

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre substratos
monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos”**

Giovanni Pimenta Mambrini*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIAS, área de
concentração: QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2004**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M263ff

Mambrini, Giovanni Pimenta.

Filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos / Giovanni Pimenta Mambrini. -- São Carlos : UFSCar, 2004. 84 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Físico-química. 2. Filmes finos. 3. Condutores cerâmicos. I. Título.

CDD: 541.3(20^a)

Dedico este trabalho aos meus pais,
Lenita Aparecida Pimenta Mambrini e
João Mambrini Filho, que me apoiaram
em todas as etapas de minha vida.

“Toda a nossa ciência, comparada com a
realidade, é primitiva e infantil, e ainda
assim, é a coisa mais preciosa que nós
temos”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial meus pais, pelo apoio durante toda a minha vida e especialmente durante a realização deste trabalho.

Aos meus irmãos, Fabio e Giuliano, pela amizade e companheirismo durante toda a minha vida.

À Viviane Cristina Albarici, pelo apoio, amizade e companheirismo.

Ao Prof. Dr. José Arana Varela, pela orientação e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson R. Leite, e ao Prof. Dr. Elson Longo, pelas valorosas discussões e pela ajuda nesses anos.

A Dra. Márcia T. Escote e ao Dr. Fenelon M. L. Pontes, pela ajuda que me deram durante a realização do trabalho experimental e pelas discussões.

Ao Prof. Dr. Adenilson J. Chiquito (DF-UFSCar), pela contribuição nas medidas elétricas e por ceder o equipamento necessário para a realização das mesmas.

Ao corpo técnico do LIEC, pela imensa ajuda no trabalho experimental.

Aos amigos do LIEC (UFSCar e UNESP) que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Departamento de Química da UFSCar.

Aos amigos da Turma Química 98, pelo apoio e amizade durante todos estes anos.

Às agências de financiamento; Capes, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Parâmetros de rede de alguns substratos e a diferença em relação ao LaNiO_3	11
TABELA 2.1 - Reagentes utilizados na síntese do LaNiO_3	27
TABELA 2.2 - Reagentes utilizados na síntese do SrTiO_3	30
TABELA 3.1 - Parâmetros de rede e tamanho de cristalitos para os filmes de LaNiO_3 depositados sobre diferentes substratos.....	51
TABELA 3.2 - Dados quantitativos extraídos dos ensaios de microscopia.....	57
TABELA 3.3 - Valores de resistividade elétrica para os filmes de LaNiO_3 a 300K depositados sobre os diferentes substratos.....	61
TABELA 3.4 - Resistividade do sistema $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ à 300K, depositados por diferentes métodos.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Esquema de uma estrutura do tipo peroviskita.....	2
FIGURA 1.2 - Configuração de um capacitor formado por filmes.....	4
FIGURA 1.3 - Esquema do método dos precursores poliméricos.....	24
FIGURA 2.1 - Fluxograma da síntese do precursor de LaNiO_3	29
FIGURA 2.2 - Fluxograma da síntese do precursor de SrTiO_3	31
FIGURA 2.3 - Esquema utilizado na medida de $\rho(T)$	36
FIGURA 2.4 - Esquema dos capacitores preparados para as caracterizações elétricas.....	38
FIGURA 2.5 - Desenho esquemático do porta amostras utilizado nas medidas elétricas.....	38
FIGURA 3.1 - Difratoograma do filme teste.....	40
FIGURA 3.2 - Superfície de filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ obtidos a partir de resinas com viscosidade 14cP (A) e 12cP (B).....	41
FIGURA 3.3 - Esquema das rotas de deposição de filmes multicamadas.....	43
FIGURA 3.4 - Difratoogramas dos filmes com seis camadas depositados sobre $\text{Si}(100)$ pela rota da camada intermediária amorfa (A) e pela rota da camada intermediária cristalina (B).....	44

- FIGURA 3.5 - Imagens das superfícies dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ com três camadas obtidos pela rota da camada intermediária amorfa (A) e pela rota da camada intermediária cristalina (B)..... 44
- FIGURA 3.6 - Imagens das superfícies dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ com quatro camadas obtidos pela rota da camada intermediária amorfa (A) e pela rota da camada intermediária cristalina (B)..... 45
- FIGURA 3.7 - Imagens das superfícies dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ com quatro camadas obtidos pela rota da camada intermediária amorfa (A) e pela rota da camada intermediária cristalina (B)..... 46
- FIGURA 3.8 - Imagem da superfície do filme de LaNiO_3 depositado sobre $\text{Si}(100)$ com seis camadas obtido pela rota da camada intermediária cristalina..... 47
- FIGURA 3.9 - Resultados de difratometria de raios X dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre os diferentes substratos..... 49
- FIGURA 3.10 - Resultados de difração de raios X no ângulo ϕ para os filmes depositados sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ (A) e $\text{LaAlO}_3(100)$ (B)..... 50
- FIGURA 3.11 - Micrografias de seção transversal dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre: $\text{Si}(100)$ (A), $\text{MgO}(100)$ (B), Safira (C), $\text{LaAlO}_3(100)$ (D) e $\text{SrTiO}_3(100)$ (E).... 53
- FIGURA 3.12 - Imagens de AFM das superfícies dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre: $\text{Si}(100)$ (A), $\text{MgO}(100)$ (B), Safira (C), $\text{LaAlO}_3(100)$ (D) e $\text{SrTiO}_3(100)$ (E).... 55
- FIGURA 3.13 - Imagens de AFM das superfícies dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre: $\text{Si}(100)$ (A), $\text{MgO}(100)$ (B), Safira (C), $\text{LaAlO}_3(100)$ (D) e $\text{SrTiO}_3(100)$ (E).... 56

- FIGURA 3.14 - Medidas de resistência elétrica em função da temperatura de filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ com diferentes números de camadas..... 58
- FIGURA 3.15 - Medidas de resistividade em função da temperatura para filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{LaAlO}_3(100)$ e $\text{SrTiO}_3(100)$. 60
- FIGURA 3.16 - Resultado de DRX para o filme de LaNiO_3 depositado sobre $\text{Si}(100)$ cristalizado em forno de microondas..... 65
- FIGURA 3.17 - Difratoograma de raios X do filme de LaNiO_3 depositado sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ e cristalizado em forno de microondas..... 66
- FIGURA 3.18 - Imagens da superfície do filme de LaNiO_3 depositado sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ e cristalizado em forno de microondas..... 67
- FIGURA 3.19 - Medidas de resistividade elétrica para filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ e cristalizados em forno convencional (A) e forno de microondas (B) 68
- FIGURA 3.20 - Difratoograma do sistema $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ 70
- FIGURA 3.21 - Imagens geradas por AFM da superfície do sistema $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ 72
- FIGURA 3.22 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para o sistema $\text{Au}/\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$. 73
- FIGURA 3.23 - Constante dielétrica em função do potencial aplicado para o sistema $\text{Au}/\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ 74

RESUMO

FILMES FINOS DE LaNiO_3 DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS MONOCRISTALINOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS: Este trabalho apresenta um estudo sistemático sobre a deposição e caracterização de filmes finos de LaNiO_3 . Este material é um condutor cerâmico e apresenta um comportamento próximo ao metálico, sendo interessante para aplicações como eletrodos para capacitores em dispositivos de memória, promovendo a diminuição da fadiga nestes sistemas. A síntese da resina precursora foi realizada a partir do método dos precursores poliméricos. Os filmes foram depositados pela técnica de “spin-coating” sobre cinco diferentes substratos monocristalinos: Si(100), safira(0001), MgO(100), LaAlO_3 (100) e SrTiO_3 (100), e depois foram cristalizados a 700°C por duas horas em forno convencional ou a 700°C por dez minutos em forno de microondas. Em seguida, foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e medidas de resistividade como função da temperatura pelo método das quatro pontas. Os filmes depositados sobre Si(100) foram também testados como eletrodos em capacitores de filmes finos de SrTiO_3 obtidos pelo mesmo método. Foram obtidos sistemas monofásicos policristalinos quando depositados sobre Si(100), safira(0001) e MgO(100), enquanto que para filmes depositados sobre LaAlO_3 (100) e SrTiO_3 (100) a cristalização se mostrou epitaxial. O método possibilitou um bom controle na espessura dos filmes e produziu filmes com microestrutura sem trincas e bastante homogênea. As medidas de resistividade elétrica mostraram o comportamento metálico dos filmes no intervalo de 20 a 300K, sendo que os filmes epitaxiais têm valores menores de resistência que os filmes policristalinos. O melhor resultado foi obtido com a deposição sobre titanato de estrôncio monocristalino, com valor de resistividade de $250\mu\Omega\text{cm}$, que é um valor menor que a maioria daqueles apresentados na literatura para o

mesmo sistema depositado por outros métodos. A cristalização em forno de microondas não se mostrou tão satisfatória quanto a realizada em forno convencional, levando a filmes com maior resistividade devido à morfologia dos mesmos, porém, ainda uma resistividade que possibilita uma aplicação bem sucedida em capacitores. Também foi estudado o sistema Au/SrTiO₃/LaNiO₃/Si(100); o niquelato de lantânio se mostrou um bom eletrodo para o sistema em questão, obtendo-se um valor de constante dielétrica por volta de 250 em frequências da ordem de kHz, semelhante ao obtido com eletrodos de platina. A medida de constante dielétrica como função do potencial de trabalho mostrou um comportamento assimétrico devido à diferença entre os eletrodos do capacitor formado; o aprisionamento de cargas no eletrodo cerâmico causa uma diminuição da capacitância em certos potenciais. Assim, utilizou-se uma metodologia simples que resultou em filmes com boas características e promissores na aplicação em sistemas de memória do tipo DRAM.

ABSTRACT

LaNiO₃ THIN FILMS DEPOSITED ON SINGLE CRYSTAL SUBSTRATES BY THE POLIMERIC PRECURSOR METHOD: This work reports a systematic study on the deposition and characterization of LaNiO₃ thin films. This material is a ceramic conductor and presents a near metallic behavior, and is interesting for capacitor electrodes application in memories systems, because of the reduction of fatigue behavior. The synthesis of the precursor resin was realized by the polymeric precursor method. The films were deposited with the spin-coating technique on five different substrates: Si(100), Safire(0001), MgO(100), LaAlO₃(100) and SrTiO₃(100), and after they were crystallized at 700°C for two hours in a conventional furnace or at 700°C for ten minutes in a microwave oven. After that, the films were characterized by X ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and measurements of electrical resistivity as a function of temperature. The films deposited on Si(100) were tested as electrodes for SrTiO₃ capacitors, deposited with the same method. Polycrystalline and single phase LaNiO₃ thin films were obtained on Si(100), Safire(0001) and MgO(100) substrates, whereas the films deposited on LaAlO₃(100) and SrTiO₃(100) substrates were epitaxial. The method enable a good thickness control and allows the deposition of films without cracks and very homogeneous. Electrical measurements shown a metallic behavior between 20 and 300K, and the epitaxial films have a smaller electrical resistivity, in comparison with the polycrystalline ones. The best result was obtained with the deposition on strontium titanate substrate and the measured resistivity was 250μΩcm, lower than that obtained with others methods reported in the literature. The crystallization in a microwave oven was not so satisfactory, since films with higher resistivity than that crystallized in conventional furnaces were obtained, because their morphology. However, these films are still good for an application in capacitors systems. The system

Au/SrTiO₃/LaNiO₃/Si(100) was also studied being the lanthanum nickelate a good electrode for this system. Dielectric constant of 250 at 10 kHz was obtained which is about the same reported in the literature for this system with Pt electrodes. Dielectric constant measurements as a function of the applied potential of work shown an asymmetric behavior because the difference between the two electrodes of the capacitor. The charge imprisonment in the ceramic/electrode interface causes a reduction in the capacitance with applied potential. In this manner, a simple methodology for preparation of thin films was used resulting in good characteristics and promising for application in DRAM systems.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Considerações gerais.....	1
1.1.1 - Candidatos à aplicação como eletrodos cerâmicos.....	6
1.1.2 - Substratos.....	9
1.1.3 - Resistividade elétrica.....	12
1.1.4 - Constante dielétrica.....	14
1.2 - Técnicas de deposição de filmes finos.....	15
1.2.1 - Métodos físicos de deposição.....	15
1.2.1.1 - Sputtering.....	16
1.2.1.2 - Deposição por laser pulsado (PLD).....	17
1.2.1.3 - Epitaxia por feixe molecular (MBE).....	18
1.2.2 - Métodos químicos de deposição.....	19
1.2.2.1 - Decomposição de organometálicos (MOD).....	20
1.2.2.2 - Métodos sol-gel.....	21
1.3 - Objetivos deste trabalho.....	26
2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
2.1 - Preparação dos precursores poliméricos.....	27
2.1.1 - Precursor dos filmes de LaNiO_3	27
2.1.2 - Precursor dos filmes de SrTiO_3	29
2.2 - Deposição dos filmes.....	31

2.3 -	Caracterização dos filmes.....	33
2.3.1 -	Caracterização estrutural.....	33
2.3.2 -	Caracterização morfológica.....	34
2.3.3 -	Caracterização das propriedades elétricas.....	35
2.3.3.1 -	Caracterização dos filmes de LaNiO_3	35
2.3.3.2 -	Caracterização do sistema $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}...$	37
3 -	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1 -	Otimização das condições de deposição.....	39
3.1.1 -	Otimização da viscosidade da resina precursora.....	40
3.1.2 -	Efeito da rota de cristalização de filmes multicamadas..	42
3.2 -	Efeito do substrato nas características dos filmes de LaNiO_3	47
3.2.1 -	Influência nas propriedades estruturais.....	48
3.2.2 -	Influência na morfologia dos filmes.....	52
3.2.3 -	Medidas de resistividade elétrica.....	58
3.3 -	Efeito da cristalização em forno de microondas.....	62
3.4 -	Aplicação do eletrodo de LaNiO_3 em capacitores de SrTiO_3	69
4 -	CONCLUSÕES.....	76
5 -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações gerais

Nas últimas décadas vem ocorrendo um enorme avanço na tecnologia de equipamentos eletrônicos, principalmente no que diz respeito a computadores, campo da eletrônica que apresenta novas tecnologias no mercado com uma frequência muito grande. Os grandes avanços na tecnologia de computadores estão concentrados em três principais aspectos: 1) a miniaturização de componentes eletrônicos utilizados na fabricação destes equipamentos; 2) o aumento na capacidade de processamento de dados por processadores eletrônicos, chegando atualmente no mercado dispositivos que trabalham com frequência de processamento da ordem de GHz e 3) o grande aumento na capacidade de armazenamento de dados por dispositivos de memória. Para se ter uma idéia deste crescimento, na última década a capacidade de dispositivos de memória disponíveis no mercado aumentou em cerca de quarenta vezes.

No que diz respeito à memórias do tipo RAM (memória de acesso aleatório – “Random Access Memory”), o aumento na capacidade de armazenamento de dados nestes dispositivos está partindo para um ponto de estagnação, ou seja, as tecnologias de fabricação em uso hoje não são capazes de promover uma melhora significativa nestes dispositivos ¹.

Um dos motivos para isso é que os dispositivos de memória RAM têm uma configuração onde cada unidade de memória está associada a um capacitor. Para que se possa promover a miniaturização destes equipamentos, estes capacitores devem ocupar um espaço cada vez menor, porém mantendo a capacidade de armazenamento de carga elétrica, para que seja possível fazer a leitura dos dados armazenados. Atualmente, estes capacitores usam como dielétricos filmes finos de SiO_2 e Si_3N_4 . Em geral, eles são crescidos sobre

substratos de silício, formando assim um capacitor. O grande problema no uso destes dielétricos está na baixa constante dielétrica dos mesmos, fazendo com que não seja mais possível diminuir o tamanho destes dispositivos mantendo o padrão de armazenamento de cargas até então utilizados. Desta forma, é necessária uma busca por novos materiais, com altos valores de constante dielétrica, para que desta forma seja possível o desenvolvimento de equipamentos com tamanhos reduzidos e com alta densidade de armazenamento de dados ². Esta busca por materiais alternativos, faz com que grandes empresas do ramo da microeletrônica, principalmente japonesas e norte-americanas, invistam grandes quantias de dinheiro em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias.

