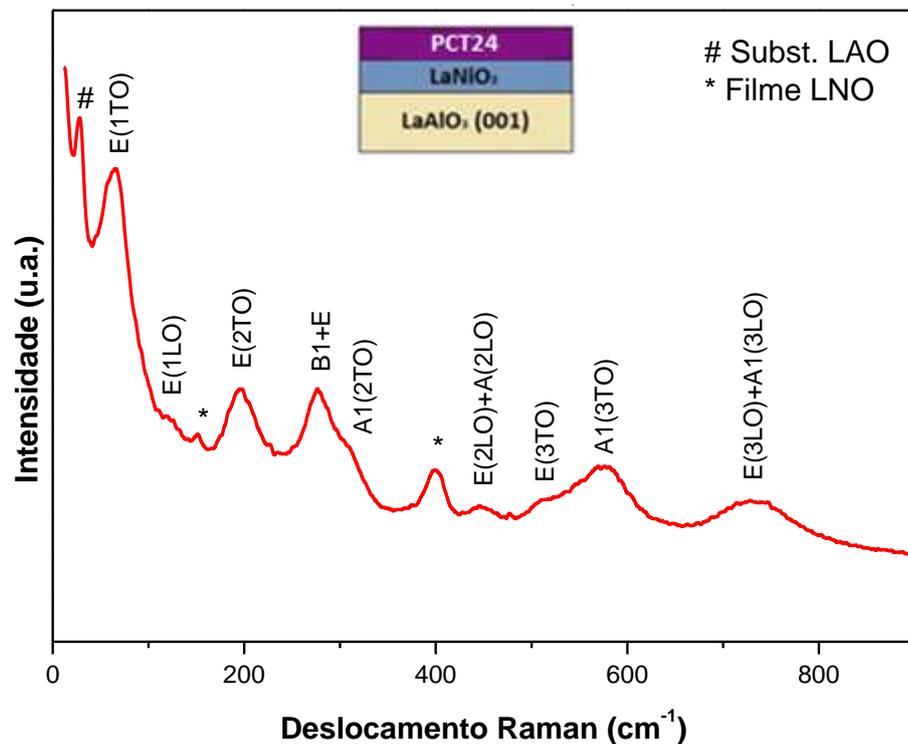
Fonte: Próprio autor.

Figura 55: Espectro de micro-raman do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LNO(111) tratados sob atmosfera de O_2 à temperatura de calcinação de $700^\circ C$.



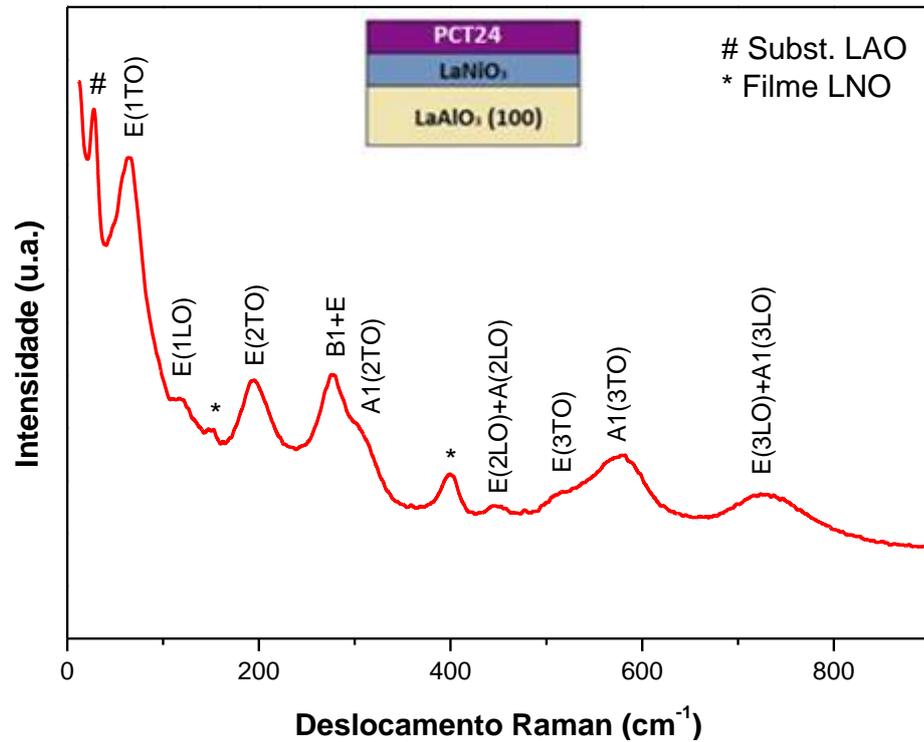
Fonte: Próprio autor.

Figura 56: Espectro de micro-Raman do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LNO(001) tratados sob atmosfera de O_2 à temperatura de calcinação de $700^\circ C$.



Fonte: Próprio autor.

Figura 57: Espectro de micro-raman do filme fino com configuração de multicamadas PCT24/LNO/LNO(100) tratados sob atmosfera de O₂ à temperatura de calcinação de 700°C.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 14: Modos Raman para os filmes finos com configuração de multicamadas.

Modos	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)			
	PCT/LNO/Si	PCT/LNO/LAO(111)	PCT/LNO/LAO(001)	PCT/LNO/LAO(100)
<i>E(1TO)</i>	58	61	62	61
<i>E(1LO)</i>	110	97	91	115
<i>E(2TO)</i>	193	195	196	196
<i>B1+E</i>	277	277	277	277
<i>A1(2TO)</i>	311	291	299	293
<i>E(2LO)+A(2LO)</i>	449	450	447	448
<i>E(3TO)</i>	525	514	551	522
<i>A1(3TO)</i>	575	578	579	578
<i>E(3LO)+A1(3LO)</i>	731	729	729	727

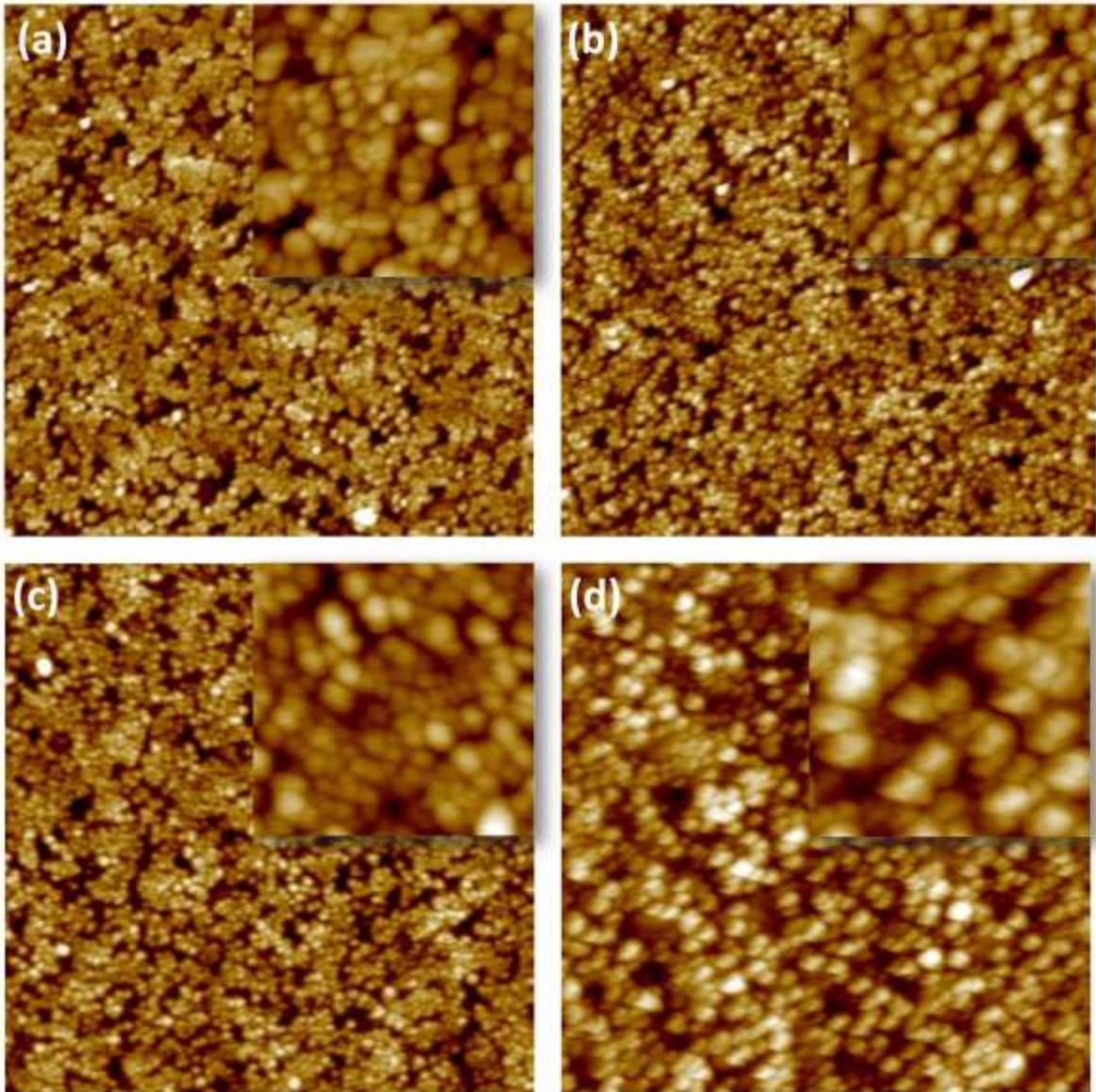
A estrutura dos filmes finos com configuração de multicamadas é uma estrutura cristalina distorcida, visivelmente observada pela forte presença de vários modos Raman ativos, caracterizando sua estrutura tetragonal. A presença principal dos modos fônons *E(1TO)*, *E(1LO)*, *E(2TO)*, *B1+E*, *A1(2TO)*, *E(2LO)+A(2LO)*, *E(3TO)*, *A1(3TO)* e *E(3LO)+A1(2LO)* no espectro Raman indica a fase tetragonal

neste sistema. Verificou-se também a presença de modos Raman pertencentes ao filme fino de LNO, indicados por *.

4.6.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Os filmes finos com configuração de multicamadas depositados sobre diferentes substratos e tratados na temperatura de 700°C por 2 horas sob atmosfera de oxigênio foram caracterizados por microscopia de Força Atômica (MFA). A Figura 58 apresenta as imagens da microestrutura desses filmes finos. Estas imagens também foram utilizadas para se determinar a rugosidade superficial dos filmes e tamanho médio dos grãos. A Tabela 15 resume os dados de rugosidade e tamanho médio de grãos dos mesmos.

Figura 58: Imagens ($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$) das microestruturas superficiais para os filmes finos de PCT24 depositados na configuração de multicamadas. (a) PCT24/LNO/LAO (100), (b) PCT24/LNO/LAO(001), (c) PCT24/LNO/LAO(111) e (d) PCT24/LNO/Si(111). O inset mostra o detalhe dos grãos, imagem $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 15: Dados sobre a microestrutura superficial dos filmes finos com configuração de multicamadas depositados sobre diferentes substratos obtidos por MFA.