Dentre os materiais com alta constante dielétrica, deve-se dar um especial destaque para óxidos mistos com estrutura do tipo perovskita. Perovskitas são materiais com fórmula geral ABO_3 , onde B é um cátion metálico chamado de formador de rede, e A é um cátion diferente do primeiro, chamado de modificador de rede. Na rede cristalina, B ocupa um sítio octaédrico rodeado por seis oxigênios e A ocupa um sítio na rede rodeado por doze oxigênios. A Figura 1.1 mostra um esquema de uma estrutura deste tipo.

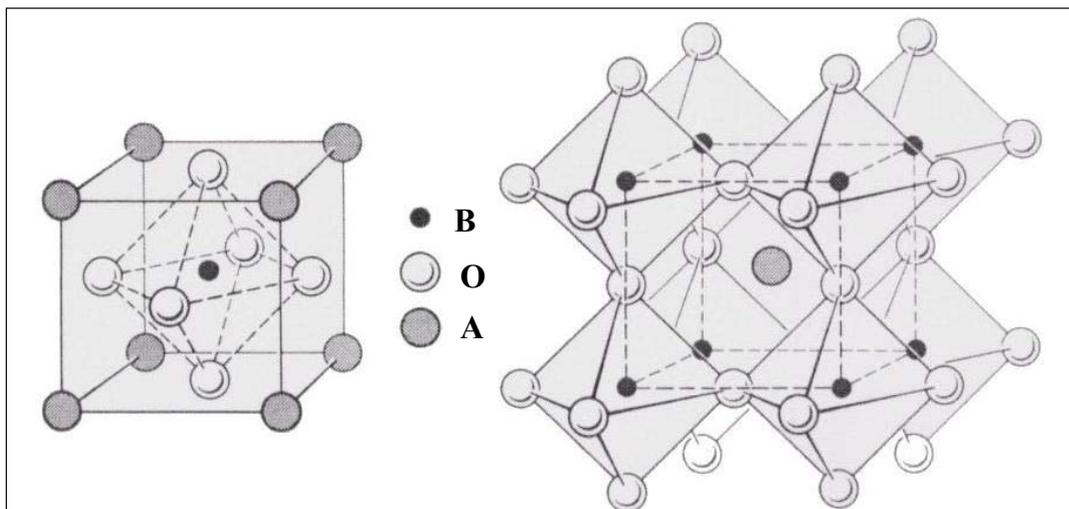


FIGURA 1.1 - Esquema de uma estrutura do tipo perovskita.

As primeiras pesquisas envolvendo peroviskitas em aplicações como dielétricos datam da década de quarenta, sob uma nuvem de segredos devido à segunda guerra mundial ³. Logo depois, o titanato de bário (BaTiO_3) foi consagrado como um material de alta constante dielétrica, de aproximadamente mil, muito maior que do SiO_2 , que apresenta valores da ordem de quatro. Com o tempo, novos materiais com estrutura semelhante foram aparecendo, como é o caso do niobato de potássio (KNbO_3), titanato de estrôncio (SrTiO_3), e o titanato zirconato de chumbo ($\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$), que atualmente é o material mais pesquisado e utilizado dentre as peroviskitas. Por possuírem altos valores de constante dielétrica, atualmente estes materiais vêm sendo amplamente estudados e apontados como a melhor opção para utilização em dispositivos de memória.

Outra propriedade de alguns destes materiais é a ferroeletricidade, que consiste na polarização da estrutura dos mesmos que ocorre com a aplicação de um campo elétrico externo, sendo que não ocorre despolarização com a retirada do campo, permanecendo uma polarização remanescente, que por sua vez é mensurável e permite a fabricação de dispositivos de memória com alta capacidade e não voláteis, ou seja, que não se perde com o desligamento do aparelho na falta de energia elétrica ^{1,2,3}.

A crescente necessidade de miniaturização de dispositivos eletrônicos faz com que hoje as pesquisas sejam mais quanto à forma que quanto à composição química destes materiais. Uma possibilidade é trabalhar com filmes finos destas peroviskitas, com espessura de algumas dezenas de nanômetros, para fabricar dispositivos que substituam as tecnologias atualmente em uso. Com estes filmes finos, as dimensões do dispositivo são bastante reduzidas, o que significa trabalhar com equipamentos de baixo peso, além do que a aplicação da tecnologia de filmes finos permite trabalhar com baixos potenciais elétricos. Outra vantagem da aplicação da tecnologia de filmes finos está no fato de a formação destes materiais na forma de filme necessita de

temperaturas menores de cristalização em relação à cristalização do mesmo material na forma de cerâmicas densas, o que certamente leva a uma economia de energia no processo de fabricação.

Até a década de setenta, os métodos de deposição de filmes finos eram incompatíveis com a tecnologia do silício, porém, com a modernização dos métodos existentes e surgimento de novos métodos, tornou-se possível depositar filmes de materiais cerâmicos com uma certa facilidade sobre as placas de silício. Assim, os dispositivos hoje pesquisados têm uma configuração chamada de metal-isolante-metal, onde um capacitor é formado através da deposição de um filme metálico sobre o substrato de silício, usualmente de metais nobres como platina ou ouro; um filme de um material dielétrico sobre o eletrodo metálico e sobre este, pequenos eletrodos metálicos que formam vários capacitores sobre um mesmo substrato. A Figura 1.2 ilustra esta configuração:

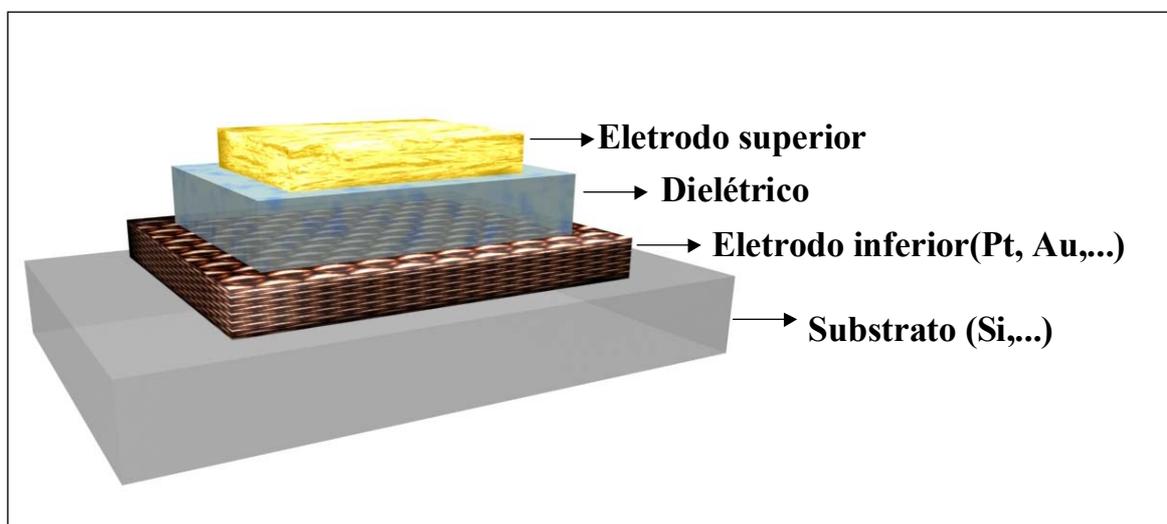


FIGURA 1.2 - Configuração de um capacitor formado por filmes.

O maior problema encontrado nesta configuração está na perda da capacidade de armazenamento de carga elétrica por estes capacitores após um certo número de ciclos de carga-descarga destes dispositivos, que é conhecido

como fadiga. Nos dispositivos que utilizam materiais ferroelétricos, há ainda uma perda na polarização remanescente dos filmes após alguns ciclos de polarização-despolarização dos filmes, denominado fadiga ferroelétrica. Um outro problema é que os métodos utilizados para depositar estes filmes metálicos envolvem equipamentos bastante caros, como equipamentos de alto vácuo.

O aparecimento desta fadiga nestes dispositivos é atribuída ao surgimento de vacâncias de oxigênio na estrutura do dielétrico na interface com o eletrodo inferior ⁴. Estas vacâncias fazem com que hajam perdas na aderência entre os filmes e, conseqüentemente, no contato elétrico entre eletrodo e dielétrico, levando à fadiga do sistema. No caso de materiais ferroelétricos, há também uma perda considerável no fenômeno de polarização com a formação deste tipo de defeito. Uma promissora solução para este problema está em substituir os eletrodos metálicos por eletrodos cerâmicos, já que estes óxidos supririam as vacâncias formadas no dielétrico e aumentariam a vida útil dos capacitores.

Dentre as cerâmicas condutoras conhecidas, aquelas com estrutura também do tipo perovskita são as mais promissoras para a utilização como eletrodos para dispositivos de memória. O principal argumento para esta afirmação está no fato de eletrodo e dielétrico terem estruturas muito semelhantes, o que pode levar a consideráveis melhorias nestes dispositivos. A melhoria mais significativa está na 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 se 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 cristalográficas ⁵.

Assim, a utilização de filmes cerâmicos condutores com estrutura do tipo peroviskita é interessante em dois aspectos: 1) a possibilidade de eliminar a fadiga de dispositivos de memória do tipo RAM e 2) a possibilidade de crescimento de filmes com alta orientação estrutural; ressaltando que ambos os aspectos são grande interesse tecnológico.

1.1.1 - Candidatos à aplicação como eletrodos cerâmicos

O desenvolvimento de filmes finos de óxidos condutores vem sendo alvo de muitas pesquisas devido à possibilidade de construir sistemas de memória que não apresentem fadiga utilizando-se estes eletrodos cerâmicos. Dentre os óxidos condutores, aqueles que mais aparecem na literatura científica como candidatos à aplicação para sistemas de capacitores são: IrO_2 ⁶, RuO_2 ⁷, SrRuO_3 ^{8,9,10}, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ ^{11,12,13}, BaPbO_3 ^{14,15}, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ¹⁶, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ^{17,18} e LaNiO_3 ^{19,20,21}.

Os dois primeiros exemplos citados têm a desvantagem de não terem a estrutura desejada, tipo peroviskita, e também outra desvantagem de terem um preço muito elevado no mercado devido à escassez dos mesmos, o que é um fato determinante para uma possível aplicação tecnológica.

O SrRuO_3 também tem o elemento rutênio na sua estrutura, o que eleva significativamente o preço do dispositivo. Além disso, Wakiya et al. ²² reportaram a reação entre este eletrodo e o filme ferroelétrico de $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (PZT) formando a fase adicional SrPbO_3 , que deteriorou as propriedades do capacitor.

O sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tem uma estrutura com parâmetros compatíveis à estruturas do tipo peroviskita, o que possibilita o crescimento de filmes dielétricos orientados sobre este eletrodo; outra vantagem deste eletrodo é

o fato de este ser um supercondutor em baixas temperaturas, o que possibilita a fabricação de dispositivos diferenciados. Por outro lado, este material é de difícil obtenção, sendo uma grande desvantagem, pois isso em muito dificultaria os processos de fabricação. O mesmo problema ocorre com o BaPbO_3 , a presença de um elemento volátil (chumbo) em muito atrapalha a formação de um sistema monofásico. Sun et al.¹⁵ reportaram a presença de fases secundárias no filme deste material, mostrando que a formação do mesmo não é trivial.

No caso das peroviskitas $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, ambos os sistemas têm altos valores de resistividade elétrica, propriedade que atrapalha uma aplicação bem sucedida como eletrodo. Além disso, Mantese et al.¹² observaram a reação entre o filme de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ com o substrato de safira, levando à fase deletéria $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$, o que não é interessante para o sistema.

O niquelato de lantânio, LaNiO_3 , parece ser o sistema mais indicado para a aplicação em questão devido às suas propriedades estruturais, por ser uma peroviskita, além de ter uma baixa resistividade elétrica e ser inerte frente aos substratos e dielétricos mais utilizados. Outra propriedade interessante do LaNiO_3 é seu coeficiente de expansão térmica, de valor bastante próximo aos dos substratos e dielétricos mais utilizados, o que é bastante importante para uma deposição bem sucedida, pois quando há uma grande diferença entre estes coeficientes, ocorrem trincas nos filmes durante o tratamento térmico necessário na fabricação dos mesmos, degradando as propriedades do capacitor.

Reichmann et al.¹⁶ fizeram um estudo comparativo entre LaNiO_3 , $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ como eletrodos para filmes de titanato de estrôncio e obtiveram os melhores resultados, estruturais e propriedades elétricas, com o primeiro eletrodo, atribuídos principalmente à diferença entre as resistividades elétricas destes. Estudo semelhante foi realizado por Guerrero et al.²³, comparando o LaNiO_3 com o SrRuO_3 como eletrodos para o sistema PZT. Neste caso, os melhores resultados também foram obtidos com o niquelato de lantânio, que levou à formação de um sistema com maior constante dielétrica e

também maior polarização remanescente, devido à diferenças estruturais no dielétrico causadas pelos diferentes eletrodos. Chae et al.²⁴ fizeram um estudo comparando o eletrodo de LaNiO_3 e o eletrodo convencional de platina para capacitores de PZT. Eles constataram que enquanto o capacitor que usava platina teve uma degradação apreciável após 10^5 ciclos de polarização-despolarização, o capacitor que utilizava LaNiO_3 não apresentou nenhuma diminuição nas suas propriedades até 10^{11} ciclos, mostrando claramente a superioridade do eletrodo cerâmico.

O niquelato de lantânio foi sintetizado pela primeira vez por Wold e al.²⁵ em 1957. Neste trabalho os pesquisadores utilizaram o método convencional de mistura de óxidos para sintetizar o material na forma de pó e determinaram a sua estrutura através de difratometria de raios X. Foi relatada uma estrutura do tipo peroviskita com distorção romboedral, com parâmetros de rede $a = 0,5461\text{nm}$ e $c = 0,6560\text{nm}$.

Em 1992, Sreedhar et al.²⁶ realizaram um estudo sobre as propriedades eletrônicas do LaNiO_3 sintetizado também pelo método de mistura de óxidos. Neste trabalho, os autores mediram a resistividade do material em função da temperatura e relataram um comportamento metálico até temperaturas menores que 4,2K; com um pequeno desvio do comportamento linear em temperaturas abaixo de 80K devido a interações entre os elétrons. Estas interações passam a ser significativas nesta faixa de temperatura fazendo com que a resistividade esteja acima do esperado no comportamento metálico. Ainda no mesmo trabalho, os pesquisadores associam as propriedades eletrônicas do niquelato de lantânio com a configuração eletrônica do íon Ni^{3+} . Na mesma linha, Xu et al.²⁷ propuseram através de cálculos teóricos e resultados experimentais que a estrutura eletrônica do íon Ni^{3+} neste material é $t_{2g}^6 e_g^1$, e que a banda de condução deste material é formada pela hibridização dos orbitais e_g , não completamente preenchidos, e os orbitais 2p dos oxigênios da peroviskita. Eles então concluíram que a presença de elétrons livres na banda de

condução dá a este material suas propriedades condutoras. As medidas de transporte eletrônico realizadas pelos pesquisadores nos mostram que a resistividade intrínseca do LaNiO_3 é menor que $320\mu\Omega\text{cm}$ à temperatura ambiente.

Satyalakshmi et al.²⁸ realizaram a primeira deposição de um filme fino de LaNiO_3 através de deposição por laser pulsado, em 1993. Eles relataram a formação de filmes epitaxiais sobre substratos monocristalinos de SrTiO_3 e LaAlO_3 , com estrutura pseudocúbica com parâmetro de rede $a = 0,383\text{nm}$, ressaltando que esta estrutura se forma devido às tensões criadas na interface filme/substrato que levam o filme a seguir a estrutura do substrato. Os pesquisadores também realizaram medidas de resistividade elétrica em função da temperatura e observaram um comportamento metálico nestes filmes apresentando entretanto uma resistividade maior que o mesmo material na forma de cerâmica densa. Eles então associaram este aumento na resistividade ao fato de filmes possuírem um maior número de defeitos estruturais que peças densas. Além disso, a relação entre área superficial e volume da amostra é muito maior no filme e o espalhamento eletrônico na superfície naturalmente faz com haja um aumento na interação entre elétrons e conseqüentemente um aumento na resistência à passagem de uma corrente elétrica.

A partir destes trabalhos, outros surgiram relatando a deposição de filmes finos de niquelato de lantânio por diferentes métodos e em diferentes substratos; utilizando os mesmos como eletrodos para diferentes dielétricos, como o SrTiO_3 ¹⁶, $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ¹⁹, BaTiO_3 ²⁹, PZT ^{4,23}. Em todos os casos foram obtidas melhores propriedades que aquelas obtidas com eletrodos de platina.

1.1.2 - Substratos

As características de filmes finos sejam estruturais, morfológicas ou elétricas, em muito dependem do substrato ao qual o filme foi depositado.

Assim, se for conhecida qual a influência do substrato sobre as características de um determinado filme, é possível obter dispositivos com as propriedades desejadas mudando apenas o substrato ao qual o filme é depositado.

O substrato mais utilizado na fabricação de filmes finos cerâmicos é o silício. Em geral, usam-se monocristais de Si cortados em uma determinada direção cristalográfica com a superfície polida de modo a ter a menor rugosidade possível. Entretanto, outros substratos monocristalinos vêm sendo usados com sucesso como por exemplo substratos de titanato de estrôncio (SrTiO_3), safira (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO), todos disponíveis comercialmente e com diferentes orientações.

Para se obter filmes com alto grau de orientação, é necessário utilizar substratos com estrutura semelhante ao filme em questão, ou seja, deve haver compatibilidade entre os parâmetros de rede do substrato e do filme^{1,2}. O parâmetro de rede da fase pseudocúbica do LaNiO_3 é 0,384nm, de acordo com a ficha JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) nº33-0710. Desta forma, quanto mais próximo deste valor estiver o parâmetro de rede do substrato, maiores são as chances de se obter um filme epitaxial³⁰.

A Tabela 1.1 apresenta alguns valores de parâmetros de rede de materiais utilizados como substratos e a diferença em relação ao niquelato de lantânio. São apresentadas as diferenças quando o substrato e o filme estão com a mesma orientação e quando há um giro de 45° no plano basal entre ambos. Os valores omitidos correspondem a diferenças maiores que 15%, que são inviáveis para a obtenção de filmes epitaxiais.

TABELA 1.1 - Parâmetros de rede de alguns substratos e a diferença em relação ao LaNiO_3 .

Substrato	$a_{\text{substrato}}(\text{nm})$	$(\Delta a/a) \times 100\%$	$(\Delta a/a) \times 100\% (45^\circ)$
$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	0,475	-	12,38
$\text{MgO}(100)$	0,421	9,71	-
$\text{Si}(100)$	0,543	-	0,01
$\text{SrTiO}_3(100)$	0,390	1,69	-
$\text{LaAlO}_3(100)$	0,379	1,35	-
$\text{CeO}_2(100)$	0,541	-	0,36
$9,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}90,5\text{ZrO}_2(100)$	0,514	-	5,35
$\text{NdGaO}_3(100)$	0,386	0,52	-

Seguindo este tipo de raciocínio, Pontes² obteve filmes finos de titanato de bário com alto grau de orientação sobre substrato de SrTiO_3 . Posteriormente Zanetti¹ obteve filmes de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ orientados sobre o mesmo substrato. Ambos os pesquisadores obtiveram filmes policristalinos com orientação aleatória sobre substratos de silício recoberto com platina utilizando o mesmo método de deposição. Bouquet et al.³⁰ obtiveram filmes de LiNbO_3 epitaxiais sobre substrato de safira e também atribuíram o crescimento orientado à compatibilidade estrutural entre filme e substrato.

Wu et al.¹⁹ depositaram filmes finos de LaNiO_3 sobre substrato de silício e LaAlO_3 ambos com orientação (100). O filme depositado sobre silício se apresentou policristalino enquanto sobre LaAlO_3 o filme cresceu na mesma orientação do substrato. Esperaria-se que o filme depositado sobre $\text{Si}(100)$ também apresentasse crescimento orientado devido à compatibilidade estrutural. Entretanto a oxidação natural da superfície do silício forma uma camada amorfa de SiO_2 com espessura de alguns nanômetros, levando à formação do filme com orientação aleatória já que não há mais uma estrutura a ser seguida na cristalização do LaNiO_3 .

Assim, é interessante realizar o crescimento de filmes do mesmo material em diferentes substratos, verificando possíveis diferenças em suas

propriedades e avaliando qual o substrato mais adequado para diferentes aplicações.

1.1.3 - Resistividade elétrica

A resistência elétrica de um condutor é definida pela relação entre a diferença de potencial aplicada entre dois pontos do condutor e a corrente elétrica que passa por estes mesmos dois pontos, ou seja:

$$R = V/i \quad (1.1)$$

Onde R é a resistência elétrica, V é a diferença de potencial aplicada e i é a corrente elétrica que atravessa o condutor ³¹. Como a resistência é uma propriedade extrínseca do condutor, ou seja, depende de suas dimensões, utiliza-se o conceito de resistividade elétrica, que relaciona a resistência do condutor com suas dimensões da seguinte forma:

$$\rho = RA/L \quad (1.2)$$

Onde ρ é a resistividade, A é a área da seção transversal do condutor e L é o comprimento do mesmo.

Um condutor obedece à lei de Ohm se sua resistividade é independente da magnitude da diferença de potencial aplicada ao mesmo, e depende somente da temperatura do condutor de acordo com a seguinte expressão³¹:

$$\rho = \rho_0 + \alpha T \quad (1.3)$$

Onde T é a temperatura do condutor, α é um coeficiente de resistividade e ρ_0 é um termo relacionado a defeitos estáticos na rede cristalina do condutor, como porosidade e vacâncias³².

Chamamos também de condutividade elétrica ao inverso da resistividade, que é representado pela letra σ . No caso de condutores ôhmicos, a condutividade elétrica dos mesmos também é dada pela expressão:

$$\sigma = ne\mu \quad (1.4)$$

Onde n é o número de portadores de cargas (no caso são os elétrons de condução), e a carga do elétron e μ é chamada de mobilidade dos elétrons. A mobilidade dos elétrons em sólidos cristalinos está relacionada a fatores intrínsecos e extrínsecos do material. O fator intrínseco está relacionado somente à natureza material enquanto que os fatores extrínsecos estão relacionados ao número de defeitos na rede cristalina do mesmo, ou seja, fatores como vacâncias e contorno de grãos. Vacâncias presentes na rede do cristal tendem a ser barreiras aos elétrons de condução. Assim, quanto maior o número deste tipo de defeito maior será a resistividade do condutor, sendo desejável uma rede cristalina a mais perfeita possível. Já no caso dos contornos de grãos, estes também se tornam uma barreira à corrente elétrica, assim, quanto maior o tamanho dos grãos do condutor, maior a mobilidade dos elétrons e maior a condutividade do condutor³³. Poros na estrutura também afetam a condutividade da mesma forma que contornos de grão formando barreiras à corrente elétrica. O comportamento dos condutores metálicos frente à temperatura do mesmo também pode ser explicado a partir do conceito de mobilidade dos elétrons na sua estrutura, ou seja, quanto maior a temperatura do condutor, mais intensas são as vibrações da rede cristalina que também funcionam como barreiras contra a passagem de corrente elétrica, assim, quanto maior a temperatura, maior será a resistividade do material.

Desta forma, um bom método de preparação de filmes finos condutores deve resultar em filmes com alta homogeneidade estrutural e gerar uma estrutura o mais livre de defeitos possível, para que haja uma otimização das propriedades condutoras do mesmo. Espera-se então obter filmes cerâmicos com comportamento metálico, que possibilitem a substituição dos eletrodos metálicos atualmente em uso, e ainda resultem em sistemas com maior vida útil.

1.1.4 - Constante dielétrica

Para uma aplicação bem sucedida em dispositivos de memória, o material em questão deve possuir alta constante dielétrica. O que se observa nos trabalhos até aqui citados é que, em geral, capacitores que utilizam eletrodos cerâmicos possuem valores mais altos de capacitância que aqueles que utilizam eletrodos metálicos; isso implica que esta propriedade também é dependente do eletrodo do capacitor. Assim, o uso de eletrodos cerâmicos leva a melhorias dos sistemas tanto na diminuição da fadiga do sistema como no aumento da capacitância do mesmo.

A capacitância de uma célula de memória do tipo RAM pode ser descrita pela equação de um capacitor de placas paralelas³⁴:

$$C = \epsilon_0 A/d \quad (1.5)$$

Onde C é a capacitância do capacitor, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$), A é a área do capacitor e d é a espessura do mesmo.

Chamamos de constante dielétrica (K_e) de um material dielétrico à relação entre a capacitância do capacitor que utiliza este dielétrico e um capacitor sem este dielétrico, ou seja:

$$K_e = C/C_0 \quad (1.6)$$

Assim, através das equações 1.5 e 1.6 chegamos à equação para um capacitor de armaduras paralelas provido de um dielétrico:

$$C = K_e \epsilon_0 A/d \quad (1.7)$$

Através desta equação e da medida da capacitância dos capacitores formados pelos filmes finos de materiais cerâmicos dielétricos é possível então calcular a constante dielétrica destes materiais e avaliar se estes são aplicáveis em dispositivos de memória.

1.2 - Técnicas de deposição de filmes finos

As técnicas de deposição de filmes finos se dividem basicamente em dois grupos: 1) Métodos físicos de deposição e 2) Métodos químicos de deposição.

Um bom método de deposição de filmes finos deve cumprir alguns requisitos:

- 1) Deve trabalhar com uma alta taxa de deposição;
- 2) Deve recobrir grandes áreas com composição química e espessura uniformes;
- 3) Deve produzir filmes livres da presença de macro-partículas;
- 4) Deve produzir filmes com a estequiometria desejada;

1.2.1 - Métodos físicos de deposição

Os métodos físicos de deposição de filmes finos consistem em uma câmara de alto vácuo onde é produzido um plasma do material de interesse e este plasma se condensa sobre um substrato formando o filme desejado. Este plasma é normalmente produzido pela evaporação de um alvo denso induzida

por estímulos físicos como bombardeamento com um feixe de íons de alta energia ou com laser pulsado.

Métodos físicos apresentam a vantagem de processamento a seco dos filmes, obtendo-se filmes com alta limpeza e pureza. Outra vantagem é a relativa facilidade do controle de espessura e do crescimento epitaxial; como a cristalização dos filmes sempre se dá no sentido da interface filme/substrato para a superfície do filme, o filme tende a crescer seguindo a orientação do substrato.

Porém, os altos investimentos necessários para a compra de equipamentos de laser ou canhões de íons, bem como equipamentos de alto vácuo podem tornar a utilização destes métodos inviável. Outro fator negativo dos métodos físicos de deposição está no fato de diferentes elementos terem diferentes taxas de evaporação frente ao mesmo estímulo, o que dificulta a formação de filmes finos com a estequiometria desejada, ou seja, muitas vezes um estudo preliminar deve ser realizado sobre a composição do alvo e a consequente composição do filme, para que se consiga a composição química desejada.

1.2.1.1 - Sputtering

Neste método, um alvo é bombardeado por um feixe de íons de alta energia, que leva à formação de um plasma por transferência de momento do feixe para o alvo. É chamado de DC Sputtering (“Direct Current”), quando se trabalha com um feixe contínuo de íons, ou RF Sputternig (“Radio Frequency”), quando se trabalha com um feixe pulsado.

Este método é interessante, pois trabalha com temperaturas bastante reduzidas, como é o caso do trabalho reportado por Wakiya et al.²², onde filmes finos de LaNiO_3 foram depositados à temperatura de 300°C , com alto grau de orientação e já cristalinos nesta temperatura, bastante menor que a utilizada em outros métodos.

Além disso, este método é bastante eficiente na fabricação de filmes epitaxiais, mesmo em substratos que não apresentam compatibilidade estrutural com o filme a ser depositado. Wu e Shy ³⁵ depositaram filmes finos de niquelato de lantânio via sputtering em substrato de silício recoberto com platina e mesmo com a diferença estrutural entre o substrato metálico e o filme cerâmico, este cresceu com orientação preferencial na direção cristalográfica (100), que permitiu o crescimento de um filme de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$ também orientado na mesma direção e com melhores propriedades elétricas. Num outro trabalho ³⁶, Wu e Wu reportam a formação de filmes finos de LaNiO_3 com baixos valores de rugosidade superficial, por volta de 1,2nm. Além disso, depositaram filmes de $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ sobre o eletrodo cerâmico e também obtiveram melhores propriedades do capacitor formado em relação àquele que utiliza eletrodos metálicos devido à orientação do dielétrico.

Assim, este método pode ser considerado como eficaz na deposição de filmes finos. Entretanto os equipamentos necessários para a aplicação do mesmo têm um custo bastante elevado. Além disso, a taxa de deposição do método é baixa e o controle da estequiometria não é trivial, tendo em vista que devido a diferenças nas condições experimentais, a composição dos alvos nos trabalhos citados também variou, indo desde de uma relação estequiométrica entre La_2O_3 e NiO até à composições com 86% de excesso de NiO ²², para a deposição de um filme com a proporção desejada.

1.2.1.2 - Deposição por laser pulsado (PLD)

No método PLD (“Pulsed Laser Deposition”), um alvo também é bombardeado para a formação de um plasma que se deposita no substrato. Entretanto este bombardeamento é realizado com um feixe de laser pulsado de alta energia que desgasta o alvo e faz com que os íons migrem e se depositem na forma de um filme.

A deposição por laser pulsado é melhor que a técnica de sputtering no que diz respeito ao controle estequiométrico do filme formado, principalmente em filmes de óxidos complexos². Entretanto um problema conhecido da técnica é a transferência de macro-partículas do alvo para o substrato sem que ocorra a evaporação da mesma, levando à formação de um filme com características indesejáveis.

Sánchez et al.³⁷ realizaram a deposição de filmes de LaNiO_3 por este método e obtiveram filmes epitaxiais sobre substratos de $\text{SrTiO}_3(100)$ e $\text{LaAlO}_3(100)$ com valores de resistividade da ordem de $600\mu\Omega\text{cm}$ no primeiro substrato e por volta de $400\mu\Omega\text{cm}$ no segundo. Além disso, os filmes obtidos têm uma superfície bastante lisa com rugosidade média de 1nm.

Em outro trabalho, Sánchez et al.³⁸ depositaram filmes epitaxiais de niquelato de lantânio via laser pulsado em substrato de $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}(100)$ obtendo filmes com rugosidade levemente maior, por volta de 4nm, e também valores de resistividade elétrica de $1\text{m}\Omega\text{cm}$.

1.2.1.3 - Epitaxia por feixe molecular (MBE)

A técnica MBE (“Molecular Beam Epitaxy”), dentre as técnicas conhecidas, é aquela que resulta em filmes com melhor morfologia e com menor número de defeitos estruturais. Esta técnica une as vantagens da técnica de deposição por laser pulsado com o controle do crescimento de filmes em nível atômico, ou seja, é possível depositar filmes finos e ultrafinos controlando o crescimento camada por camada. Esta técnica permite a deposição de filmes com qualidade estrutural não alcançada por nenhuma outra técnica de deposição, porém, os custos dos equipamentos necessários para a realização deste tipo de deposição são extremamente elevados.

Dobin et al.³⁹ utilizaram a técnica de MBE na deposição de filmes finos de LaNiO_3 sobre substrato de SrTiO_3 . O filme epitaxial obtido por estes

pesquisadores possui uma superfície extremamente lisa com rugosidade da mesma ordem do comprimento da célula unitária do material, por volta de 0,3nm. A deposição por MBE com atmosfera de ozônio permitiu a fabricação de um filme quase livre de defeitos o que resultou em uma resistividade elétrica bastante baixa, por volta de $90\mu\Omega\text{cm}$ a 300K, até então o valor mais baixo reportado na literatura.

Deposição similar foi realizada por Chen et al.⁴⁰ obtendo um filme ultrafino de niquelato de lantânio com espessura de 10nm. Eles estudaram o crescimento do mesmo através de difratometria de elétrons de alta energia sendo possível observar a formação das camadas da estrutura do material separadamente.