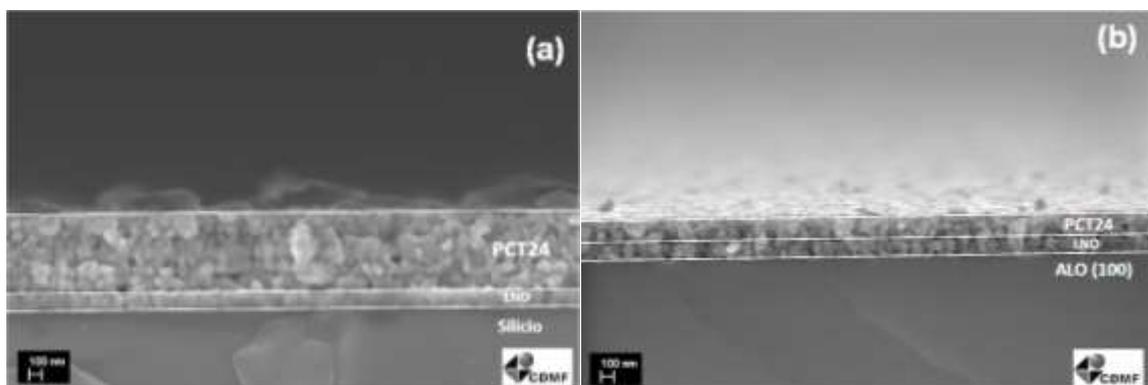
Substrato	Rugosidade, nm	Tamanho médio de grão, nm
PCT24/LNO/Si (111)	5,5	110
PCT24/LNO/LAO (111)	4,7	60
PCT24/LNO/LAO (001)	4,5	60
PCT24/LNO/LAO (100)	5,0	60

A morfologia superficial revelou grãos de ordem de 60 nm para as amostras com configuração de multicamadas depositados sobre substratos monocristalinos de LAO e grãos de ordem 110 nm para o filme fino de configuração de multicamada depositado sobre substrato policristalino de Si (111). Este último não apresentou uma estrutura de grãos bem definida, enquanto que nos filmes finos depositados sobre substratos monocristalinos de LAO foi observada uma microestrutura superficial homogênea com tamanho médio de grãos bem definidos. O filme com configuração de multicamada depositado sobre Si(111) apresentou uma superfície mais rugosa que os demais. Todas as amostras apresentaram uma microestrutura livres de trincas e grandes precipitados.

4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG)

As espessuras dos filmes finos com configuração de multicamadas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG). A Figura 59 apresenta a seção transversal para os filmes finos de (a) PCT24/LNO/Si e (b) PCT24/LNO/ALO(100), realizadas por FEG, com a demonstração da separação das camadas. Através dessa caracterização foi possível a determinação da espessura de todos filmes finos, resumida na Tabela 16.

Figura 59: Seção transversal obtida, por FEG, para os filmes finos com configuração de multicamadas depositados sobre diferentes substratos.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 16: Espessuras dos filmes com configuração de multicamadas

Filme fino		PCT/LNO/Si	PCT/LNO/ALO(100)	PCT/LNO/ALO(001)	PCT/LNO/ALO(111)
Espessura	LNO	124 nm	150 nm	124 nm	150 nm
	PCT	230 nm	200 nm	240 nm	615 nm

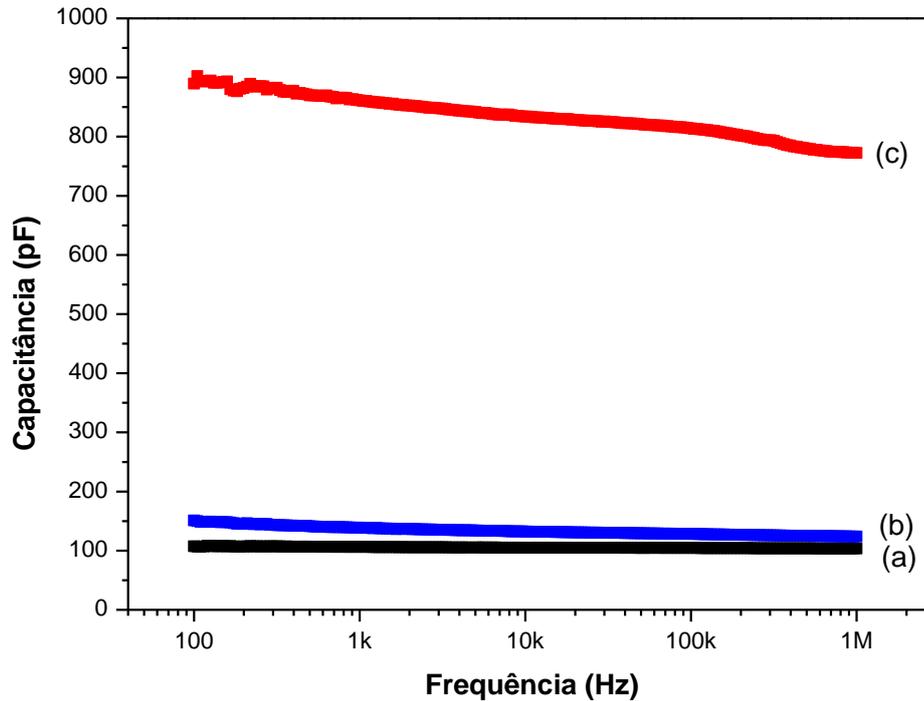
4.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES FINOS

Após a confirmação da efetiva incorporação dos íons Pb e Ca formando uma solução sólida do tipo $Pb_{0,76}Ca_{0,24}TiO_3$ (PCT24) verificada nas caracterizações estruturais, os filmes finos nanoestruturados de PCT24 depositados sobre os substratos de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si), bem como os filmes finos com estrutura de multicamadas de PCT24/LNO depositados sobre os substratos monocristalinos de aluminato de lantânio (LaAlO₃) foram caracterizados quanto às suas propriedades dielétricas e ferroelétricas.

4.7.1 Caracterizações elétricas: filmes finos PCT24 policristalinos

A Figura 60 apresentam os resultados da capacitância em função da frequência do sistema PCT24 depositados sobre os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si tratados sob temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.

Figura 60: Capacitância em função da frequência dos filmes do sistema PCT24 depositados sobre os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si tratados sob temperaturas de (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.



Fonte: Próprio autor.

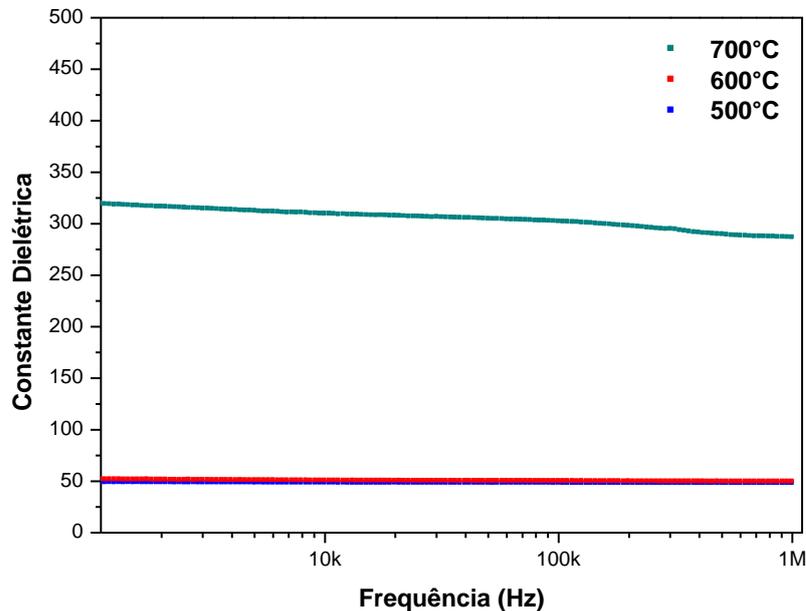
A partir dos dados da capacitância em função da frequência pode-se determinar a constante dielétrica pela equação 1 (página 36).

A Figura 61 apresenta os resultados obtidos da constante dielétrica em função da frequência do sistema PCT24 depositados sobre os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si tratados sob temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C. Para isso foram utilizados os dados de capacitância da Figura anterior, os dados de espessura da Tabela 7, bem como os dados de área do eletrodo. A área do eletrodo pode ser obtida através da expressão:

$$A = \left(\frac{\pi}{4}\right) \cdot d^2 \quad (3)$$

Onde d é o diâmetro do eletrodo obtido pela análise das imagens de FEG.

Figura 61: Constante Dielétrica com a frequência dos filmes do sistema PCT24 depositados sobre os substratos de platina tratados sob temperaturas de (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.

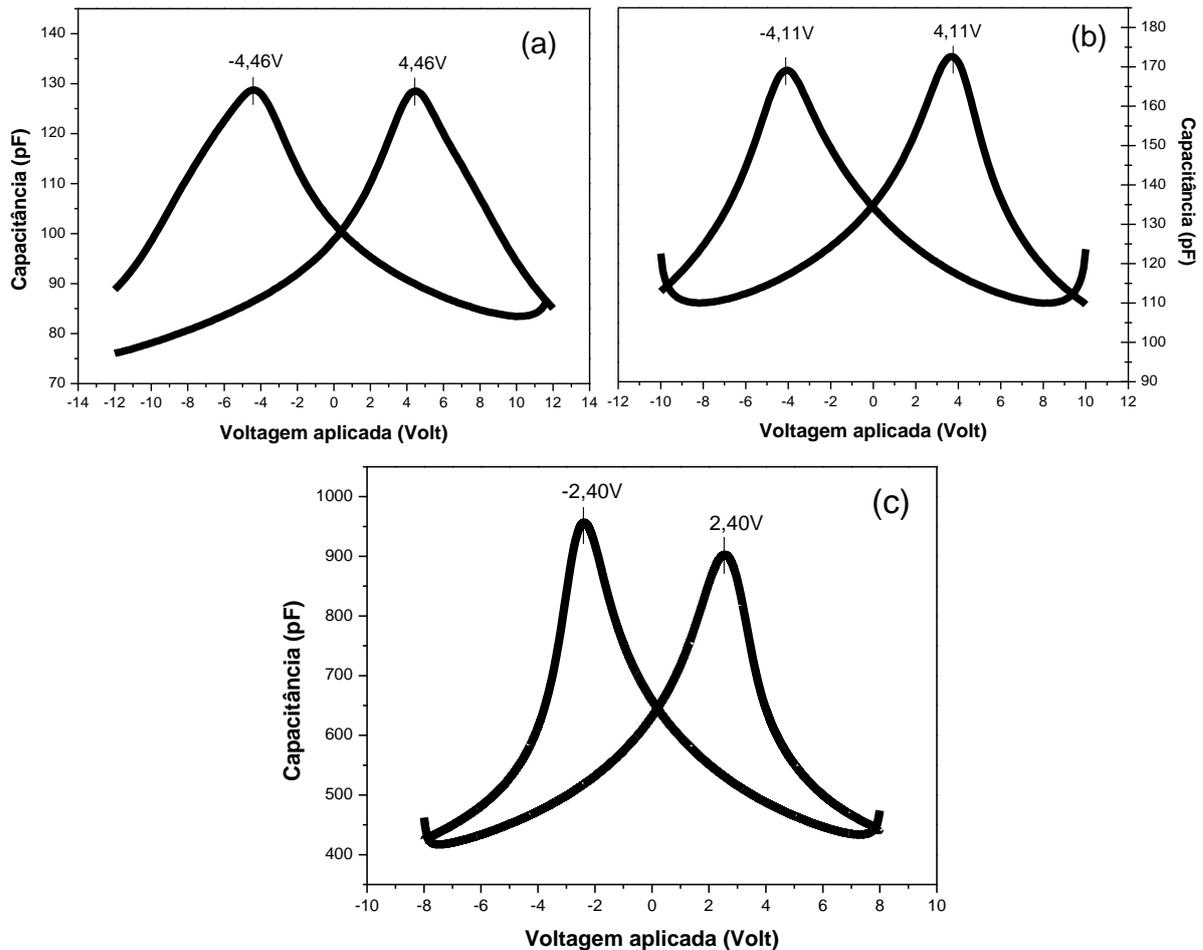


Fonte: Próprio autor.

Mesmo que aparentemente os difratogramas de raios X, apresentados nas caracterizações estruturais, das amostras calcinadas à 600°C e 700°C sejam semelhantes, os resultados das medidas elétricas destas amostras mostram que as amostras tratadas à 700°C apresentam melhores propriedades elétricas com valores de capacitância e constante dielétrica maiores do que as demais amostras tratadas sob temperaturas inferiores. A amostra tratada a 700°C apresentou o valor de constante dielétrica de 330 para frequência de 1kHz. As amostras do sistema PCT24 tratadas sob temperatura de 500°C e 600°C apresentam valores de capacitância e constante dielétrica próximos, pois nessas temperaturas o sistema ainda apresenta uma baixa organização a media e curta distancia, este resultado foi confirmado pelas análises de micro-Raman e FT-IV. Portanto, quanto maior a temperatura de tratamento, maior será a organização a longa, media e curta distancia. Conseqüentemente melhor as propriedades dielétricas. Os valores obtidos estão próximos aos encontrados na literatura. O trabalho de Pontes *et al.*⁶⁵ apresenta o valor de 457 na frequência de 1kHz para a constante dielétrica do PCT24 depositados sobre os substratos de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si), no trabalho de Dinghua *et al.*⁶² foi encontrado o valor de 280 para a constante dielétrica para os filmes de PCT24 tratados a 600°C.