1.2.2 - Métodos químicos de deposição

Os métodos químicos de deposição de filmes finos consistem em sua maioria na deposição de uma solução ou uma resina polimérica que contém os cátions de interesse sobre o substrato e um posterior tratamento térmico que resulta no filme fino sólido.

Para a obtenção de filmes finos com espessura da ordem de algumas dezenas de nanômetros, a técnica mais utilizada é a deposição por “spin-coating”. Esta técnica consiste em gotejar uma pequena alíquota da solução ou resina precursora sobre o substrato e aplicar sobre o mesmo um giro ao redor do eixo normal à superfície em alta velocidade. Isso faz com que ocorra o espalhamento da resina e conseqüentemente a formação de um filme líquido bastante fino, que tratado termicamente, leva à formação de um filme nanométrico sólido.

Os métodos químicos diferem entre si pelo tipo de precursor utilizado na fabricação dos filmes. Em todos estes métodos é possível obter altas taxas de deposição, deposição em grandes áreas bem como um bom controle

estequiométrico, com a vantagem de dispensar altos investimentos financeiros em equipamentos eletrônicos. Por outro lado, há uma certa dificuldade em crescer filmes epitaxiais utilizando-se estes métodos. Além disso, é mais difícil controlar a espessura dos filmes, ou seja, é menos trivial reproduzir filmes com a mesma espessura com métodos químicos já que mais fatores estão envolvidos, como viscosidade e concentração da resina precursora bem como as condições de deposição. Além disso, alguns métodos utilizam solventes e reagentes com alta toxicidade, tornando o método muitas vezes inviável.

Assim, a procura hoje se faz por um método químico de deposição de filmes finos, que permita um bom controle de espessura no processo de crescimento dos mesmos; que gere filmes epitaxiais e, além disso, utilize um meio reacional não tóxico e não agressivo ao meio ambiente.

1.2.2.1 - Decomposição de organometálicos (MOD)

Este método consiste em preparar uma solução de precursores organometálicos dos cátions de interesse em um solvente orgânico, usualmente xileno, e o posterior tratamento térmico gerando o filme requerido. Este método tem basicamente dois problemas: o uso de reagentes e solventes tóxicos e, além disso, a grande quantidade de material orgânico no meio reacional pode levar ao surgimento de trincas e poros no filme durante o processo de pirólise.

O trabalho de Li et al.⁴¹ é um exemplo claro de utilização deste método na fabricação de filmes finos de LaNiO_3 . Os reagentes utilizados por estes pesquisadores foram o 2-etilexanoato de níquel e lantânio dissolvidos em xileno. O método foi eficaz na deposição de filmes orientados sobre substrato de silício. Entretanto os filmes apresentaram uma morfologia porosa que levou a altos valores de resistividade elétrica, por volta de $1300\mu\Omega\text{cm}$ para o filme depositado sobre silício. Num outro trabalho dos mesmos autores⁴², foi realizada a deposição de filmes de niquelato de lantânio sobre substrato de SiO_2 .

Os filmes fabricados neste trabalho tinham orientação aleatória bem como altos valores de resistividade devido ao mesmo motivo.

Meng et al.⁴³ também utilizaram o método de decomposição de organometálicos para a fabricação de filmes de LaNiO_3 . Eles utilizaram como solvente uma mistura de ácido acético e formamida, o que levou à formação de filmes com alto grau de orientação sobre substrato de Si(100). Porém, a formação de um filme poroso levou também a altos valores de resistividade elétrica, por volta de $800\mu\Omega\text{cm}$, maior que os valores reportados para filmes com boas características morfológicas.

Desta forma, estes trabalhos nos levam a crer que este método não é o mais adequado para este tipo de aplicação por fornecer filmes com alta resistência à passagem de corrente, o que em muito dificulta uma aplicação bem sucedida como eletrodo.

1.2.2.2 - Métodos sol-gel

O método sol-gel consiste em várias etapas, onde uma solução precursora é convertida num gel que posteriormente sofre uma transição para o óxido de interesse através de um tratamento térmico.

Este método gera géis com alta homogeneidade quanto à distribuição dos cátions metálicos em suas estruturas, o que conseqüentemente leva à formação de óxidos multicomponentes com alta homogeneidade estrutural e morfológica. Este procedimento vem sendo utilizado com sucesso na deposição de filmes finos cerâmicos, onde é realizada a deposição da solução, que posteriormente é aquecida para a formação do gel e numa terceira etapa sofre um tratamento térmico para a formação do filme sólido de interesse.

Segundo Kakihana, há essencialmente três tipos diferentes de métodos sol-gel⁴⁴. O primeiro tipo, chamado de sol-gel coloidal, consiste em dispersar partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100nm num meio

líquido para formar a solução, que posteriormente gera um gel através das interações eletrostáticas entre as partículas dispersas. Este gel então passa por um tratamento térmico levando ao material desejado.

Um outro tipo de sol-gel gera géis poliméricos inorgânicos derivados de compostos organometálicos. Este método segue uma série de reações de hidrólise, condensação e polimerização, o que gera uma rede polimérica inorgânica de alcóxidos metálicos estabilizados em um meio livre da presença de água. Miyake et al.²¹ utilizaram este método na deposição de LaNiO_3 , onde nitrato o de lantânio e acetato de níquel foram dissolvidos em uma mistura de oxietanol e monoetanolamina e esta solução foi utilizada na deposição dos filmes em vários substratos. Os filmes obtidos tinham uma orientação preferencial na direção (100) em substrato de $\text{SrTiO}_3(100)$. Obtiveram também uma morfologia livre de trincas e resistividade de $340\mu\Omega\text{cm}$, mostrando que o método é bastante eficaz na fabricação destes filmes. Entretanto, este método faz uso de um meio reacional com solventes tóxicos, o que diminui o interesse pelo mesmo.

O mesmo problema foi encontrado no procedimento utilizado por Cho et al.⁴⁵, que utilizaram como solvente o 2-metoxietanol. Eles obtiveram filmes epitaxiais de LaNiO_3 sobre substratos de $\text{SrTiO}_3(100)$ e LaAlO_3 com valores de resistividade de 460 e $340\mu\Omega\text{cm}$, respectivamente. Hwang et al.⁴⁶ também obtiveram filmes epitaxiais de niquelato de lantânio com boas características morfológicas e baixa resistividade elétrica. Porém, eles utilizaram naftenatos de níquel e lantânio como fonte dos cátions dissolvidos em tolueno. Assim, este tipo de método sol gel é bastante interessante no que diz respeito à fabricação de filmes com boas propriedades, contudo, a utilização de solventes e reagentes com alta toxicidade o torna inviável.

O terceiro método sol-gel envolve a formação de um gel polimérico orgânico, que tem os cátions metálicos em sua estrutura e leva à formação do óxido multicomponente após a pirólise deste gel. Um exemplo significativo

deste método é aquele desenvolvido por Pechini na década de 60⁴⁷. Este método consiste na dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol e também a dissolução de sais dos metais formadores do material desejado. Os metais são complexados pelo ácido cítrico e também há a formação de um poliéster através da reação do ácido com o solvente, que com um posterior aquecimento, forma o gel a ser queimado para a formação do óxido. A rota apresenta alguns problemas: inicialmente nem todos os sais são solúveis em etilenoglicol, o que pode levar a uma segregação de fases e conseqüentemente a formação de materiais polifásicos, segundo, que as reações de polimerização e complexação competem entre si, o que também pode levar à segregação de fases.

Assim, uma alternativa viável é a utilização do método dos precursores poliméricos, que utiliza a mesma reação utilizada na rota desenvolvida por Pechini, porém, com algumas modificações. Nesta metodologia, um ácido policarboxílico é dissolvido em água, sais dos metais de interesse são então adicionados ao meio até a completa dissolução dos mesmos e, por último, é adicionado um poliálcool para que ocorra a polimerização. Na primeira etapa, ocorre a quelação dos cátions metálicos pelo ácido, formando uma solução destes complexos e, na segunda etapa, ocorre a polimerização através da reação com o poliálcool, formando um gel com homogeneidade em nível molecular, o que ajuda na formação de sistemas monofásicos. Outro fator importante é que as reações de complexação e polimerização ocorrem em etapas separadas não havendo competição entre as duas. Este fato leva a uma diminuição na segregação de fases deletérias. O ácido cítrico é o agente quelante mais utilizado neste método assim como o etilenoglicol é o agente polimerizante também mais utilizado. A Figura 1.3 ilustra as etapas do método dos precursores poliméricos.

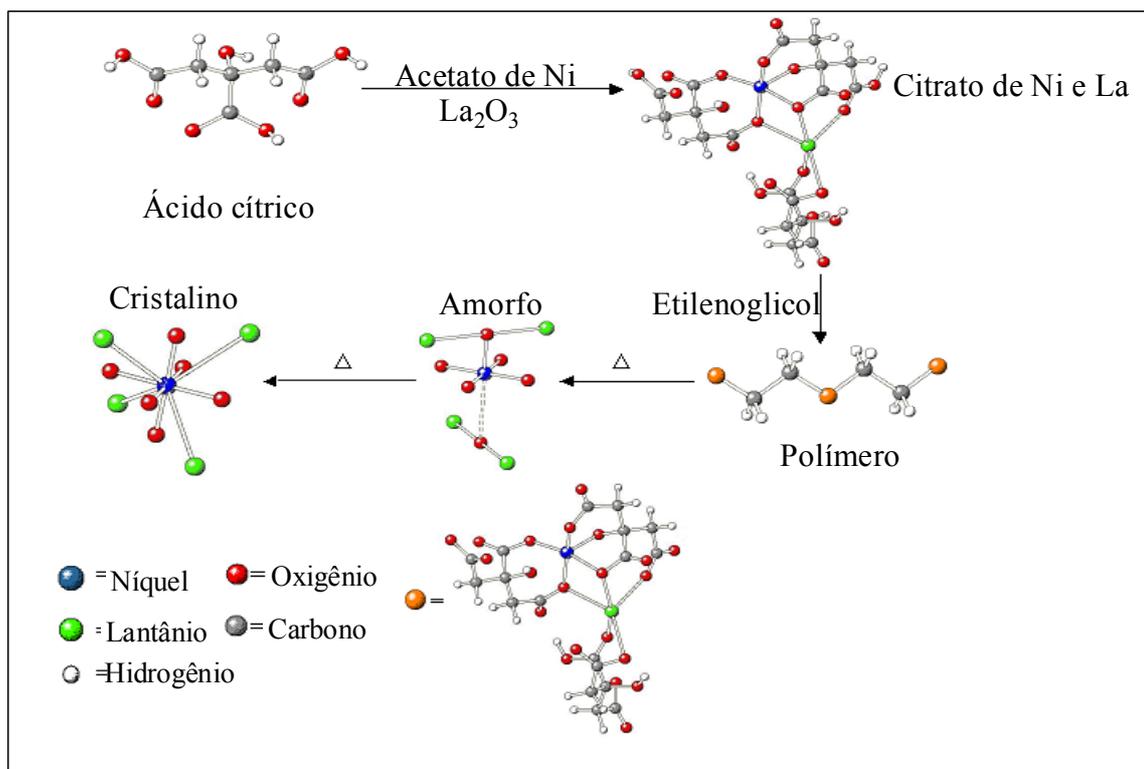


FIGURA 1.3 - Esquema do método dos precursores poliméricos.

Este tipo de procedimento tem sido utilizado com sucesso na síntese de óxidos policatiônicos de interesse tecnológico, tanto na forma de pós cerâmicos como na forma de filmes finos. Por meio deste procedimento, foram fabricados filmes de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ¹, BaTiO_3 ⁵⁰, SrTiO_3 ⁴⁹, LiNbO_3 ³⁰ entre outros.

Fernandes et al.⁴⁸ produziram o LaNiO_3 na forma de pó utilizando o método dos precursores poliméricos obtendo um material monofásico o que sugere ser também possível obtê-lo através do mesmo método na forma de filmes finos.

Escote et al.³² utilizaram um procedimento semelhante na deposição de filmes finos de LaNiO_3 sobre Si(111) obtendo um filme policristalino com uma morfologia homogênea, sem trincas e com boas propriedades elétricas.

Assim, esta rota sintética trás boas perspectivas para a preparação de novos dispositivos tecnológicos devido à possibilidade de deposição de filmes finos monofásicos com boas características morfológicas.

1.3 - Objetivos deste trabalho

Baseado na discussão anterior, conclui-se que atualmente se busca um método químico de deposição de filmes finos que seja simples, não envolva gastos excessivos em equipamentos, gere filmes epitaxiais, tenha um certo controle na espessura dos filmes bem como faça uso de um meio reacional não tóxico e não agressivo ao meio ambiente.

Desta forma, os principais objetivos deste trabalho são:

- Otimizar uma rota de deposição de filmes finos de LaNiO_3 utilizando o método dos precursores poliméricos. Por ser uma rota química que não envolve a utilização de reagentes tóxicos e agressivos ao meio ambiente, requer uma baixa quantidade de energia na fabricação destes filmes e também não necessita de grandes investimentos em equipamentos.

- Verificar a influência de diferentes substratos nas características estruturais e morfológicas destes filmes bem como nas propriedades de transporte eletrônico.

- Estudar uma rota alternativa de cristalização destes filmes, realizada em forno de microondas de baixa potência, o que pode levar a um menor gasto energético em relação aos fornos convencionais.

- Depositar filmes finos de SrTiO_3 sobre os eletrodos de LaNiO_3 pelo mesmo método comparando as propriedades com os sistemas que utilizam eletrodos de platina.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de LaNiO_3 e SrTiO_3 foram preparados por intermédio do método dos precursores poliméricos através da complexação dos cátions metálicos pelo ácido cítrico em meio aquoso, seguida pela polimerização dos complexos através da reação com etilenoglicol, formando o precursor a ser depositado para a formação do filme. Estes filmes foram então caracterizados via difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e também por medidas de suas propriedades elétricas. Para um melhor entendimento, a preparação e a caracterização destes filmes são descritas a seguir.

2.1 - Preparação dos precursores poliméricos

2.1.1 - Precursor dos filmes de LaNiO_3

Os reagentes utilizados na síntese deste precursor foram o ácido cítrico, acetato de níquel tetra hidratado, óxido de lantânio, ácido nítrico e etilenoglicol. A Tabela 2.1 mostra os reagentes, suas procedências e também o grau de pureza dos mesmos.

TABELA 2.1 - Reagentes utilizados na síntese do LaNiO_3 .

REAGENTE	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Ácido cítrico	Synth	99%
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98%
La_2O_3	Aldrich	99+%
HNO_3	Synth	Min.65%
Etilenoglicol	Synth	99%

A resina polimérica precursora dos filmes finos de LaNiO_3 foi sintetizada através da dissolução de ácido cítrico em água, numa concentração de 3 molL^{-1} , seguida da dissolução de acetato de níquel tetrahidratado numa proporção de 6:1 entre ácido cítrico e sal. Em seguida, foram adicionados óxido de lantânio com uma pequena quantidade de ácido nítrico para ajudar a dissolução do óxido numa relação estequiométrica em relação aos íons níquel formando uma solução dos complexos dos cátions metálicos com concentrações de ácido e cátions proporcionais a 3 e 1, respectivamente. Após a total dissolução dos precursores dos metais, foi adicionado etilenoglicol numa quantidade igual a $2/3$ da massa de ácido cítrico. As adições foram realizadas com o meio aquecido a 90°C para facilitar a dissolução dos reagentes e também acelerar o processo de polimerização. O aquecimento juntamente com agitação foi mantido por uma hora após a adição de etilenoglicol. A Figura 2.1 mostra o fluxograma da síntese do precursor de LaNiO_3 .

A resina obtida por este processo mostrou-se bastante estável sendo possível utilizá-la após um ano da data de síntese obtendo-se filmes com boas propriedades.

Usa-se um excesso de ácido cítrico para forçar a complexação de todos os cátions em solução para que não haja segregação de fases e conseqüentemente a formação de um material polifásico, bem como para que haja sítios livres para a reação de polimerização na formação do gel.