A Figura 62 ilustra as curvas de capacitância versus voltagem aplicada (curvas C-V) para os filmes finos nanoestruturados do sistema PCT24 depositados sobre os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si tratados sob temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.

Figura 62: Capacitância versus voltagem aplicada (curvas C-V) para os filmes do sistema PCT24 tratados sob temperatura de (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.



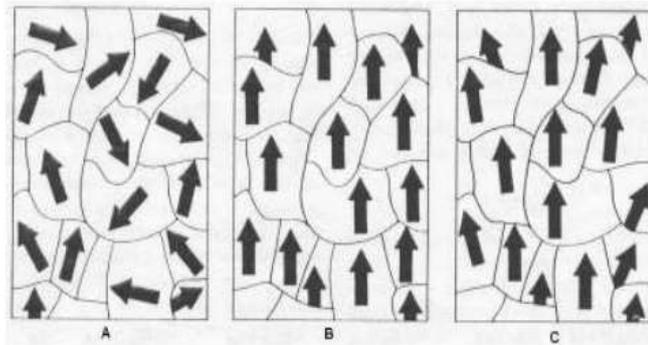
Fonte: Próprio autor.

A ferroeletricidade presente nessa amostra é caracterizada pela presença de uma polarização espontânea manifestada pelas interações a longa distancia devido à presença de momentos de dipolos dentro da rede cristalina do material. Esta presença é percebida nas curvas C-V do tipo “butterfly”. Este gráfico apresenta duas medidas: uma varredura de um campo elétrico negativo para positivo (*sweep up*), e uma varredura do campo positivo para o negativo (*sweep down*)¹⁰.

As orientações aleatórias aparecem nos domínios ferroelétricos em um cristal ferroelétrico não polarizado, como indicado na Figura 63 (A), exibindo uma

polarização total nula do ponto de vista macroscópico. Todos os domínios têm tendência a assumir a mesma orientação em relação ao campo elétrico aplicado com a aplicação de um campo elétrico externo, Figura 63 (B), levando a uma máxima orientação dos dipolos elétricos. A tendência da maioria dos domínios ferroelétricos permanecerem orientados só acontece com a remoção do campo elétrico externo, ilustrado na Figura 63 (C), produzindo assim um efeito de memória⁶⁶.

Figura 63: Ilustração dos domínios ferroelétricos: (A) representa um conjunto de domínios com orientação aleatória no seu estado natural; (B) orientação dos domínios em uma dada direção devido a aplicação de um campo elétrico externo; e (C) os domínios com a remoção do campo elétrico externo.



Fonte: Nahime (2007).

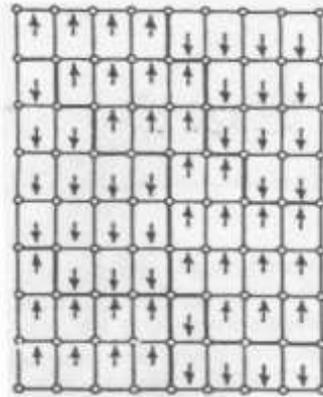
A grande maioria dos domínios permanecerá com a conformação obtida quando da aplicação do campo, porém alguns deles terão a tendência de voltar ao seu estado original. Com a inversão do campo, o fenômeno se repete provocando assim, uma polarização espontânea que pode ser representada pelas curvas C-V e ciclo de histerese ferroelétrica⁶⁶.

Tomando como exemplo um cristal ferroelétrico como o titanato de chumbo e cálcio na fase tetragonal, a polarização espontânea aponta para cima ou para baixo, este cristal ferroelétrico é normalmente formado de domínios, em cada qual, os dipolos polarizados se encontram em diferentes direções. A polarização macroscópica total depende da diferença de volume entre o domínio orientado para cima e o domínio orientado para baixo. A despolarização de um cristal ao todo desaparecerá quando, usando-se eletrodos colocados nas extremidades do cristal, a medida não acusar nenhum campo elétrico; isto indicará que os volumes dos domínios, com sentidos opostos, serão iguais entre si. O movimento das paredes dos domínios ou a nucleação de novos domínios pode causar a variação do

momento de dipolo total do cristal. Os cristais que têm uma polarização espontânea são chamados piroelétricos e a direção desta polarização é denominada eixo polar⁶⁶.

A Figura 64 representa uma fronteira entre domínios.

Figura 64: Estrutura de domínios em um cristal na fase não simétrica.



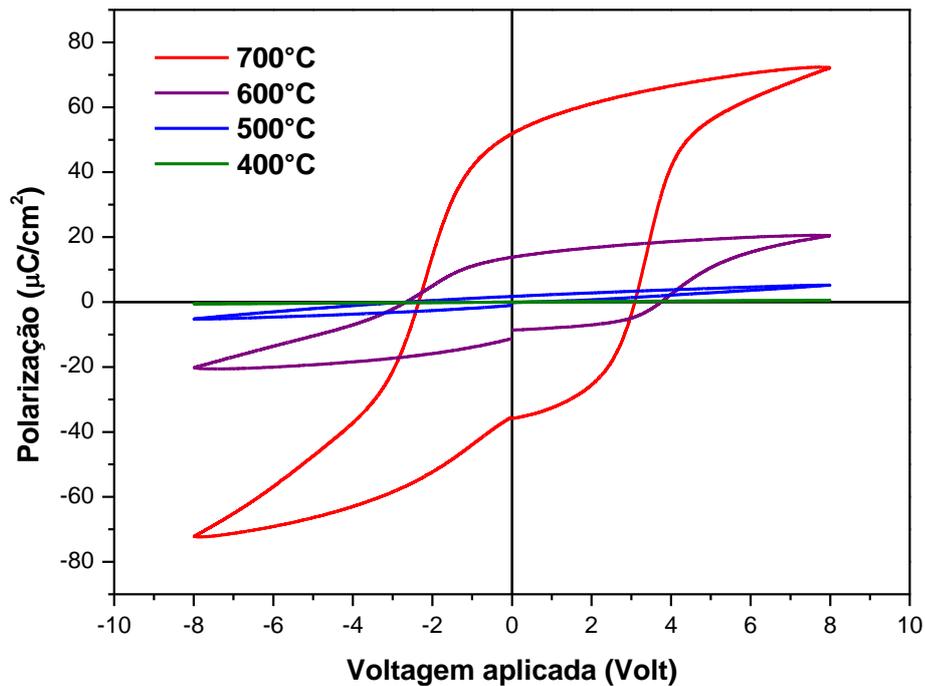
Fonte: Nahime (2007).

A ordem dos domínios muda de uma direção para outra nestas fronteiras, também denominadas de paredes, ou seja, elas são desprovidas de espessura ou densidade. As fronteiras podem parecer regiões espacialmente extensas, nas quais acontece uma mudança gradual de direções de domínios, além disso, o arranjo de paredes de domínio ao longo de certos planos cristalográficos é evidentemente favorável, energeticamente, a uma posição de mínimo de energia. A não homogeneidade espacial nas direções dos domínios não indica uma polarização macroscópica, mas sim, uma polarização local, com a aplicação de um campo elétrico externo, acontece uma diminuição gradual da densidade da parede de domínio para zero, podendo assim, polarizar o material⁶⁶.

Para todos os sistemas estudados as curvas das medidas de *sweep up* e *sweep down* são típicas de materiais ferroelétricos, ou seja, a presença de polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Porém o sistema PCT24 tratado sob temperatura de 700°C possui um comportamento mais acentuado, onde a separação do máximo positivo e negativo das curvas das medidas de *sweep up* e *sweep down* é menor quando comparadas aos sistemas tratados sob temperaturas de 500°C e 600°C que possuem a separação do máximo positivo e negativo maiores, indicando a falta de uma efetiva polarização local e de longo alcance.

As medidas de polarização versus voltagem aplicada (curvas de histerese) também foram realizadas para confirmar a ferroeletricidade nos filmes finos, conforme a Figura 65.

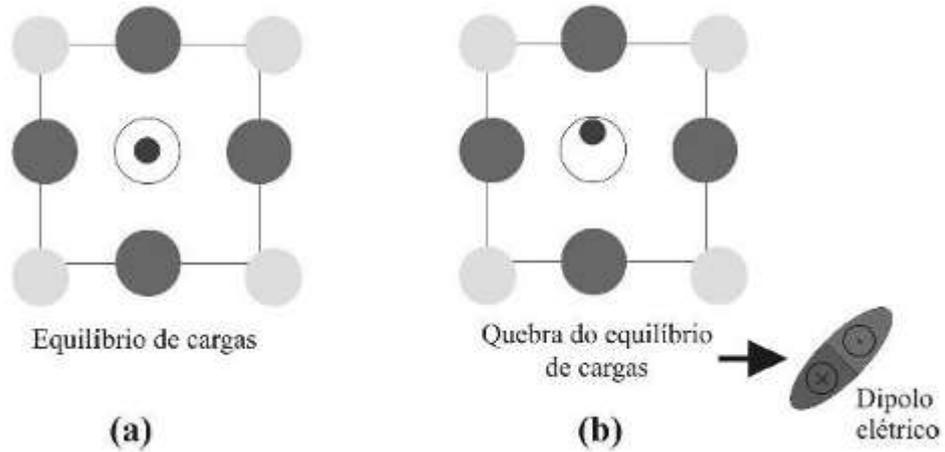
Figura 65: Curvas de histerese para os filmes finos dos sistemas PCT24 tratados sob diferentes temperaturas com voltagem aplicada de -8/+8 Volts.



Fonte: Próprio autor.

Através do desequilíbrio de cargas elétricas é possível a compreensão do fenômeno da ferroeletricidade em cristais. Seja inicialmente um cristal com centro de inversão, conforme ilustrado na Figura 66(a). Nesta situação há um equilíbrio de cargas e por esta razão nenhum dipolo elétrico pode ser associado. O deslocamento do centro de simetria, como pode ser visto na Figura 66(b), faz com que surja um desequilíbrio entre as cargas elétricas dando origem a um dipolo elétrico com uma dada orientação. Em uma rede cristalina, a orientação destes dipolos podem se estender por vários parâmetros de rede dando origem a um cristal com uma polarização espontânea. A polarização destes cristais é comumente medida em termos do momento de dipolo por unidade de volume⁶⁷.

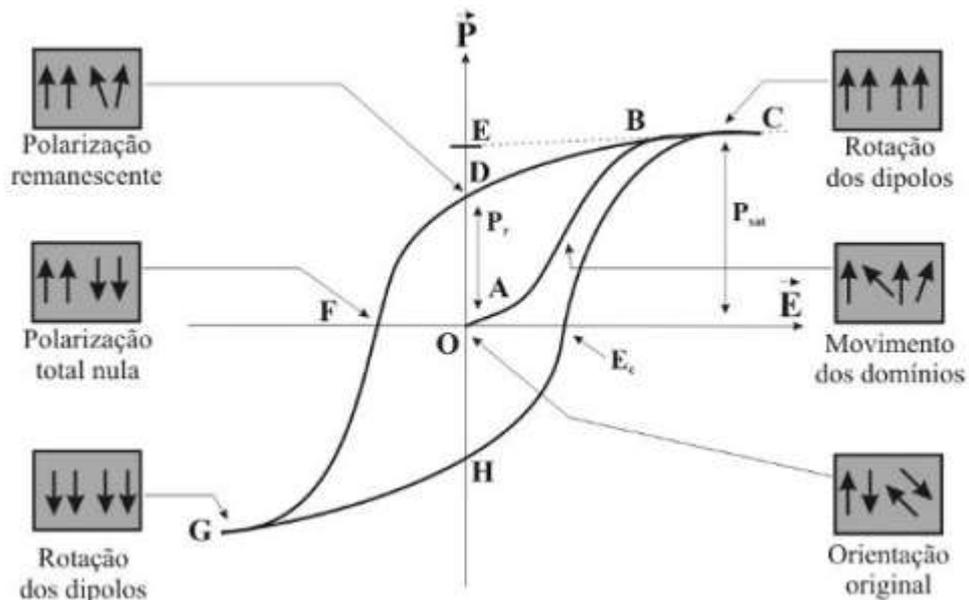
Figura 66: Representação hipotética de (a) um cristal centrossimétrico e (b) outro com centro assimétrico.



Fonte: Guarany (2004)

A resposta que pode ser considerada como a assinatura de um ferroelétrico é a resposta dos domínios ferroelétricos frente a um campo elétrico aplicado que é descrita através de uma curva denominada ciclo de histerese ferroelétrica⁶⁷ (Figura 67).

Figura 67: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal.



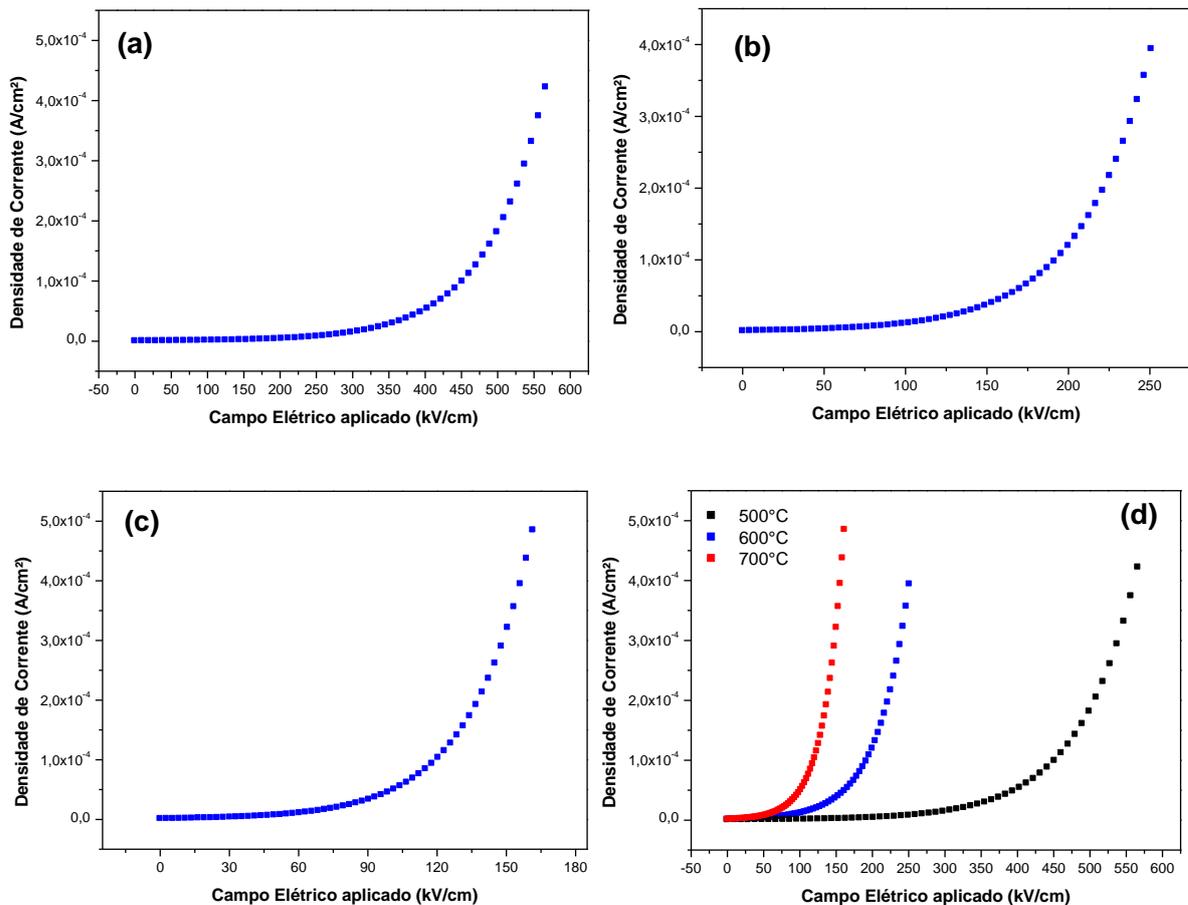
Fonte: Guarany (2004)

A orientação aleatória dos domínios ferroelétricos é apresentada primeiramente no cristal (ponto O). Os domínios são orientados na direção do campo com a aplicação de um campo elétrico externo, representado na Figura 67 pelo segmento AB, gerando uma polarização total não nula que aumenta rapidamente e tende a uma saturação em C, representado na Figura 67 pela polarização de saturação (PSat). A remoção do campo elétrico não elimina completamente a polarização adquirida, de forma que uma polarização remanescente (Pr) é retida no cristal, na figura representada pelo segmento OD. A extrapolação do segmento BC até o eixo de polarização (ponto E) nos dá a polarização espontânea (PS) para campos nulos. Aplicando-se um campo elétrico com polaridade oposta provoca-se uma nova reorientação dos dipolos elétricos até uma situação em que a polarização resultante se anule em F. O campo elétrico necessário para que isso ocorra é denominado de campo coercitivo ou coercivo (E_c). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até G, uma nova rotação dos dipolos ocorrerá alinhando-se nesta direção conduzindo a uma nova situação de saturação. Os domínios podem experimentar uma nova reorientação se revertermos o campo pelo segmento GHC, e o ciclo se repete⁶⁷.

Todos os filmes do sistema PCT24 apresentaram a polarização macroscópica permanente, características de ferroelétricos. Cristais ferroelétricos são aqueles que exibem uma polarização espontânea na ausência de campo elétrico externo, em decorrência da existência de dipolos elétricos que podem orientar-se entre duas ou mais direções. Os dados obtidos na medida de histerese dos filmes finos (Figura 65) mostraram que a polarização do filme fino foi maior para os filmes finos de temperaturas maiores, ou seja, os filmes apresentaram a polarização macroscópica permanente, características de ferroelétricos. Isso se deve, no que se refere aos filmes tratados sob temperaturas inferiores, à estabilização do Ti que leva a um menor deslocamento de sua posição com relação ao seu eixo polar diminuindo o momento de dipolo e conseqüentemente a polarização macroscópica permanente. As amostras tratadas sob temperatura de 600°C e 700°C apresentaram valores de 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 52 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente, para a polarização remanescente da amostra de PCT24 sobre substrato de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si). No trabalho de Dinghua *et al.*⁶² foi encontrado o valor de 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para a polarização remanescente para o filme fino de PCT24 crescido sobre substrato de platina (Pt/Ti/SiO₂/Si) tratado sob temperatura de 650°C.

A densidade de corrente de fuga das amostras foi encontrada a partir das curvas corrente *versus* tensão, onde a corrente é medida a uma tensão específica. Os resultados de densidade de corrente (J), que corresponde a relação A/cm², em função do campo elétrico aplicado (E), correspondente a relação kV/cm, são apresentados na Figura 68.

Figura 68: Densidade de corrente de fuga versus campo elétrico aplicado para os filmes finos PCT24 tratados sob diferentes temperaturas (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C e (d) Comparativo de todos.



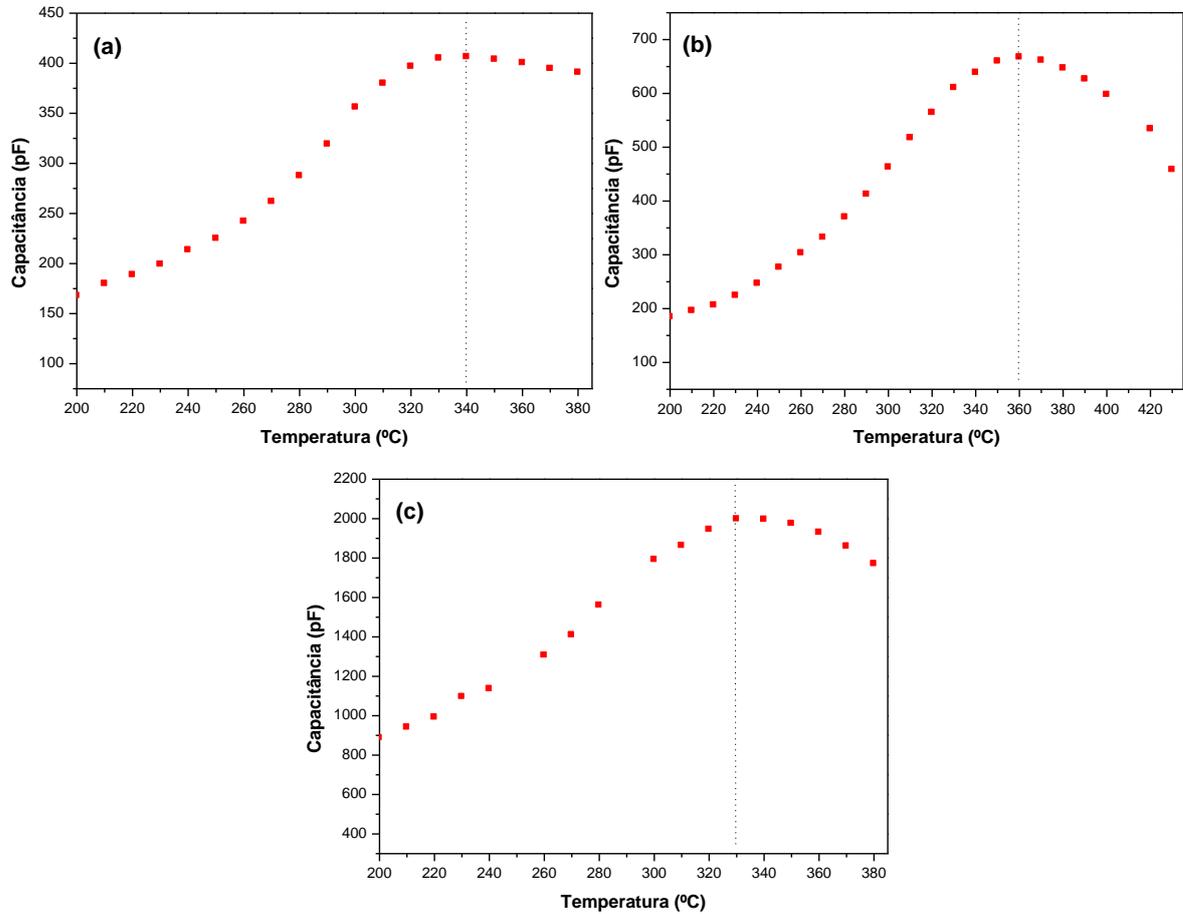
Fonte: Próprio autor.

Todas as curvas J versus E apresentam, geralmente, duas distintas regiões, na primeira região a densidade de corrente aumenta linearmente com o campo elétrico aplicado na região de baixo campo (baixa tensão) sugerindo uma condução ôhmica. A densidade de corrente aumenta exponencialmente para regiões de alto campo (alta tensão) o que implica que pelo menos uma parte da condutividade resulta do mecanismo de emissão do tipo Schottky, Poole-Frenkel ou Space Charged Limited Conduction⁶⁰.

Para os filmes PCT24 observa-se uma baixa densidade de corrente da ordem de 10^{-4} A/cm², até aproximadamente 450 kV/cm, 200 kV/cm e 120 kV/cm para as amostras tratadas sob temperatura de 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente. No trabalho de Park *et al.*⁶⁸ filmes finos de titanato de bismuto e lantânio (BLT) apresentou um valor mais baixo para a densidade de corrente da ordem de 10^{-7} A/cm², a 250 kV/cm. Kueppers *et al.*⁶⁹ obtiveram um valor para a densidade de corrente para o PZT de 2×10^{-7} A/cm² em 300 kV/cm e um aumento da densidade de corrente, levemente, de 2×10^{-7} A/cm², para 5×10^{-6} A/cm², em 600 kV/cm.

Os parâmetros de rede a e b, de menores dimensões em relação a c, em uma célula tetragonal, expandem mais rapidamente quando existe um aumento de temperatura. Isso ocorre até as três dimensões se tornarem iguais, nesse ponto o cristal tem simetria cúbica e para altas temperaturas continuará a se expandir igualmente nas três dimensões. O sistema passa de ferroelétrico para paraelétrico na temperatura de transição onde ocorre a transição da fase tetragonal para cúbica. Essa temperatura é chamada de temperatura de Curie, T_c, associada à mudança na estrutura cristalina do material para uma nova simetria. A Figura 69 mostra graficamente onde ocorre a temperatura de transição de fase.