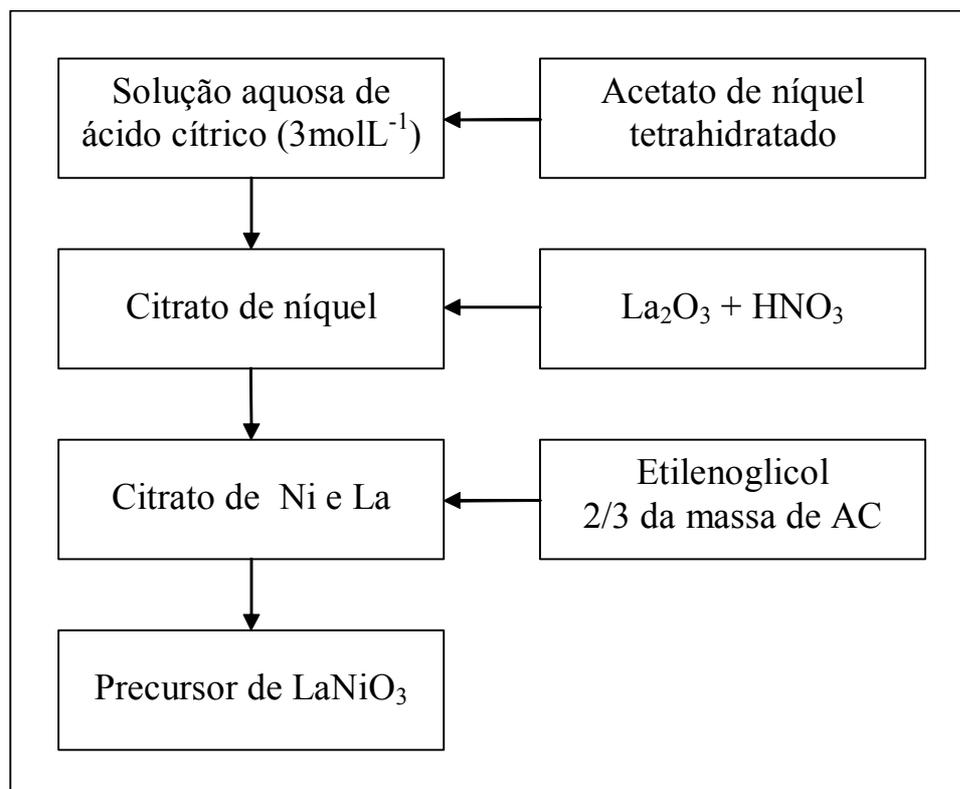


FIGURA 2.1 - Fluxograma da síntese do precursor de LaNiO_3 .

2.1.2 - Precursor dos filmes de SrTiO_3

O método utilizado nesta síntese é baseado no trabalho de Pontes et al.⁴⁹, na deposição de filmes de titanato de estrôncio em substrato de silício recoberto com platina.

Os reagentes utilizados na síntese deste precursor foram o ácido cítrico, isopropóxido de titânio, nitrato de estrôncio e etilenoglicol. A tabela 2.2 lista os reagentes, suas procedências e o grau de pureza dos mesmos.

TABELA 2.2 - Reagentes utilizados na síntese do SrTiO₃.

REAGENTE	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Ácido cítrico	Synth	99%
Sr(NO ₃) ₂	Aldrich	99+%
Ti(isopropóxido) ₄	Alfa Aesar	97%
Etilenoglicol	Synth	99%

Na síntese da resina, dissolveu-se ácido cítrico em água, numa concentração de 3molL^{-1} , em seguida adicionou-se o isopropóxido de titânio, numa proporção de 6:1 em relação ao ácido. Após a completa dissolução do isopropóxido de titânio, adicionou-se o nitrato de estrôncio em quantidade estequiométrica em relação aos íons titânio e, em seguida, adicionou-se o etilenoglicol, uma quantidade igual a $2/3$ da massa de ácido cítrico. O meio reacional também foi mantido aquecido durante a adição dos reagentes, e mantido a 90°C durante uma hora após a dissolução dos mesmos. A Figura 2.2 mostra o fluxograma do método aplicado na síntese deste precursor.

A resina obtida por este método também se manteve estável durante um longo período de tempo, sendo este um fator importante, pois representa economia de reagentes no processo de fabricação dos filmes.

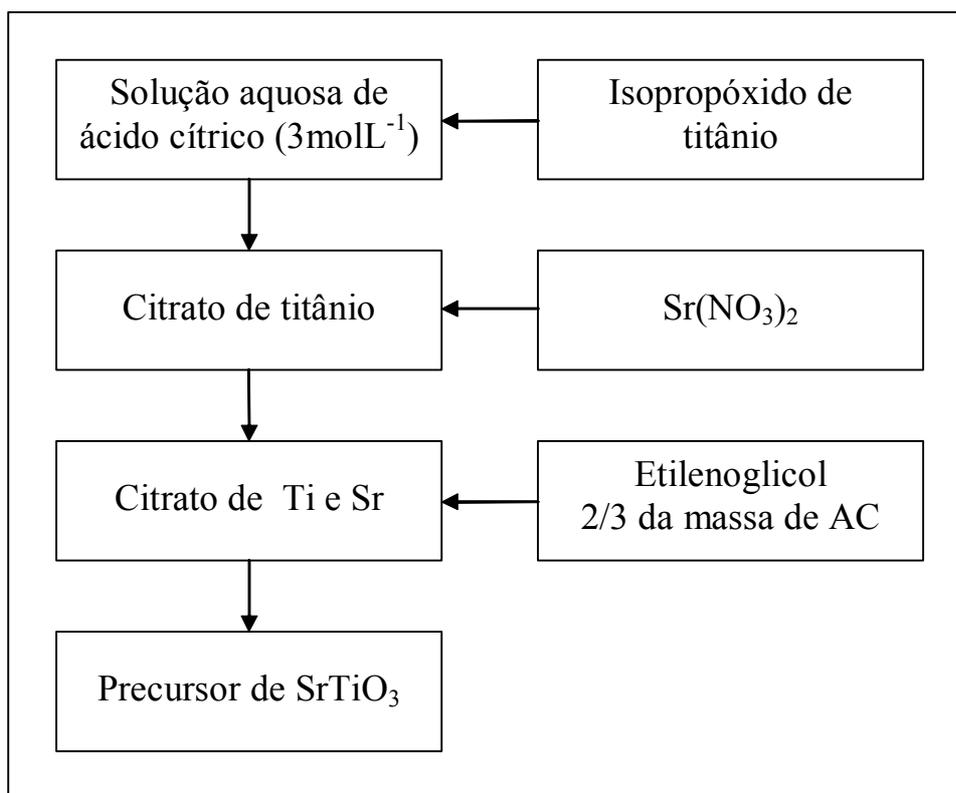


FIGURA 2.2 - Fluxograma da síntese do precursor de SrTiO₃.

2.2 - Deposição dos filmes

Antes da deposição dos filmes, a viscosidade da resina precursora foi ajustada com um reômetro de cilindros concêntricos marca Brookfield modelo DV-III, através da adição de água nas mesmas. O controle da viscosidade é importante, pois a espessura do filme obtido por método químico é diretamente proporcional à mesma, ou seja, quanto maior a viscosidade da resina, maior será a espessura do filme. Outro fator a ser considerado é que quanto maior a espessura do filme, maior serão as tensões superficiais criadas no momento da cristalização. Assim, se um filme for muito espesso, corre-se o risco do surgimento de trincas no mesmo, sendo então importante um bom controle da viscosidade da resina. A viscosidade utilizada variou de 30 a 12cP,

analisando-se a espessura do filme formado bem como o surgimento ou não de trincas.

Após o ajuste da viscosidade, os filmes foram depositados pela técnica de “spin-coating”, com uma velocidade de rotação de 7000rpm e tempo de permanência de 30s, utilizando para isso um equipamento “Spin-coater” Chemat Technology modelo KW-4B.

A fim de se estudar a influência do substrato nas propriedades dos filmes, foram utilizados cinco diferentes substratos, todos monocristalinos e com boas características estruturais. Foram utilizados os seguintes substratos: Si(100), MgO(100), Al₂O₃(0001) (safira), LaAlO₃(100) e SrTiO₃(100).

Após a deposição da película da resina polimérica, esta foi colocada sobre uma placa aquecida a 150°C para a secagem da água e formação do gel. O filme do gel então foi levado ao forno e aquecido a uma taxa de 1°C/min até a temperatura de 300°C e deixado por duas horas para que ocorresse a pirólise do material orgânico e formação de um filme sólido amorfo. A temperatura foi então elevada a uma taxa de 5°C/min até a temperatura de 500°C e um patamar de duas horas, para promover a completa eliminação do material orgânico ainda presente no filme. Em seguida, a temperatura foi aumentada a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até um patamar de 700°C e deixado por mais duas horas para que ocorresse a cristalização do filme, formando assim o material desejado.

Esta rota foi utilizada para a deposição dos filmes em todos os substratos que então foram analisados. Os filmes de SrTiO₃ foram depositados de forma semelhante sobre os eletrodos de niquelato de lantânio. Entretanto, no terceiro patamar do tratamento térmico, foi utilizada uma temperatura de 600°C. Neste caso, uma temperatura menor que a utilizada na cristalização dos eletrodos é necessária para se evitar a difusão entre dielétrico e eletrodo, o que pode degradar as propriedades do sistema através da formação de fases adicionais indesejáveis.

2.3 - Caracterização dos filmes

2.3.1 - Caracterização estrutural

A estrutura cristalina foi analisada por meio de difratometria de raios X utilizando-se o método de análise de amostras na forma de pó, que aplicada na superfície do filme permite analisar a fase cristalina formada, bem como a formação ou não da fase de interesse.

Utilizou-se um difratômetro marca Rigaku modelo DMax2500PC, varrendo-se o intervalo entre 20 e 60° para 2θ, com passo de 0,02° e tempo de exposição de 1s. A radiação utilizada foi a CuKα, com comprimento de onda $\lambda_{k\alpha 1} = 0,154056\text{nm}$.

A técnica também permite o cálculo do parâmetro de rede do material através da Lei de Bragg, que correlaciona o ângulo de difração com a distância interplanar da seguinte forma:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Em que d é a distância entre os planos de uma determinada direção cristalográfica, θ é o ângulo de difração, n é um número inteiro em geral considerado como igual a um e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na medida.

É possível também calcular o tamanho médio dos cristalitos do material, através da equação de Scherrer:

$$t = 0,9\lambda / B \cos\theta \quad (2.2)$$

sendo que:

$$B^2 = (B_{\text{obs}})^2 - (B_p)^2 \quad (2.3)$$

Sendo λ é o comprimento de onda utilizado, θ o ângulo de difração e B é a largura à meia altura do pico de difração. B_{obs} é a largura à meia altura do resultado experimental e B_p é o resultado de um padrão monocristalino externo analisado nas mesmas condições da amostra. Para se realizar tal cálculo, o pico de difração foi adequado a uma função do tipo gaussiana via métodos computacionais para se medir a largura à meia altura do mesmo.

No caso de filmes finos, a intensidade dos picos de difração pode revelar ainda uma orientação preferencial na estrutura dos mesmos. Um filme com alto grau de orientação irá apresentar apenas os 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 cristal, devido à seqüência dada na estrutura do mesmo. Nos filmes obtidos que revelaram um certo grau de orientação, foram realizados ensaios de difração de raios X no ângulo ϕ , para se analisar a orientação estrutural no plano do substrato e, conseqüentemente, verificar se o filme é epitaxial ou texturizado. Utilizou-se para tal um difratômetro Rigaku modelo Rint2000/ PC serie, varrendo-se de 0 a 360°, com passo de varredura de 0,5° e tempo de exposição de 1s.

2.3.2 - Caracterização morfológica

No caso de sólidos não só a composição química é responsável por suas propriedades mas também a sua estrutura cristalina bem como a sua morfologia. 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 superfície.

Na análise da superfície dos filmes foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (AFM). As medidas foram realizadas em um microscópio Digital- NanosScope IIIA no modo contato utilizando-se um cantilever de nitreto de silício de forma triangular com 200 μm de comprimento, frequência de varredura de 1Hz e aplicação de força de 10 nN. Foram analisadas áreas de 25 μm^2 para averiguar a presença ou não de trincas na superfície do filme bem como calcular a rugosidade desta superfície. Também foram feitas imagens de áreas de 1 μm^2 a fim de se obter uma visualização direta dos grãos do material, o que permite medir o tamanho destes bem como avaliar sua forma.

A espessura dos filmes foi determinada através de microscopia eletrônica de varredura com um microscópio marca Zeiss modelo DSM940A. As micrografias foram obtidas utilizando-se um sensor de elétrons retroespalhados, com potencial de 20kV, corrente de 80mA e uma ampliação de 50.000 vezes. As imagens geradas por elétrons retroespalhados têm contraste de número atômico médio o que possibilita obter um contraste na interface entre filme e substrato.

2.3.3 - Caracterização das propriedades elétricas

2.3.3.1 - Caracterização dos filmes de LaNiO_3

O niquelato de lantânio é conhecido por seu comportamento metálico. Deste modo, foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura a fim de caracterizar este comportamento nos filmes finos bem como medir a resistividade em filmes depositados em diferentes substratos.

Para esta medida, foi utilizado o método de quatro pontas. Os filmes foram cortados em formato retangular e em seguida foram colados quatro

contatos paralelos de cobre, utilizando para isso uma cola de prata tipo epóxi sendo que a cura da mesma foi feita à 200°C por quinze minutos. Nos dois contatos das extremidades foi acoplado um controlador de corrente e utilizada uma corrente contínua com intensidade fixada em 1mA. Nos dois contatos intermediários, foi feita a aquisição dos dados. Utilizou-se para isso um amplificador “lock-in”, acoplado a uma placa controladora tipo GPIB. O sistema foi colocado em um sistema criogênico e a temperatura variou entre 20 e 300K com taxa de aquecimento ou resfriamento de 5°C/min. A Figura 2.3 esquematiza o preparo destas amostras.

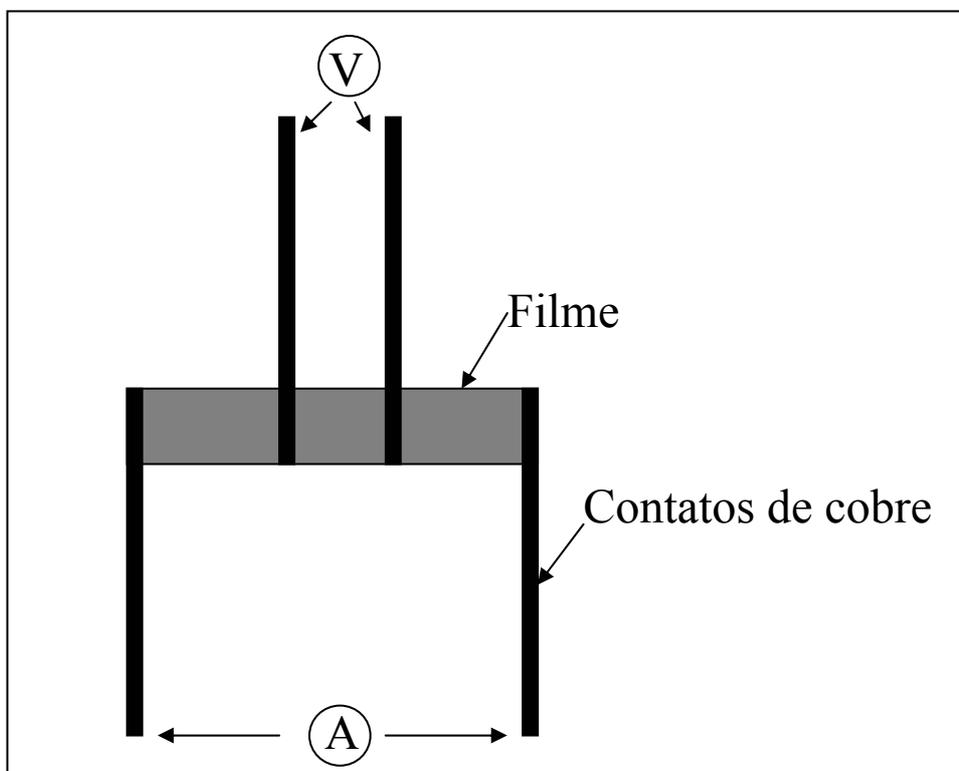


FIGURA 2.3 - Esquema utilizado na medida de $\rho(T)$.

A partir dos dados coletados de $V(T)$ foi possível calcular a resistividade em função da temperatura através das equações de resistor, apresentadas na Seção 1.1.3, utilizando também as medidas de espessura adquiridas através dos ensaios de microscopia.

2.3.3.2 - Caracterização do sistema SrTiO₃/LaNiO₃/Si

Para esta caracterização, os capacitores foram montados através da deposição de eletrodos superiores de ouro depositados por evaporação através de uma máscara metálica com orifícios de 300µm de diâmetro, perfazendo uma matriz de 10 x 10 eletrodos sobre o mesmo filme. O desenho esquemático dos capacitores está apresentado na Figura 2.4.

Para a realização das medidas, foi utilizado um porta amostras onde o filme é fixado à uma garra metálica que promove o contato com o eletrodo inferior. Uma ponta de platina fixada a um manipulador XYZ permite o posicionamento da mesma sobre um determinado eletrodo superior formando assim o contato entre os dois extremos do capacitor a ser medido. A Figura 2.5 mostra um esquema deste porta amostras.

Para a caracterização do sistema, foi utilizado um analisador de impedância HP4194A. Foi realizada a medida da capacitância como função da frequência de corrente alternada variando-se a frequência entre 100Hz e 1MHz. A medida de capacitância em função do potencial elétrico aplicado foi realizada com a finalidade de se analisar o comportamento elétrico do titanato de estrôncio e também determinar o potencial ótimo de trabalho para este sistema. Foi realizada uma varredura entre -8 e +8V nos dois sentidos de varredura utilizando uma corrente alternada de frequência de 10KHz.

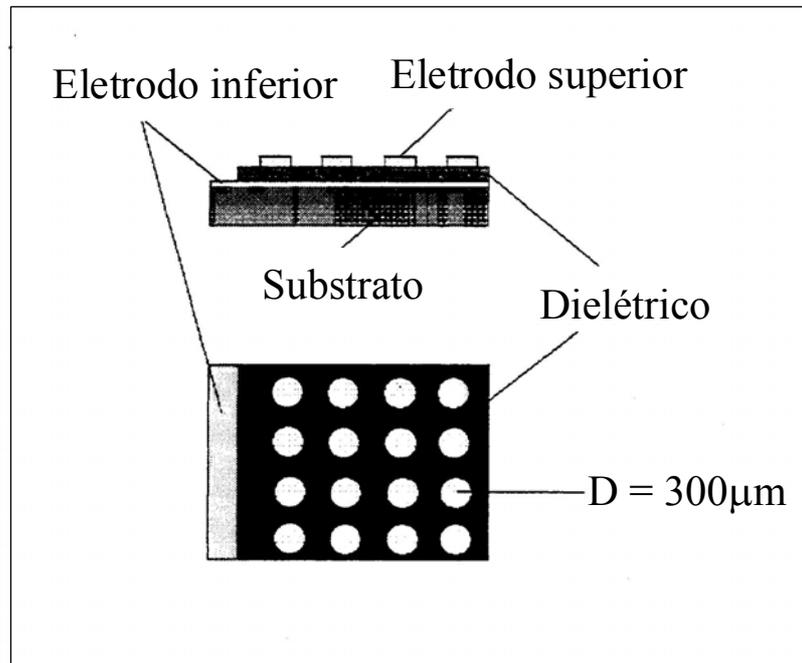


FIGURA 2.4 - Esquema dos capacitores preparados para as caracterizações elétricas.

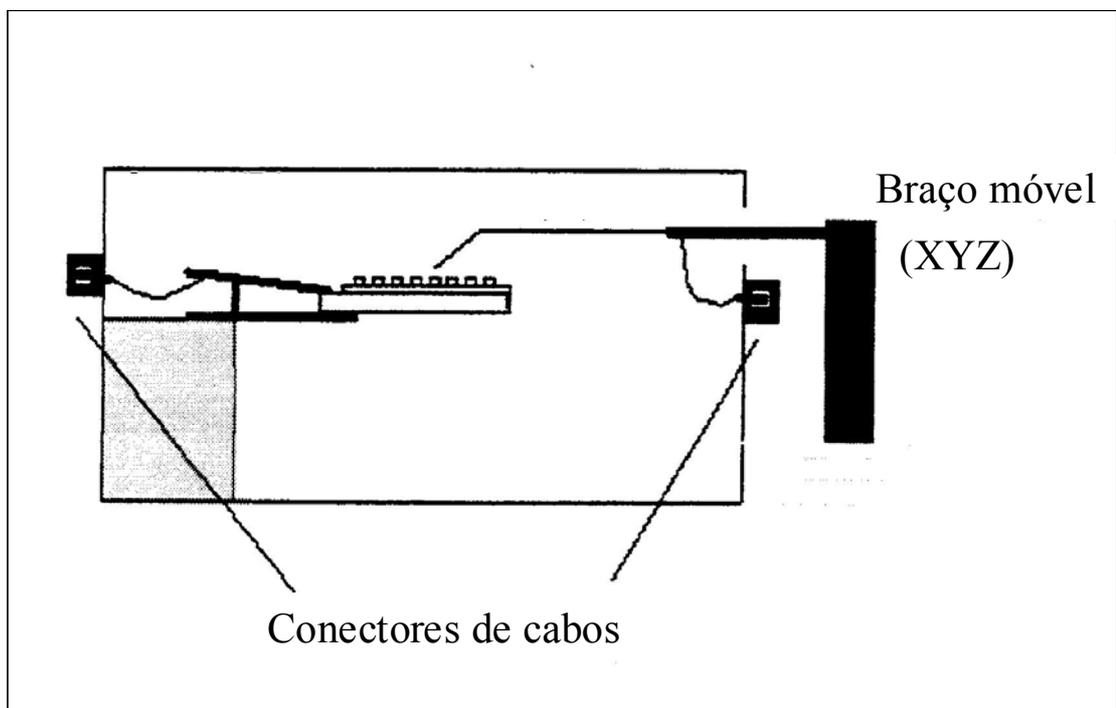


FIGURA 2.5 - Desenho esquemático do porta amostras utilizado nas medidas elétricas.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Otimização das condições de deposição

A primeira etapa deste trabalho consistiu na otimização das condições de deposição dos filmes de LaNiO_3 através do método dos precursores poliméricos. Com a finalidade de se obter filmes com as melhores características morfológicas bem como filmes monofásicos com a estrutura desejada.

Num primeiro teste, um filme foi depositado sobre $\text{Si}(100)$ e realizada uma análise de difração de raios X para se avaliar se a rota proposta é eficaz na síntese do LaNiO_3 , sem que houvesse preocupação com a morfologia deste filme. A Figura 3.1 mostra o difratograma deste filme.

Pode-se observar a partir do resultado obtido que a rota é satisfatória na obtenção do material desejado, tendo em vista que são observados apenas os picos de difração referentes ao niquelato de lantânio, sem qualquer presença de picos referentes a fases secundárias, como fases resultantes da reação entre filme e substrato. O método é superior àquele proposto por Ling et al.²⁰, que utiliza um meio aquoso mas resulta em filmes com fases secundárias como NiO e La_2O_3 . Desta forma, as demais deposições foram também realizadas com o procedimento proposto.

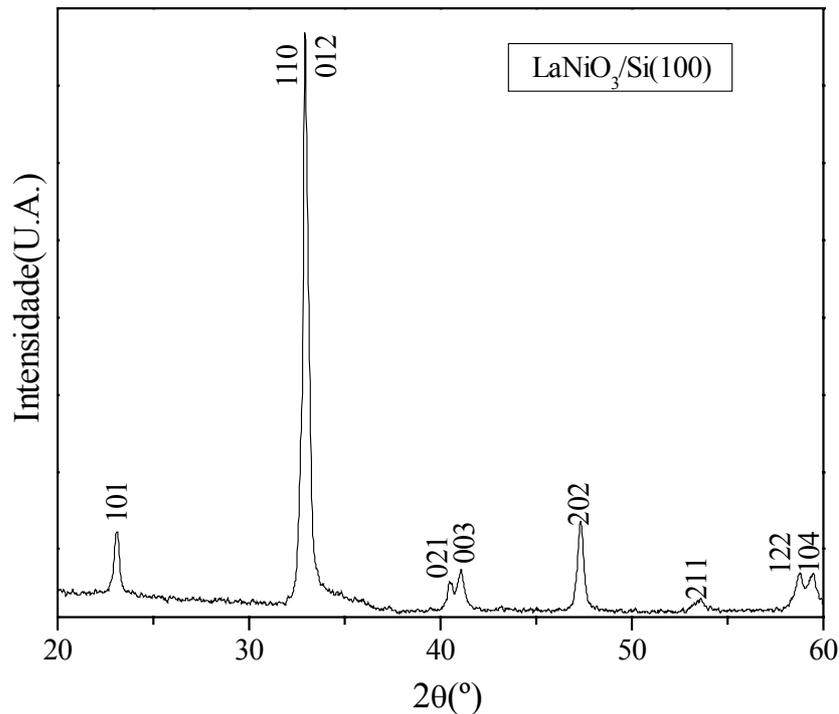


FIGURA 3.1 - Difratoograma do filme teste.

3.1.1 - Otimização da viscosidade da resina precursora

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 analisando-se a superfície do filme via microscopia de força atômica (AFM). A Figura 3.2 mostra a superfície dos filmes obtidos a partir de resinas com 14 e 12cP depositados sobre Si(100).

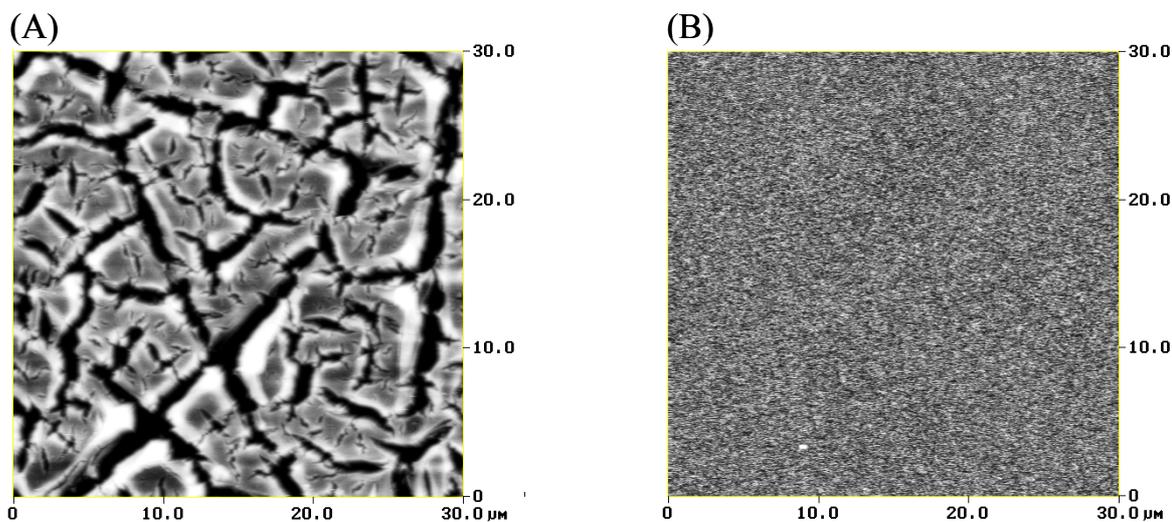


FIGURA 3.2 - Superfície de filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ obtidos a partir de resinas com viscosidade 14cP (A) e 12cP (B).

Como pode ser observado na Figura 3.2, ao utilizar resinas com viscosidade maior que 12cP ocorrem trincas nos filmes, o que é bastante indesejável, pois o surgimento das mesmas leva a uma perda no contato elétrico entre as extremidades e conseqüentemente inviabiliza o uso deste filme como eletrodo. O surgimento de trincas em filmes mais espessos de certa forma já era esperado, pois durante o processo de cristalização, passa-se de uma estrutura muito desordenada para uma estrutura cristalina. O fato do material estar se ordenando faz com que a mesma quantidade deste ocupe um menor volume, assim, quanto maior o volume do filme amorfo, e conseqüentemente 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 então ocorrem devido ao fato da estrutura do filme não suportar a tensão superficial criada durante o tratamento térmico. Este resultado está de acordo com o trabalho de Chen ⁵¹ que estudou o surgimento de trincas em filmes de titanato de bário depositados por método químico. Chen observou que existe uma viscosidade crítica da resina acima da qual surgem trincas.

Desta forma, as demais deposições foram feitas utilizando-se a resina com viscosidade 12cP.

3.1.2 - Efeito da rota de cristalização de filmes multicamadas

É desejável que a deposição de filmes finos através de métodos químicos seja feita em uma única etapa devido ao fato de filmes com mais de uma camada possuírem camadas com histórias térmicas diferentes. No caso da deposição de filmes de LaNiO_3 a deposição de uma única camada utilizando-se a resina com viscosidade 12cP produziu um filme com boa morfologia, sem trincas. Entretanto, devido à espessura muito baixa, com resistência elétrica muito elevada, o que impossibilita o uso destes filmes como eletrodo para capacitores. Para sanar este problema, faz-se necessária a deposição de mais camadas para aumentar a espessura destes filmes e conseqüentemente diminuir a resistência dos mesmos.

Foram propostas então duas rotas de cristalização de filmes multicamadas. Na primeira rota, uma camada era depositada e recebia apenas o tratamento térmico inicial, a 300°C por duas horas. Em seguida uma segunda camada era depositada sobre a camada ainda amorfa. Após a deposição da última camada, o filme recebeu o tratamento térmico com todas as etapas para se obter o filme cristalino. Esta rota é chamada de rota da camada intermediária amorfa. Numa segunda rota, cada camada depositada recebia o tratamento térmico completo, promovendo assim a cristalização camada por camada. Esta rota é chamada de rota da camada intermediária cristalina. As duas rotas propostas foram utilizadas para a deposição de filmes de LaNiO_3 sobre substrato de Si(100) com duas a seis camadas. A Figura 3.3 ilustra as duas rotas utilizadas para a deposição destes filmes multicamadas.

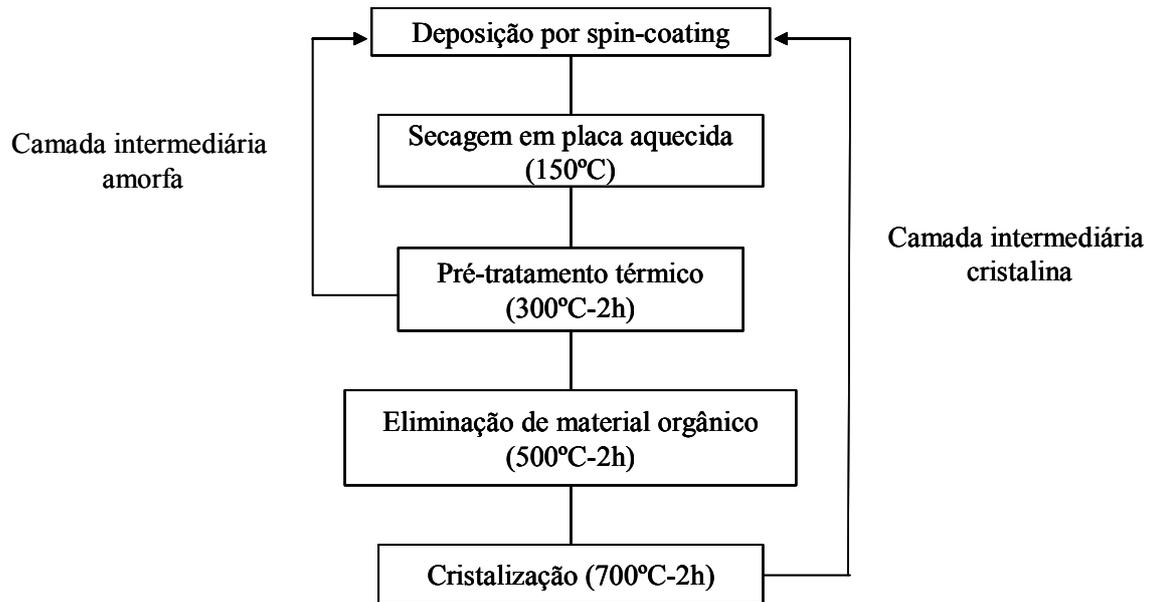


FIGURA 3.3 - Esquema das rotas de deposição de filmes multicamadas.