Figura 69: Dependência da capacitância em função da temperatura para os filmes finos PCT24 tratados sob diferentes temperaturas (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.



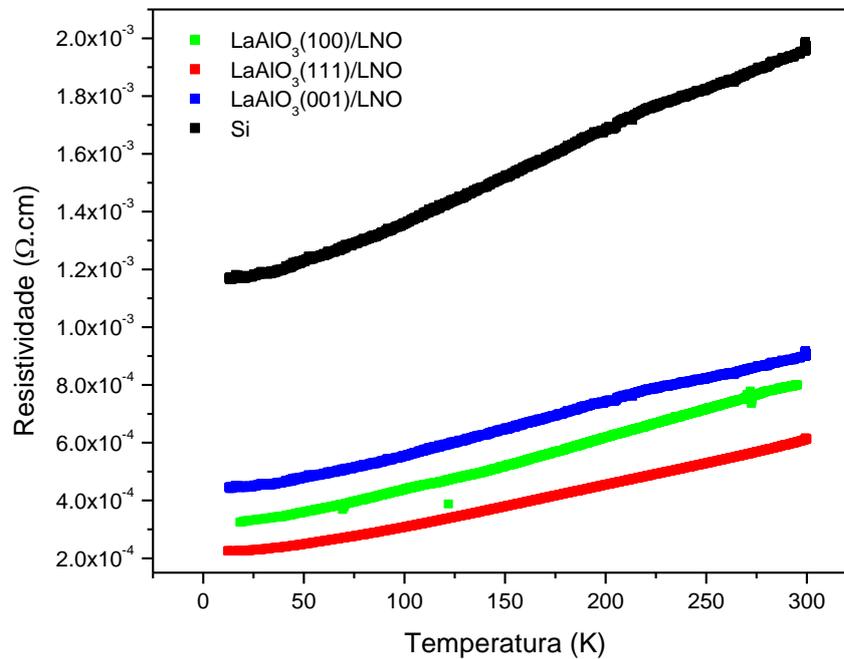
Fonte: Próprio autor.

Nos filmes finos do sistema PCT24 foi observado que a temperatura na qual ocorre a transição de fase é aproximadamente de 613K (340°C) para a amostra tratada a 500°C, de 633K (360°C) para a amostra tratada a 600°C, de 603K (330°C) para a amostra tratada a 700°C.

4.7.2 Caracterizações elétricas: filmes finos LNO

A Figura 70 mostra os resultados de resistividade, $\rho(T)$, obtidos nos filmes finos no intervalo de temperatura de 10 – 300 K. Fica claro que os filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre os diferentes substratos apresentam um caráter metálico, ou seja, $\rho(T)$ aumenta com o aumento da temperatura. Caráter este importante para sua aplicação como eletrodo de base.

Figura 70: Resistividade em função da temperatura, $\rho(T)$, para os filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre diferentes substratos e orientações.



Fonte: Próprio autor.

Os filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre substrato de Si apresenta maior valor de resistividade comparado aos filmes finos depositados sobre substrato monocristalinos de LaAlO_3 . O menor valor de resistividade para os filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre LaAlO_3 (100), (001) e (111) são devidos a fatores estruturais como crescimento preferencial (epitaxia ou texturizado), morfológicos, onde os mesmos apresentaram uma baixa rugosidade superficial, livres de trincas, e apresentou maior tamanho médio de grão comparado ao filme fino de LaNiO_3 depositado sobre Si. Este resultado está de acordo com os estudos realizados por Miyake e colaboradores⁷⁰. Os autores observaram que para filmes finos de LaNiO_3 , a resistividade foi maior para filmes com grãos menores. A Tabela 17 apresenta os valores de resistividade sob temperatura ambiente para os filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre os diferentes substratos.

Tabela 17: Valores de resistividade elétrica para os filmes finos de LNO à 300K.

Substrato	Resistividade ($\mu\Omega\text{cm}$)
Si	2000
LaAlO ₃ (100)	796
LaAlO ₃ (001)	890
LaLaO ₃ (111)	607

Considerando o método de deposição de solução química, um método simples e de baixo investimento, os resultados apresentados na Tabela 17 para os filmes finos orientados são considerados satisfatórios, para aplicá-los como eletrodos de base em capacitores de placas paralelas. A Tabela 18 apresenta resultados da literatura para a resistividade dos filmes finos de LaNiO₃ sobre diferentes substratos e preparados por diferentes técnicas de deposição. Os valores de resistividade pode variar dependendo das condições de tratamento utilizadas (como temperatura), do método de síntese do filme, da velocidade de rotação do equipamento quando utilizada a técnica spin-coating, do método utilizado para determinação da resistividade, bem como do tipo de eletrodo utilizado.

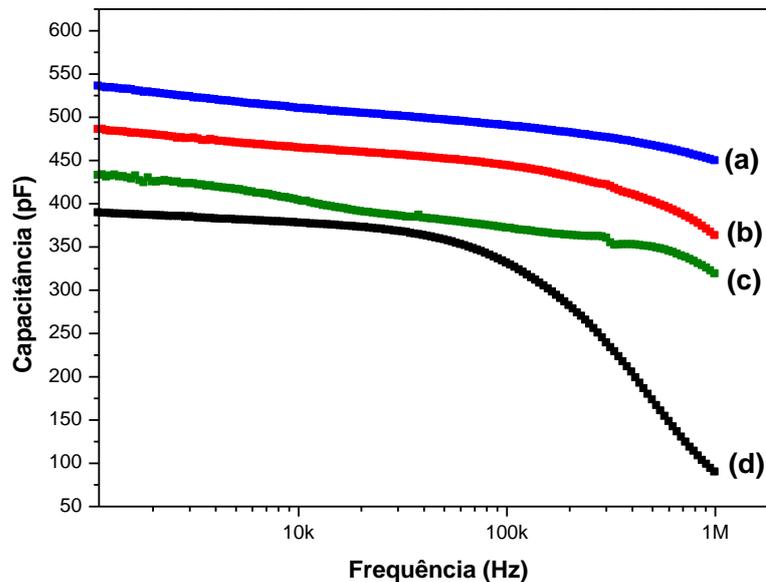
Tabela 18: Valor da resistividade reportada da literatura para filmes finos de LNO depositados por diferentes métodos. Valores obtidos à 300K.

Método de deposição	Substrato	Resistividade ($\mu\Omega\text{cm}$)	Referência Bibliográfica
RF Sputtering	Si	1170	71
RF Sputtering	Si	700	72
RF Sputtering	LSAT(001)	150	73
RF Sputtering	LaAlO ₃ (001)	100	73
RF Sputtering	Si	370	74
RF Sputtering	LaAlO ₃ (001)	800	75
PLD	LaAlO ₃ (001)	400	76
PLD	LaAlO ₃ (100)	400	77
PLD	LaAlO ₃ (100)	1250	78
PLD	LaAlO ₃ (100)	300	79
CSD	Si	500	80
Sol-gel	LaAlO ₃ (001)	160	81
Sol-gel	Si	370	82

4.7.3 Caracterizações elétricas: filmes finos PCT24 texturizados

A Figura 71 apresenta os resultados da capacitância em função da frequência para os filmes finos do sistema PCT24/LNO depositados sobre substratos de LAO (100), LAO (001), LAO (111) e Silício.

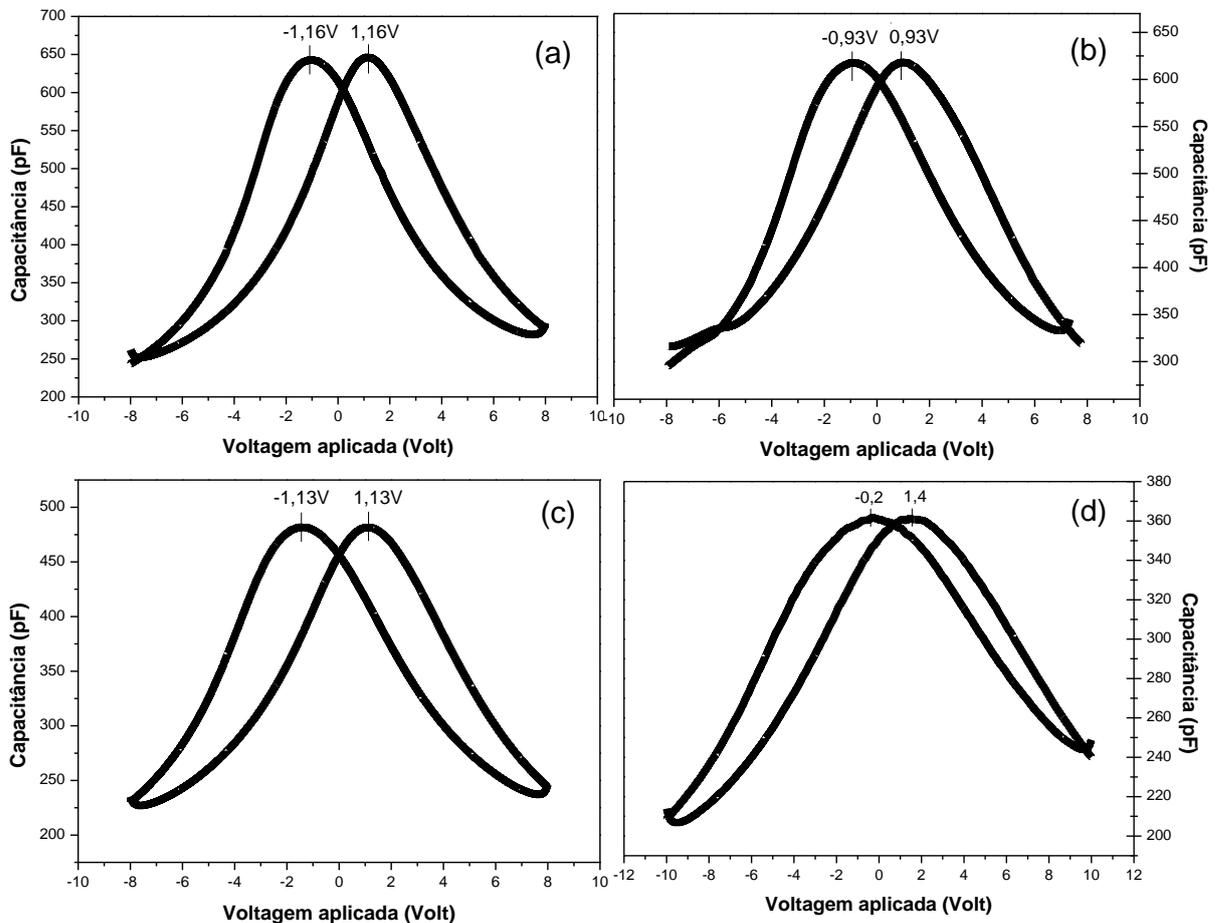
Figura 71: Capacitância com a frequência dos filmes dos sistemas PCT24/LNO depositados sobre os substratos de LAO (a) 100, (b) 111, (c) 001 e (d) Silício.



Fonte: Próprio autor.

Os filmes finos do sistema PCT24/LNO apresentaram valores próximos de capacitância. O sistema PCT24/LNO depositado sobre silício apresentou alta dispersão, notada pelo decaimento acentuado da curva em frequências maiores. Isso é devido às propriedades do eletrodo LNO, sobre substrato de silício, verificadas nas caracterizações estruturais descritas anteriormente. A Figura 72 ilustra as curvas de capacitância versus voltagem aplicada (curvas C–V) para esses sistemas.

Figura 72: Capacitância versus voltagem aplicada (curvas C-V) para os filmes do sistema PCT24/LNO depositados sobre substratos de (a) LAO (100), (b) LAO (001), (c) LAO (111) e (d) Silício.

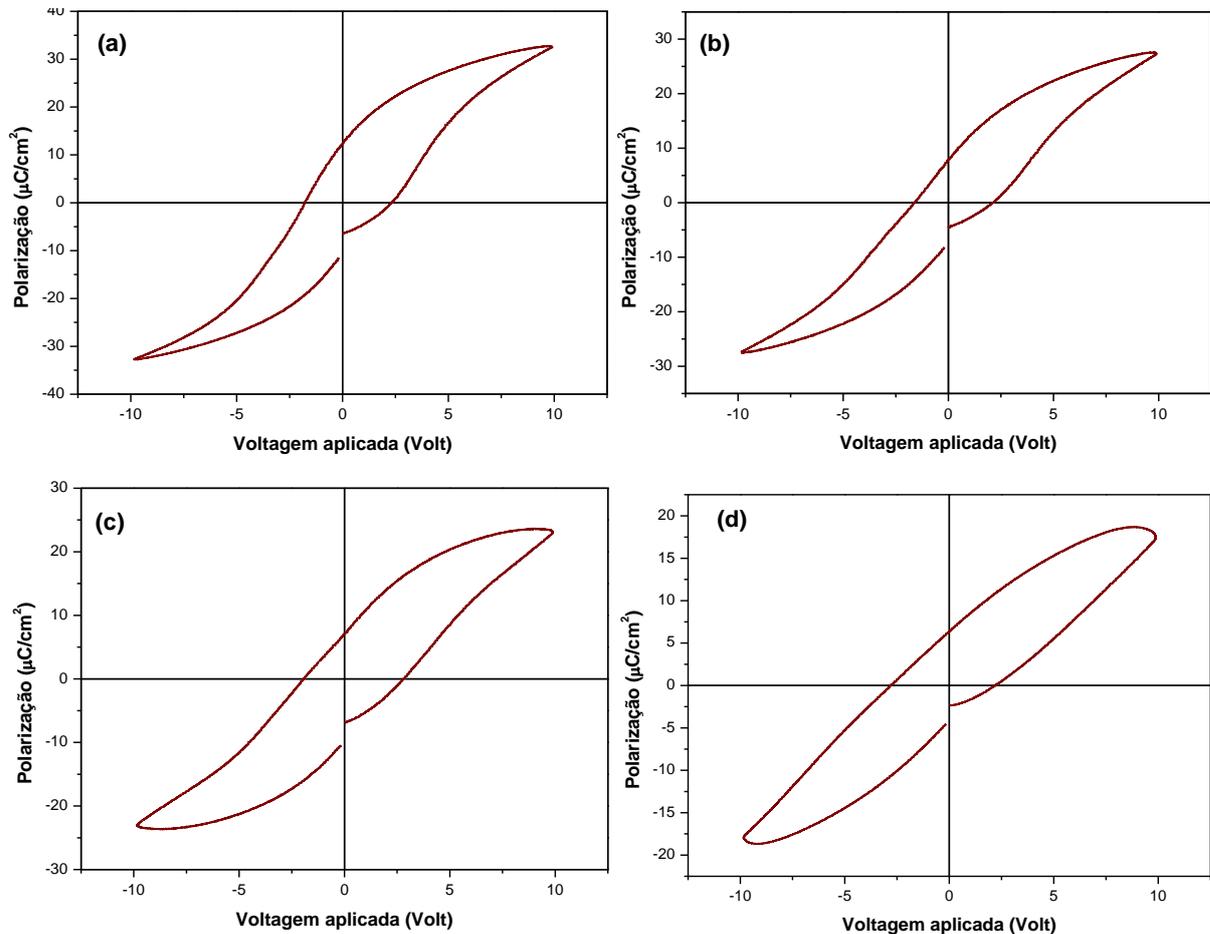


Fonte: Próprio autor.

As curvas das medidas de sweep up e sweep down para os filmes do sistema PCT24/LNO depositados sobre substratos de LAO (100), LAO (001), LAO (111) e Silício apresentaram formato “butterfly” devido à natureza ferroelétrica dessas amostras. Por outro lado, foi observado que o valor da voltagem no máximo das curvas C-V foram menores do que para os mesmos filmes finos policristalinos (ver Figura 62c). Este resultado é uma evidência que os domínios ferroelétricos/LNO são mais facilmente “switching” (chaveado) para filmes finos ferroelétricos texturizados (alto grau de orientação) do que filmes finos ferroelétrico policristalinos. Além disso, foi observado a menor natureza ferroelétrica para o filme fino do sistema PCT24/LNO/Si devido a maior sobreposição das curvas.

As medidas de polarização versus voltagem aplicada (curvas de histerese) também foram realizadas para confirmar a ferroeletricidade dos filmes finos desse sistema, conforme Figura 73.

Figura 73: Curvas de histerese com voltagem aplicada de -10/+10 Volts para os filmes do sistema PCT24/LNO depositados sobre substratos de (a) LAO (100), (b) LAO (001), (c) LAO (111) e (d) Silício.

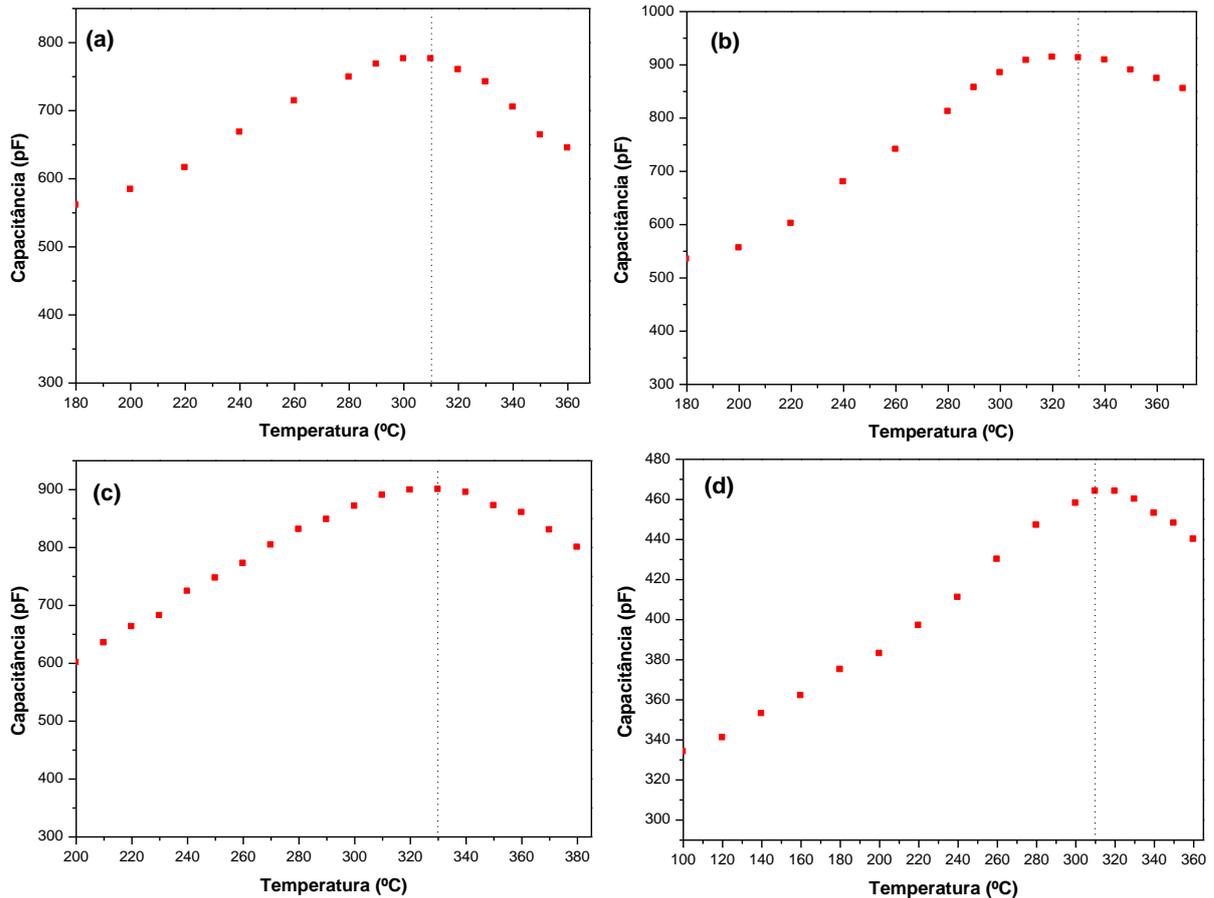


Fonte: Próprio autor.

Todos os filmes do sistema de multicamadas apresentaram a polarização macroscópica permanente, características de ferroelétricos. A polarização remanescente encontrada para os filmes finos desse sistema PCT/LNO foram $12.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o de substrato LAO (001), $7.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o de substrato LAO (100), $7.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o de substrato LAO (111) e $6.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o de substrato de silício. Os valores obtidos para essas amostras estão condizentes com os encontrados na literatura. No trabalho de Tang *et al.*⁶⁴ o valor de polarização remanescente obtido foi de $9.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para filme fino de PCT24/LNO depositado sobre substrato de Silício (111). Os valores obtidos também estão próximos ao de filmes finos PCT de outras composições, como, por exemplo, o titanato de chumbo, cálcio e estrôncio (PCST), no trabalho de Pontes *et al.*³⁹ foi obtido o valor de $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o filme fino de PCST60/LNO/LAO(100).

A Figura 74 mostra graficamente onde ocorre a temperatura de transição de fase.

Figura 74: Dependência da capacitância em função da temperatura para os filmes do sistema PCT24/LNO depositados sobre substratos de (a) LAO (100), (b) LAO (001), (c) LAO (111) e (d) Silício.



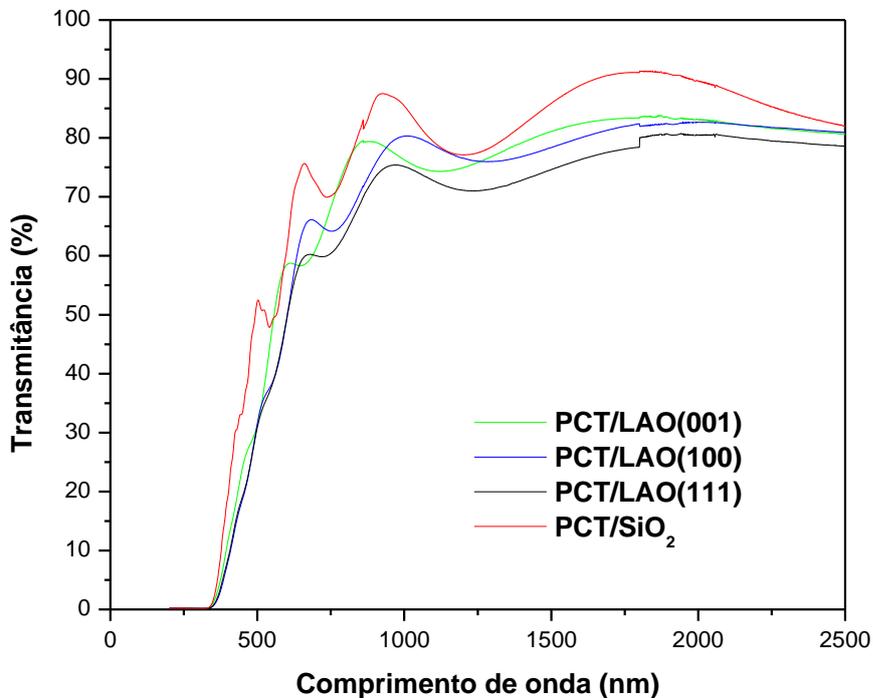
Fonte: Próprio autor.

Nos filmes finos do sistema de multicamadas foi observado que a temperatura na qual ocorre a transição de fase é aproximadamente de 583K (310°C) para a amostra de PCT24/LNO/LAO(001), de 603K (330°C) para PCT24/LNO/LAO(100), de 603K (330°C) para PCT24/LNO/LAO(111) e de 583K (310°C) para PCT24/LNO/Silício. Foi observado que as amostras apresentaram temperatura de transição de fase semelhante, o que corrobora os resultados das caracterizações estruturais e elétricas.

4.8 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES FINOS: REGIAO UV-VIS-NIR

As amostras de PCT24 depositadas sobre os substratos monocristalinos de aluminato de lantânio (LaAlO_3), e a amostra de PCT24 depositado sobre quartzo (SiO_2), foram caracterizados na região do UV-Vis no modo transmitância. Na Figura 75 abaixo estão apresentados os espectros de UV-Vis no comprimento de onda entre 200 e 2500 nm dos filmes finos de PCT24 depositados sobre substrato de LaAlO_3 (001), LaAlO_3 (100), LaAlO_3 (111) e também sobre SiO_2 .