Num primeiro passo, os filmes foram analisados através de difração de raios X a fim de observar se as duas rotas propostas eram eficazes na fabricação de filmes com fase única. A Figura 3.4 nos mostra o resultado obtido para filmes com seis camadas.

O resultado obtido nos mostra que em ambas as rotas de cristalização foram obtidos sistemas monofásicos, onde todos os picos são referentes ao niquelato de lantânio. Assim, de um ponto de vista estrutural, as duas rotas propostas são eficientes na formação do material em questão.

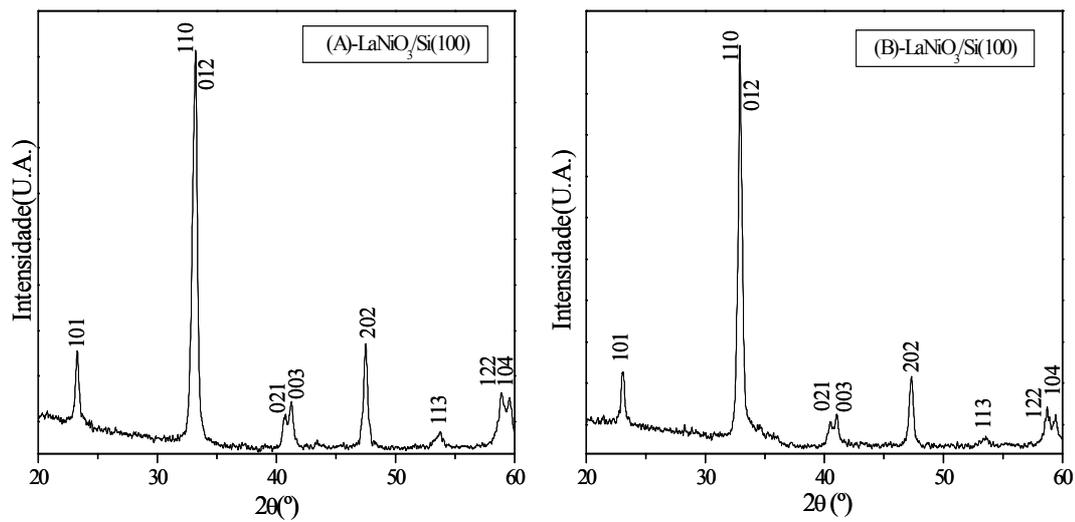


FIGURA 3.4 - Difratomogramas dos filmes com seis camadas depositados sobre Si(100) pela rota da camada intermediária amorfa (A) e pela rota da camada intermediária cristalina (B).

Foram então realizados ensaios de microscopia de força atômica para se avaliar possíveis diferenças na morfologia superficial dos filmes. A Figura 3.5 mostra as micrografias das superfícies dos filmes obtidos pelas duas rotas, com três camadas.

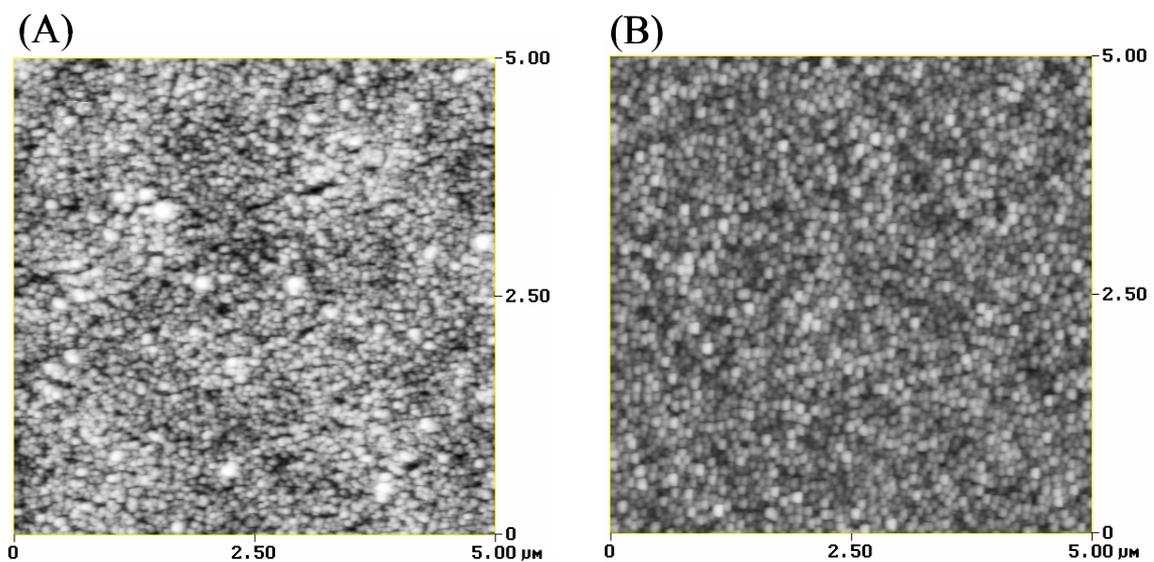


FIGURA 3.5 - Imagens das superfícies dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre Si(100) com três camadas obtidos pela rota da camada intermediária amorfa (A) e pela rota da camada intermediária cristalina (B).

Nota-se que ambas as rotas de cristalização formam filmes com superfícies lisas e livres de trincas. No caso da rota da camada intermediária amorfa, observam-se grãos com tamanho maior que aqueles obtidos pela outra rota, o que é desejável já que a resistência elétrica do filme será menor quanto maior forem os grãos do mesmo. O surgimento de grãos maiores se deve ao fato de durante o processo de cristalização, há mais material amorfo que pode se incorporar nos núcleos de cristalização.

Contudo, a deposição de três camadas ainda foi insuficiente para se obter filmes com valores de resistência elétrica que possibilitem a aplicação dos mesmos como eletrodos. A Figura 3.6 mostra as imagens das superfícies dos filmes obtidos pelas duas rotas com quatro camadas.

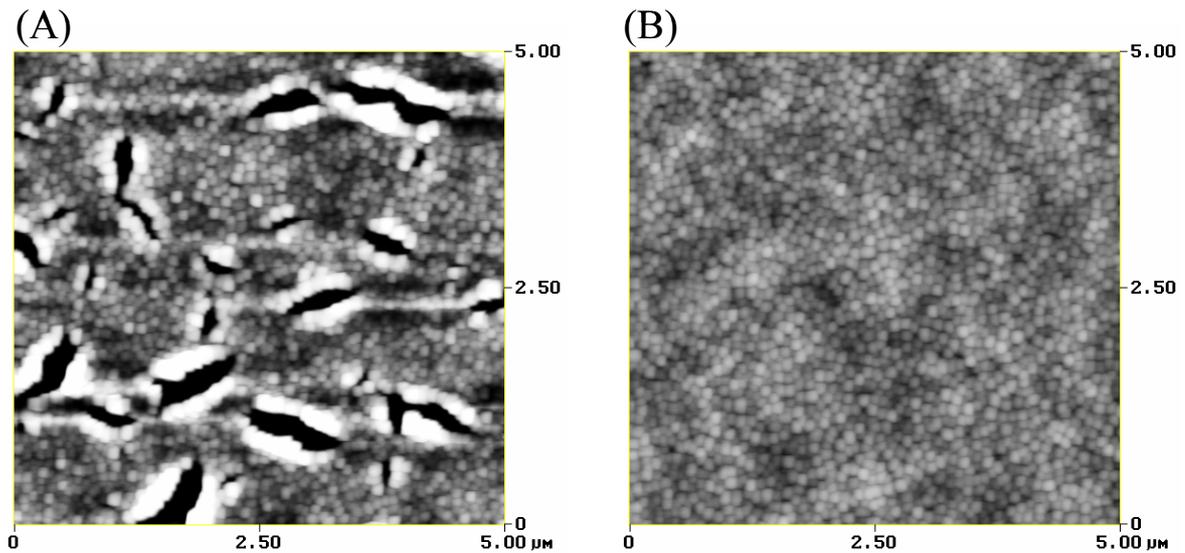


FIGURA 3.6 - Imagens das superfícies dos filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ com quatro camadas obtidos pela rota da camada intermediária amorfa (A) e pela rota da camada intermediária cristalina (B).

Nota-se pela Figura 3.6 que a partir da deposição da quarta camada, surgem trincas na superfície dos filmes obtidos pela rota da camada intermediária amorfa. Este resultado pode ser explicado pela análise do volume

do filme amorfo a ser cristalizado, ou seja, na rota da camada intermediária amorfa é realizada apenas uma cristalização, quando a camada amorfa ultrapassa uma espessura crítica, ocorrem trincas durante o processo de cristalização, onde o material se organiza e passa a ocupar um volume menor, como a diferença entre os volumes inicial e final é grande, surgem tensões que rompem o filme⁵¹. Na rota da camada intermediária cristalina não há este problema tendo em vista que cada camada é cristalizada como se fosse um filme de uma única camada. O mesmo efeito de rota de cristalização foi observado para filmes depositados sobre SrTiO₃(100), como mostrado na Figura 3.7.

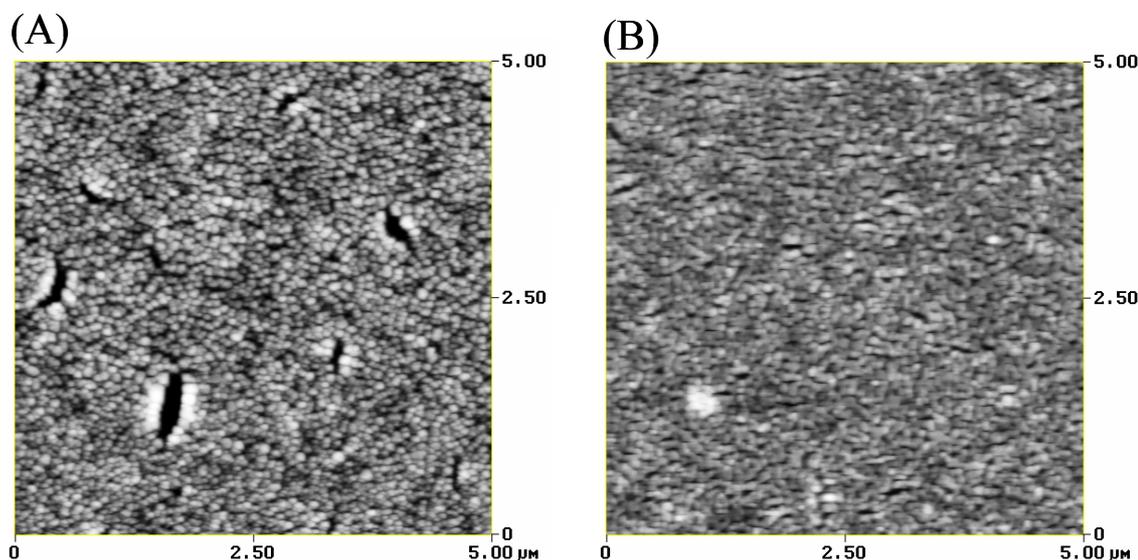


FIGURA 3.7 - Imagens das superfícies dos filmes de LaNiO₃ depositados sobre SrTiO₃(100) com quatro camadas obtidos pela rota da camada intermediária amorfa (A) e pela rota da camada intermediária cristalina (B).

Tendo em vista os resultados de microscopia, as próximas deposições foram todas realizadas através da rota da camada intermediária cristalina com a deposição de seis camadas. Utilizando-se esta rota com este número de camadas é possível depositar filmes com baixos valores de resistência elétrica, por volta de 100Ω à temperatura ambiente, valor suficiente para uma aplicação como eletrodo para capacitores; e também resulta em um

filme com superfície livre de trincas e com baixa rugosidade, como mostra a figura 3.8.

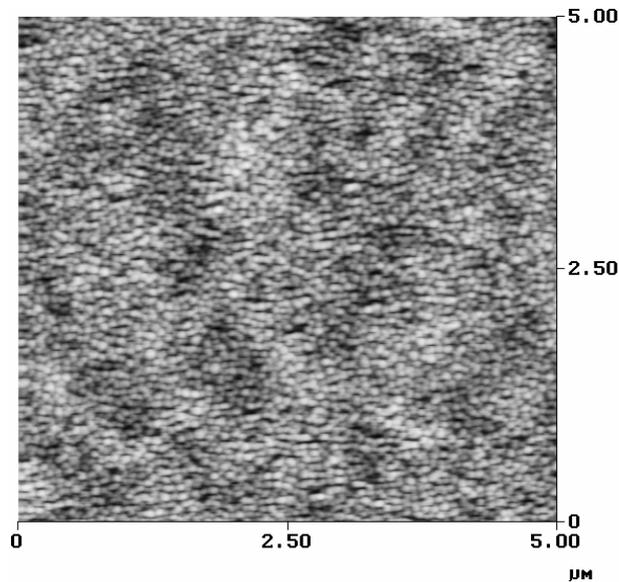


FIGURA 3.8 - Imagem da superfície do filme de LaNiO₃ depositado sobre Si(100) com seis camadas obtido pela rota da camada intermediária cristalina.

Assim, obteve-se uma rota que permite a deposição de filmes de LaNiO₃ monofásicos e com a morfologia superficial desejada, livre de trincas. Desta forma, as demais deposições realizadas neste trabalho utilizaram a rota da camada intermediária cristalina com a deposição de seis camadas.

3.2 - Efeito do substrato nas características dos filmes de LaNiO₃

As características estruturais e morfológicas de filmes finos bem como suas propriedades eletrônicas em muito dependem do substrato ao qual este é depositado. Assim, a fim de estudar a influência dos diferentes substratos nas propriedades do LaNiO₃, foram depositados filmes em cinco diferentes substratos: Si(100), SrTiO₃(100), LaAlO₃(100), MgO(100) e Al₂O₃(0001)

(safira). Todos estes filmes foram depositados com a rota otimizada, citada na Seção anterior.

3.2.1 - Influência nas propriedades estruturais

A fim de se observar as possíveis alterações estruturais causadas pela influência dos diferentes substratos, foi realizado um ensaio de difratometria de raios X, no modo θ - 2θ . A Figura 3.9 mostra os resultados obtidos.

Nota-se através da Figura 3.9 que todos os filmes são monofásicos, onde todos os picos de difração podem ser correlacionados com a estrutura do LaNiO_3 , não sendo observados picos de NiO e La_2O_3 que não reagiram ou fases secundárias decorrentes de reação entre o precursor do filme e os substratos. Os filmes depositados sobre $\text{Si}(100)$, $\text{MgO}(100)$ e safira têm uma estrutura do tipo perovskita com distorção romboedral, semelhante àquela obtida por Wold et al.²⁵ para pós do mesmo material. Os filmes nestes substratos cresceram com orientação aleatória, mostrando o mesmo padrão de difração dos pós. 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. No caso do filme depositado sobre $\text{Si}(100)$, esperaria-se o crescimento de um filme com a mesma orientação do substrato devido à compatibilidade entre as duas estruturas, como mostrado na Tabela 1.1. Entretanto, é sabido que o oxigênio do ar oxida a superfície do substrato de silício formando uma camada amorfa de SiO_2 , fazendo com que não ocorra uma orientação a ser seguida durante o processo de cristalização do filme, e conseqüentemente se obtenha um filme policristalino. Esta camada de SiO_2 amorfa foi observada por Ami e Suzuki⁵², via microscopia eletrônica de

transmissão, durante a caracterização de filmes finos de óxido de cério depositados sobre substratos de silício.