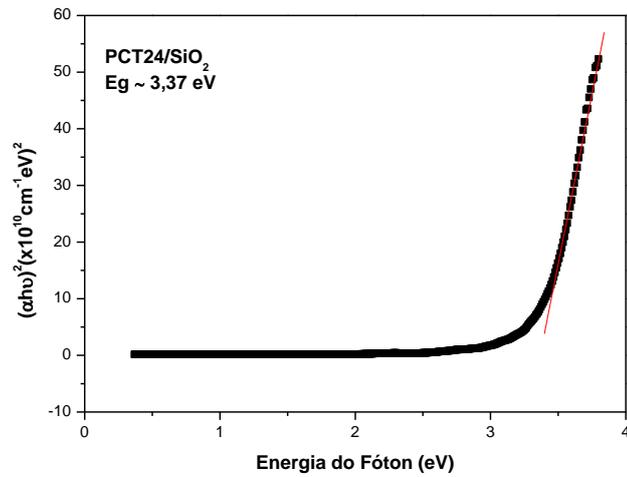
Figura 75: Curvas de transmitância para os filmes finos do sistema PCT24.



Fonte: Próprio autor.

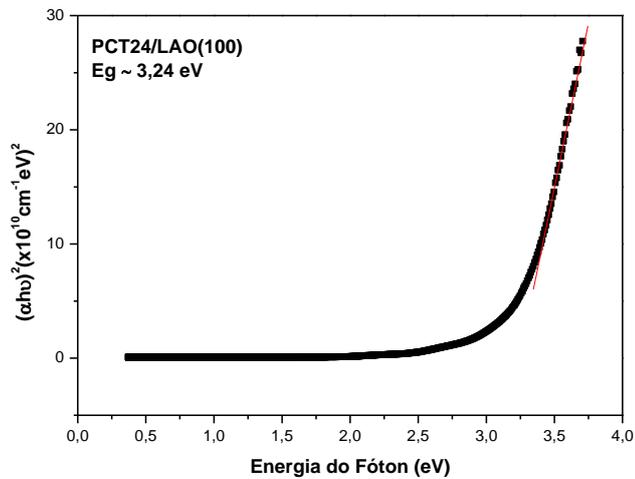
A partir dos dados obtidos pela Figura 75, bem como dos dados da Tabela 8 (espessuras), foi calculado o band gap dos filmes finos pelo método Tauc⁶¹. Nas Figuras 76 a 79 e na Tabela 19, estão apresentados os band gap direto de cada um dos filmes finos.

Figura 76: Curva do cálculo de band gap direto para o filme fino PCT24 sobre substrato de SiO₂.



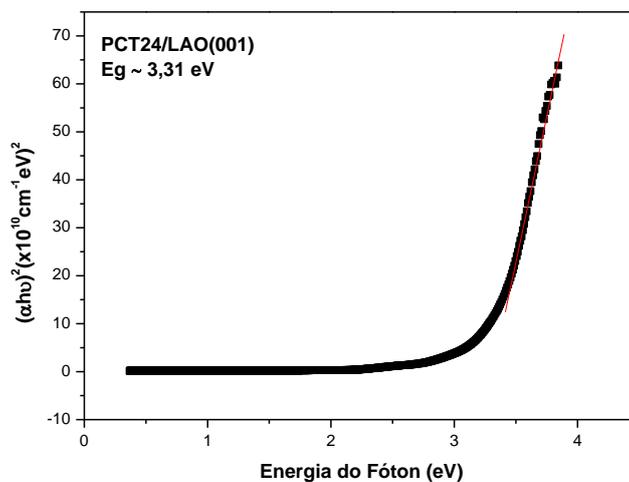
Fonte: Próprio autor.

Figura 77: Curva do cálculo de band gap direto para o filme fino de multicamada PCT sobre substrato de LAO (100).



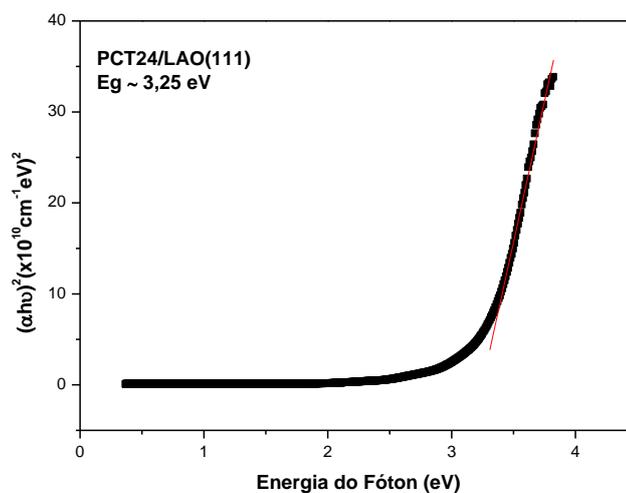
Fonte: Próprio autor.

Figura 78: Curva do cálculo de band gap direto para o filme fino de multicamada PCT sobre substrado de LAO (001).



Fonte: Próprio autor.

Figura 79: Curva do cálculo de band gap direto para o filme fino de multicamada PCT sobre substrado de LAO (111).



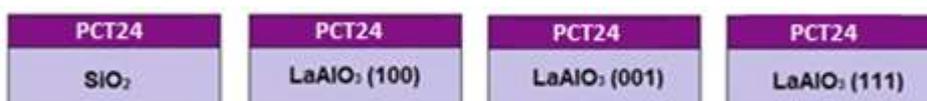
Fonte: Próprio autor.

Tabela 19: Dados de band gap obtidos pelo método Tauc.

Amostra	Band gap (eV)
PCT24/SiO ₂	3,37
PCT24/LAO(100)	3,24
PCT24/LAO(001)	3,31
PCT24/LAO(111)	3,25

Os filmes finos do sistema PCT24 depositados sobre os substratos de LAO (001), (100), (111), bem como a amostra de PCT24 depositado sobre quartzo (SiO_2), foram altamente transparentes na região do visível. A Figura 80 ilustra os filmes finos sobre diferentes substratos e para mostrar a transparência dos filmes finos, sendo eles as estruturas de multicamadas PCT24/ SiO_2 , PCT24/LAO(100), PCT24/LAO(001) e PCT24/LAO(111), a Figura 81 apresenta imagens dos mesmos localizados sobre sua identificação.

Figura 80: Ilustração dos Filmes Finos sobre diferentes substratos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 81: Imagens dos filmes finos localizados sobre sua identificação.



Fonte: Próprio autor.

A interferência devido à reflexão a partir da superfície superior do filme e a interface entre o filme e o substrato causa as franjas de interferência. Essas franjas de interferência são bastante usadas para estimar alguns parâmetros ópticos, por exemplo, o índice de refração (n) e a espessura dos filmes finos. Quando o filme apresenta uma superfície plana e uma espessura o espectro apresenta uma transmitância óptica bem oscilante. A transmitância do filme diminuiu a zero próximo de 350 nm e mostra boa transparência. Pode-se dizer, a grosso modo, que o espectro pode ser dividido em duas regiões: uma região de oscilação transparente e uma zona de absorção forte, onde a transmitância diminui drasticamente devido quase exclusivamente ao efeito de α , o coeficiente de absorção. A transparência do filme PCT24 apresenta uma diminuição acentuada na região UV, como visto a partir do espectro de transmitância. Esta redução é provocada pela absorção fundamental

da luz. Na região do visível, o coeficiente de absorção, α , é influenciado pela dispersão de luz sobre a rugosidade da superfície⁸³.

O band gap óptico do filme pode ser determinado a partir da região de transmissão de inclinação acentuada. Os dados de absorção em baixo comprimento de onda para os filmes finos está relacionada com a absorção fundamental assumindo uma transição entre a banda de condução e de valência.

O band gap óptico dos filmes finos foi determinado usando a relação de Tauc descrita como:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, A é uma constante, α é o coeficiente de absorção e E_g é o valor do band gap óptico⁶¹. O coeficiente de absorção foi calculado usando a relação, $\alpha = (1/t)\ln(1/T)$, onde t é a espessura e T é a transmitância dos filmes PCT24. Um comportamento linear existe num determinado intervalo, apoiando assim a hipótese de uma transição direta. O band gap E_g dos filmes pode ser obtido por extrapolação da porção linear de $(\alpha h\nu)^2$ e $h\nu$ para $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

Os valores de gap óptico obtidos aqui são semelhantes aos resultados para muitas estruturas perovisquitas semicondutoras de largo band gap; ou seja, os valores relatados para o gap óptico do PCT estão no intervalo de 3,56-3,10 eV dependendo da relação Pb/Ca³⁹. O trabalho de Pontes et al. apresenta o valor de 3,56 eV para o band gap óptico do filme fino policristalino de $(\text{Pb}_{0.70}\text{Ca}_{0.30})\text{TiO}_3$ ⁸³.

5. CONCLUSÃO:

Todas as amostras de pó e filmes finos preparadas pelo método de deposição química por spin-coating foram completamente cristalizadas e apresentaram a fase de perovisquita a uma temperatura de 700°C em atmosfera de oxigênio. Os óxidos perovisquitas $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ (PCT24) e LaNiO_3 (LNO) apresentaram-se monofásicos sem a presença de uma ou várias fases intermediárias, ou mesmo a separação de fases.

As amostras de pó e filmes finos de PCT24 confirmaram sua tetragonalidade através das análises de DRX, Micro-Raman e Infravermelho. Os filmes finos de PCT24 depositados sobre substrato Pt/Ti/SiO₂/Si foram de natureza policristalina e revelaram o aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação. Sua microestrutura apresentou grãos bem definidos, simétricos, com superfície homogênea em temperaturas mais elevadas.

Os filmes finos de LNO cresceram de maneira aleatória sobre substrato policristalino e preferencial sobre substratos monocristalinos.

Os filmes finos com configuração de multicamadas revelaram crescimento preferencial sobre substratos monocristalinos de LAO característica essa fortemente evidenciada pelos intensos picos de difração de raios X das famílias de planos [001], [100] e [111]. No entanto, filmes finos com configurações de multicamadas crescidos sobre substrato policristalino de Si (111) teve crescimento de forma aleatória (policristalinos) devido a diferença entre os parâmetros de rede dos materiais ser bastante grande.

As características estruturais e morfológicas foram dependentes do substrato ao qual o filme foi depositado.

Todos os sistemas estudados apresentaram comportamento típico de materiais ferroelétricos. Para as amostras policristalinas o filme fino tratado sob maior temperatura apresentou melhores propriedades dielétricas. Os domínios ferroelétricos são mais facilmente “switching” para filmes finos ferroelétricos texturizados (alto grau de orientação) do que filmes finos ferroelétricos policristalino. Todos os filmes ferroelétricos texturizados apresentaram a polarização macroscópica permanente, características de ferroelétricos, possuindo menor ferroeletricidade o filme fino de substrato de silício.

Os filmes finos orientados de LNO são considerados satisfatórios para serem aplicados como eletrodos de base em capacitores de placas paralelas conforme observado pelas medidas de resistividade.

Os valores de band gap obtidos foram similares aos de muitos semicondutores de estrutura perovisquita.

O método de deposição aplicado mostrou-se eficaz na fabricação dos filmes finos com boas características estruturais e morfológicas. A qualidade dos filmes obtidos por esta técnica simples é comparável ao obtido por meio de outras técnicas.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ¹ A. Sidorkin, L. Nesterenko, A. Sidorkin, S. Ryabtsev, G. Bulavina, *Solide State* 12, 302-306, 2010.
- ² C. Bhardwaj, D. Kaur, *Journal of Alloys and Compounds* 595, 158-163, 2014.
- ³ S. Paul, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, Vol. 6, No. 2, March 2007.
- ⁴ G. H. Mabuchi, *Preparação e caracterização de filmes finos $Sr_{1-x}TiO_3$ ($x = Fe, Ni$)*, Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2013.
- ⁵ E. C. de Lima, *Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT*, Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011
- ⁶ M. Ahmed, D. P. Butler, *Infrared Physics & Technology* 71, 1-9, 2015.
- ⁷ G. Bai, W. Ma, *Physica B* 405, 1901-1907, 2010.
- ⁸ S. Y. Liu, L. Chua, K. C. Tan, S. E. Valavan, *Thin Solid Films* 518, e152-e155, 2010.
- ⁹ T. Badapanda, S. Sarangi, B. Behera, P. K. Sahoo, S. Anwar, T. P. Sinha, G. E. Luz Jr., E. longo, L. S. Cavalcante, *Current Applied Physics* 14, 708-715, 2014.
- ¹⁰ D.S.L. Pontes, *Filmes finos ferroelétricos do tipo PBCT, PBST e PCST: Estudo experimental e teórico*, Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.
- ¹¹ M. D. Nguyen, T. Q. Trinh, M. Dekkers, E. P. Houwman, H. N. Vu, G. Rijnders, *Ceramics International* 40, 1013-1018, 2014.
- ¹² H. Y. Joung, J. Y. Kim, J. W. Kim, J. O. Hwang, Ji-Eun Kim, J. Y. Lee, T. H. Yoon, B. J. Cho, S. O Kim, R. S. Ruoff, Sung-Yool Choi, *Nano Lett.* 10, 4381–4386, 2010.
- ¹³ D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física 3: eletromagnetismo*. Tradução de *Fundamentals of Physics*, p. 111-130, 2009.
- ¹⁴ Y. Wang, W. Chen, B. Wang, Y. Zheng, *Materials*, 7, 6377-6485, 2014.
- ¹⁵ S. H. Domingues, *Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno*, Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- ¹⁶ J. E. Crowell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21, S88, 2003.
- ¹⁷ D. M. Ribeiro, *SrSnO₃-Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO*, Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

- ¹⁸ M. R. S. da Silva, Obtenção de pós e filmes finos do sistema SrTiO₃:Nd, Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- ¹⁹ D.P. Norton, *Materials Science and Engineering R* 43, 139–247, 2004.
- ²⁰ M. Fu, Q. G. Chi, X. Wang, Y. Chen, Q. Q. Lei, *Materials Letters* 80, 20-22, 2012.
- ²¹ A. L. M. de Oliveira, Síntese e caracterização de pós e filmes finos de SrSn_{1-x}Ti_xO₃, Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- ²² R. C. Wicks, *The Growth of Novel Thin Film Oxides*, A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Science, The University Of British Columbia, 2007.
- ²³ Q. G. Chi, H. F. Zhu, J. Q. Lin, C. T. Chen, X. Wang, Y. Chen, Q. Q. Lei, *Applied Surface Science* 273, 702-705, 2013.
- ²⁴ K. N. Fischer, Estudo do crescimento e propriedades magnetoelásticas de filmes finos de Fe em Ag, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- ²⁵ K. Meinander, J. S. Preston, *Surface Science* 632, 93-97, 2015.
- ²⁶ G.P. Mambrini, Filmes Finos de LaNiO₃ depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- ²⁷ L. Zhang, J. Chen, L. Yin, H. Zhao, L. Fan, J. Cao, X. Xing, *Ceramics International* 40, 6307-6310, 2014.
- ²⁸ Dusheng Fu, M. Itoh, *Ferroelectrics - Material Aspects* 20, 413-442, 2011.
- ²⁹ D. Bao, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, X. Yao, *Applied Physics Letters*, volume 78, 3286, 2001.
- ³⁰ D. A. B. Barbosa, Síntese e caracterização vibracional de perovisquitos complexas com estequiometria A (Ni_{1/3}Bⁿ_{2/3})O₃ com A= Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺; e Bⁿ= Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Tese de Mestrado em Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.
- ³¹ P. Kumar, Sonia, R. T. Patel e C. Prakash, *Applied Surface Science* 255, 5686–5689, 2009.
- ³² N. S. Negi, D. R. Sharma e A. C. Rastogi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 41–48, 2008.
- ³³ D.S.L. Pontes, E. Longo, F.M. Pontes, M.S. Galhiane, L.S. Santos, M.A. P. Silva, J.H.D. Silva, A.J. Chiquito e P.S. Pizani, *Appl Phys A*, 96,731–740, 2009.

- ³⁴ I. Bretos, J. Ricote, R. Jiménez, J. Mendiola, R.J.J. Riobóo e M.L. Calzada, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2325–2329, 2005.
- ³⁵ D. S. L. Pontes, F. M. Pontes, Marcelo A. Pereira-da-Silva, M. Zampieri, A. J. Chiquito, P. S. Pizani, E. Longo, *Ceramics International* 40, 4085-4093, 2014.
- ³⁶ M. Fu, T. Y. Zhang, Y. Chen, *Ceramics International* 41, 3710-3713, 2015.
- ³⁷ D. S. L. Pontes, A. J. Chiquito, F. M. Pontes, E. Longo, *Journal of Alloys and Compounds* 609, 33-39, 2014.
- ³⁸ M. Počuča, G. Branković, Z. Branković, D. Vasiljević-Radović, D. Poleti, *Ceramics International* 34, 299–303, 2008.
- ³⁹ D.S.L. Pontes, F. M. Pontes, A. J. Chiquito, E. Longo, *Materials Science and Engineering b* 185, 123-128, 2014.
- ⁴⁰ Y. Pu, J. Zhu, X. Zhu, Y. Luo, X. Li, M. Wang, J. Liu, J. Zhu, D. Xiao, *Ceramics International* 38S, S233-S236, 2012.
- ⁴¹ M. Hepting, D. Kukuruznyak, E. Benckiser, M. Le Tacon, B. Keimer, *Physica B* 460, 196-198, 2015.
- ⁴² X. Li, H. Guo, H. Liu, D. Xiao, J. Zhu, *Applied Surface Science* 257, 6756-6760, 2011.
- ⁴³ S. Grebinskij, M. Senulis, H. Tvardauskas, V. Bondarenka, V. Lisauskas, K. Sliuziene, B. Vengalis, B. A. Orłowski, R. L. Johnson, S. Mickevicius, *Radiation Physics and Chemistry* 80, 1135-1139, 2011.
- ⁴⁴ L. Zhu, H. Deng, J. Liu, L. Sun, P. Yang, A. Jiang, J. Chu, *Journal of Crystal Growth* 387, 6-9, 2014.
- ⁴⁵ L. M. S. Azevedo, síntese de niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico, *Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais*, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- ⁴⁶ C. S. Novais, *Caracterização estrutural por difração de raios X e estudo de atividade citotóxica de complexos de platina*, *Dissertação de Mestrado em Química*, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- ⁴⁷ F. A. B. Erdócia, *Difração de raios X em minerais de bauxita e análise através de refinamento pelo método Rietveld*, *Dissertação de Mestrado em Física*, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- ⁴⁸ A. G. Rodrigues, J. C. Galzerani, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, 4309, 2012.

- ⁴⁹ L. M. Guimarães, Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos, Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.
- ⁵⁰ M.G.S. Costa, Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista de Araraquara: UNESP, 2009.
- ⁵¹ M. P. Langhi Junior, Estudo do mecanismo de deposição de filmes finos de nitreto de boro assistida por feixe de íons, Dissertação de Mestrado em Ciências, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- ⁵² M. N. Dole, Patel P. A., Sawant S.D. e Shedpure P.S., International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, v.7, p.159 – 166, 2011.
- ⁵³ E. S. Pinto, Nanolitografia por Microscopia de Varredura por Sonda, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2005.
- ⁵⁴ A. L. D. Moreau, Microscopia de Força Atômica em materiais biológicos: biosensores e nanoferramentas, Dissertação de Doutorado em Ciências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011
- ⁵⁵ D. A. Neves, Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco produzidas via electrospinning, Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- ⁵⁶ A. M. Rosa, Análise Morfológica de Filmes Finos de Óxido de Zinco, Dissertação de Mestrado pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2013.
- ⁵⁷ F. V. Motta, Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC), Tese de Doutorado, São Carlos, UFSCar, 2008.
- ⁵⁸ S. L. M Brito, Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método pechini, Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- ⁵⁹ J. V. M. Zoccal, Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método dos precursores poliméricos, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- ⁶⁰ L. J. van der Pauw, Philips Res. Rep. 13, 1, 1958.
- ⁶¹ D. L. Wood, J. Tauc, Physical Review B. v.5, p. 3144, 1972.

- ⁶² D. Bao, X. Wu, L. Zhang, X. Yao, *Thin Solid Films* 350, 30-37, 1999.
- ⁶³ A. L. Kholkin, I. Bdikin, Y. I. Yuzyuk, A. Almeida, M. R. Chaves, M. L. Calzada, J. Mendiola, *Materials Chemistry and Physics* 85, 176-179, 2004.
- ⁶⁴ X.G. Tang, H.L.W. Chan, A.L. Ding, *Applied Surface Science* 207, 63-68, 2003.
- ⁶⁵ D. S. L. Pontes, E. R. Leite, F. M. Pontes, E. Longo, J. A. Varela, *Journal of European Ceramic Society* 21, 1107-1114, 2001.
- ⁶⁶ B. O. Nahime, Síntese e caracterização estrutural de filmes finos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- ⁶⁷ C. A. Guarany, Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.
- ⁶⁸ B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo, *Nature*, vol.401, 682-684, 1999.
- ⁶⁹ H. Kueppers, T. Leuerer, U. SchnaKenberg, W. Mokwa, M. Hoffmann, T. Shneller, U. Boettger, R. Waser, *Sensors and Actuators A* 97-98, 680-684, 2002.
- ⁷⁰ S. Miyake, S. Fujihara, T. Kimura, *Journal of the European Ceramic Society* 21,1525-1528, 2001.
- ⁷¹ L Qiao and X F Bi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 195407, 2008.
- ⁷² L. Yang, G. Wang, C. Mao, Y. Zhang, R. Liang, C. Soyer, D. Remiens, X.Dong, *Journal Of crystal Growth*, 311, 4241-4246, 2009.
- ⁷³ J. Son, P. Moetakef, J. M. LeBeau, D. Ouellette, L. Balents, S. J. Allen, S. Stemmer, *Applied Physics Letters*, 96, 62114, 2010.
- ⁷⁴ X.D. Zhang , X.J. Meng , J.L. Sun, G.S. Wang, T. Lin, J.H. Chu., *Fifth International Conference on Thin Film Physics and Applications*, edited by Junhao Chu, Zongsheng Lai, Lianwei Wang, Shaohui Xu, *Proc. of SPIE Vol. 5774* (SPIE, Bellingham, WA, 2004).
- ⁷⁵ Y. Kumar, R. J. Choudhary, A. P. Singh, G. Anjum, R. Kumar, *Journal of Applied Physics*, 108, 83706, 2010.
- ⁷⁶ N. Gauquelin, E. Benckiser, M. K. Kinyanjui, M. Wu, Y. Lu, G. Christiani, G. Logvenov, H.-U. Habermeier, U. Kaiser, B. Keimer, G. A. Botton, *Physical Review B*, 90, 195140, 2014.
- ⁷⁷ Jun Zhu, Liang Zheng, Ying Zhang, Xian Hua Wei, Wen Bo Luo, Yan Rong Li, *Materials Chemistry and Physics*, 100, 451-456, 2006.

- ⁷⁸ M. K. Stewart, Jian Liu, R. K. Smith, B. C. Chapler, C.-H. Yee, D. Meyers, R.E.Baumbach, M.B.Maple, K.Haule, J.Chakhalian, D.N.Basov, *Journal of Applied Physics*, 110, 33514, 2011.
- ⁷⁹ K. Tsubouchi, I. Ohkubo, H. Kumigashira, Y. Matsumoto, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Koinuma, M. Oshima, *Applied Physic Letters*, 92, 262109, 2008.
- ⁸⁰ D. Bao, Kaibin Ruan, Tong Liang, *J Sol-Gel Sci Techn* 42, 353–356, 2007.
- ⁸¹ M. Jain, N. K. Karan, J. Yoon, H. Wang, I. Usov, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, Q. X. Jia, *Applied Physics Letters*, 91, 72908, 2007.
- ⁸² Vu Thu Hien, Nguyen Duc Minh, Vu Ngoc Hung, *International Journal of Nanotechnology*, 12, 496-504, 2015.
- ⁸³ F.M. Pontes, D.S.L. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, E.M.S. Santos, S. Mergulhão, J.A. Varela, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27, 137-147, 2003.