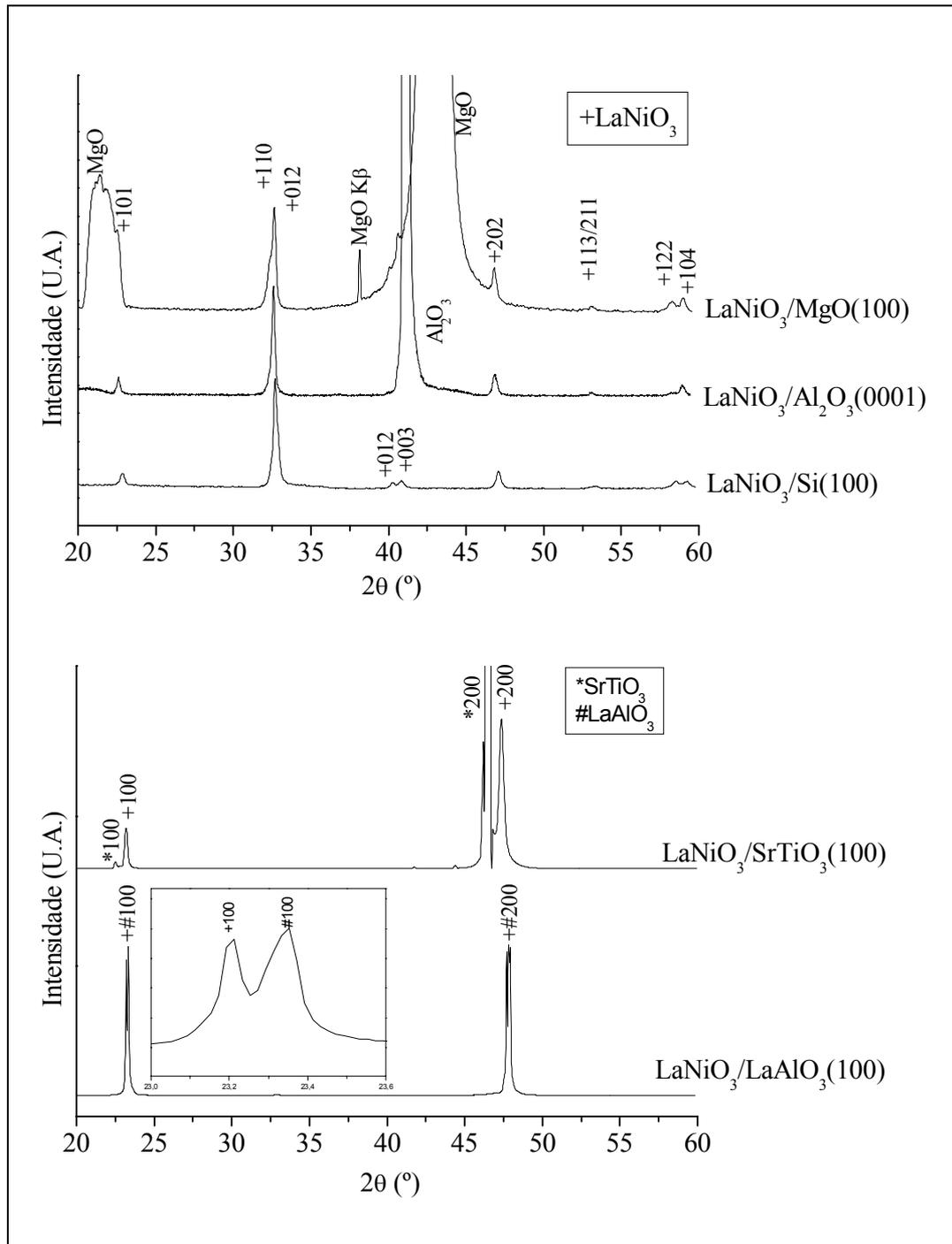


FIGURA 3.9 - Resultados de difratometria de raios X dos filmes de LaNiO₃ depositados sobre os diferentes substratos.

Já os filmes depositados sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ e $\text{LaAlO}_3(100)$ mostram apenas os picos de difração referentes à direção cristalográfica (100) da fase cúbica deste material. Como a estrutura do niquelato de lantânio e as estruturas dos substratos são bastante semelhantes, durante o processo de cristalização há uma tendência do filme crescer seguindo a estrutura do substrato, formando assim uma fase cúbica do material. Esta fase somente existe na forma de filme fino devido às tensões criadas na interface entre filme e substrato, ou seja, na forma de pó, a estrutura se relaxa e tende a formar a estrutura romboedral. Assim, a cristalização na forma cúbica é um indício de filmes epitaxiais.

Para analisar se os filmes orientados são texturizados ou epitaxiais, foi também realizado um ensaio de difração de raios X girando o filme sob o ângulo ϕ . A Figura 3.10 mostra os resultados desta análise.

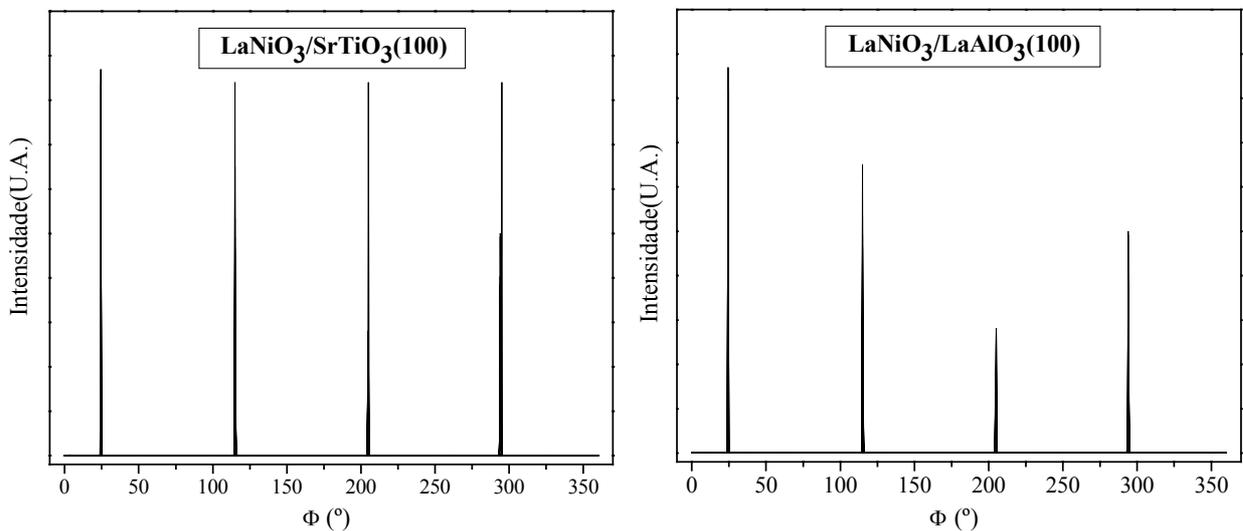


FIGURA 3.10 - Resultados de difração de raios X no ângulo ϕ para os filmes depositados sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ (A) e $\text{LaAlO}_3(100)$ (B).

O padrão de difração nos mostra quatro picos distanciados entre si de noventa graus e bastante agudos, o que confirma a formação de uma fase cúbica, seguindo a estrutura dos substratos. Outro fator importante é a presença apenas dos quatro picos no difratograma o que significa um crescimento epitaxial destes filmes, ou seja, os filmes são orientados em todas as direções cristalográficas, seguindo a estrutura do monocristal ao qual foi depositado.

O crescimento epitaxial de filmes finos é bastante interessante, pois se sabe a partir de resultados apresentados na literatura que os filmes 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. Assim, os melhores resultados estruturais foram obtidos para filmes depositados sobre substratos de $\text{SrTiO}_3(100)$ e $\text{LaAlO}_3(100)$.

A técnica de difração de raios X, no modo θ - 2θ , também permite avaliar parâmetros quantitativos da rede cristalina, como parâmetro de rede e tamanho médio de cristalitos. A Tabela 3.1 nos mostra os resultados calculados para estas duas grandezas para todos os filmes.

TABELA 3.1 - Parâmetros de rede e tamanho de cristalitos para os filmes de LaNiO_3 depositados sobre diferentes substratos.

Substrato	Parâmetro de rede (nm)	Diâmetro de cristalito (nm)
Si(100)	a=0,5429(4) c=0,6587(5)	76,1
MgO(100)	a=0,5442(3) c=0,6588(5)	52,3
$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	a=0,5401(5) c=0,6578(6)	100,3
$\text{LaAlO}_3(100)$	a=0,3815(5)	123,8
$\text{SrTiO}_3(100)$	a=0,3830(5)	161,8

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^{25,28}. Comparando entre eles, nota-se que as estruturas são muito

semelhantes. Entretanto, o filme depositado sobre safira tem um parâmetro de rede um pouco menor que os demais filmes que possuem a mesma estrutura. Este fato pode estar associado à presença de defeitos na rede cristalina, o que deve em muito denegrir as propriedades condutoras deste filme.

O diâmetro de cristalito destes filmes varia de forma acentuada. Pode-se observar que os filmes epitaxiais têm cristalitos maiores, em especial aquele depositado sobre titanato de estrôncio. Isto se deve principalmente ao fato dos filmes serem epitaxiais, ou seja, como há uma orientação em todas as direções cristalográficas, os cristalitos tendem a crescer por coalescência eliminando defeitos de contorno, levando a uma morfologia formada por cristalitos maiores. Assim, pelos dados de difração de raios X, pode-se esperar que os filmes depositados sobre SrTiO_3 e LaAlO_3 tenham melhores propriedades condutoras, tendo em vista que estes têm uma estrutura com alto grau de orientação e também uma morfologia que propicia esta propriedade.

3.2.2 - Influência na morfologia dos filmes

A caracterização morfológica dos filmes foi feita através de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), como descrito na Seção 2.3.2. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para medir a espessura dos filmes, como mostrado na Figura 3.11.

Como pode ser observado nestas micrografias, o método é bastante reprodutivo no que diz respeito à espessura dos filmes. Ao se utilizar o mesmo número de camadas depositadas nos diferentes substratos monocristalinos, os filmes obtidos têm espessuras semelhantes, mostrando que a metodologia aplicada permite um certo controle na dimensão dos filmes, o que não é trivial quando se utilizam métodos químicos de deposição.

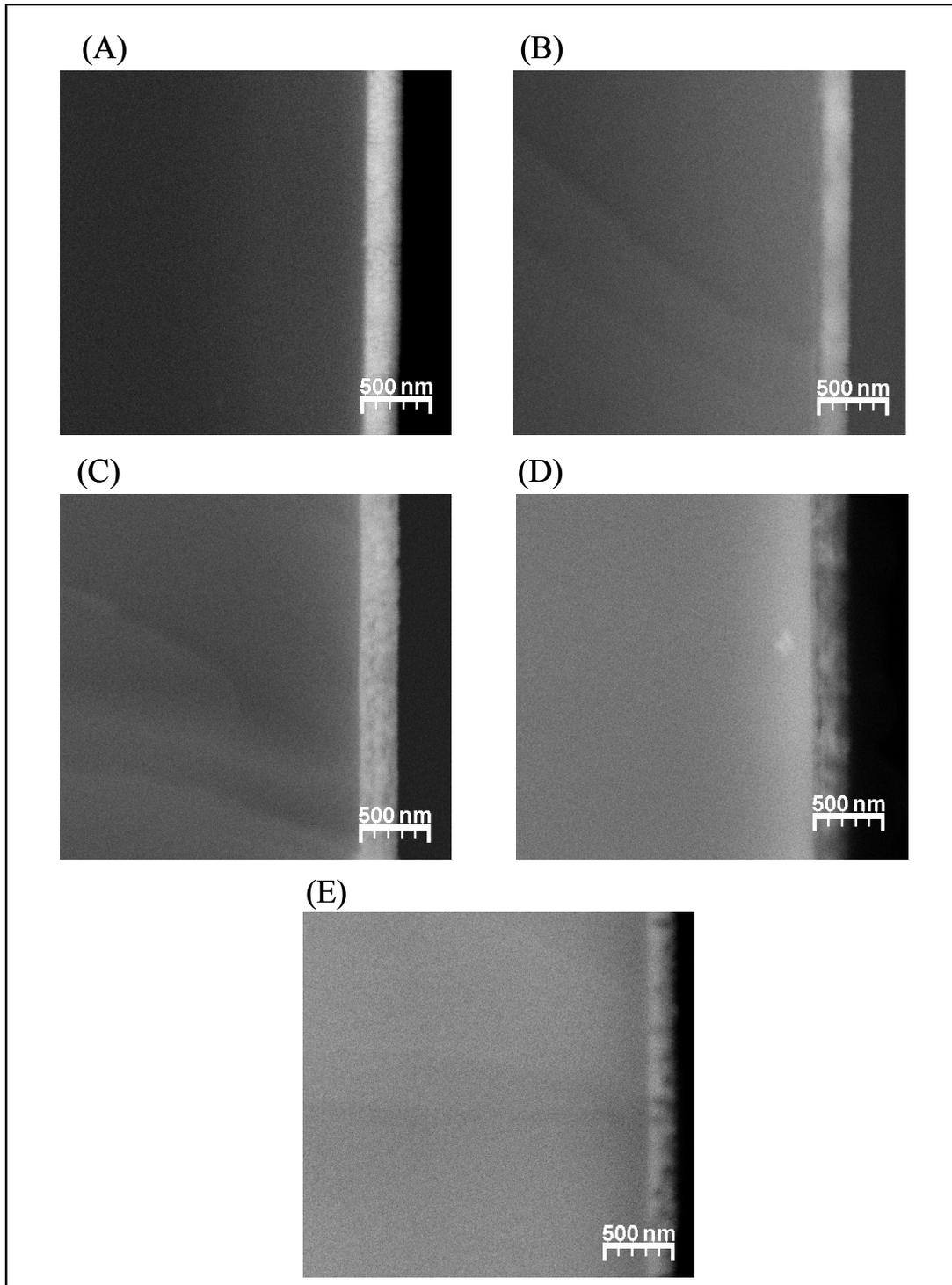


FIGURA 3.11 - Micrografias de seção transversal dos filmes de LaNiO₃ depositados sobre: Si(100) (A), MgO(100) (B), Safira (C), LaAlO₃(100) (D) e SrTiO₃(100) (E).

A microscopia de força atômica foi utilizada na caracterização da superfície dos filmes. A Figura 3.12 mostra as imagens geradas por AFM, varrendo-se uma área de $25\mu\text{m}^2$ da superfície dos filmes depositados sobre os diferentes substratos. Estas imagens também foram utilizadas para se calcular a rugosidade superficial destes filmes.

Como se pode observar na Figura 3.12, o método proposto produz filmes finos com morfologia bastante adequada à aplicação como eletrodos, ou seja, produz um filme com superfície homogênea, sem trincas, e sem macropartículas. Nota-se também que o filme depositado sobre MgO(100) possui uma superfície mais rugosa que os demais. A rugosidade do filme está intimamente ligado à rugosidade da superfície ao qual este é depositado, como a superfície deste substrato é mais rugosa que a superfície dos demais, o filme resultante também é mais rugoso.

A fim de se avaliar a morfologia dos grãos destes filmes, foram feitas imagens de uma área de $1\mu\text{m}^2$, mostradas na Figura 3.13.

Como pode ser observado nestas imagens, as características morfológicas dos grãos também estão relacionadas ao substrato ao qual o filme foi depositado. Os filmes depositados sobre Si(100), MgO(100), $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ e $\text{LaAlO}_3(100)$ possuem grãos esféricos de tamanho bastante homogêneos, enquanto o filme depositado sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ tem uma morfologia diferente, de grãos alongados. Esta diferença na morfologia de grão está associada ao alto grau de orientação estrutural do filme depositado sobre titanato de estrôncio, ou seja, como os grãos possuem a mesma orientação cristalográfica eles tendem a se unir formando grãos alongados provenientes de grãos esféricos unidos por coalescência. Isto não é observado no filme depositado sobre $\text{LaAlO}_3(100)$ porque a superfície deste substrato é mais rugosa que do anterior, assim, formam-se mais núcleos de cristalização que dão origem a um tamanho de grão inferior.

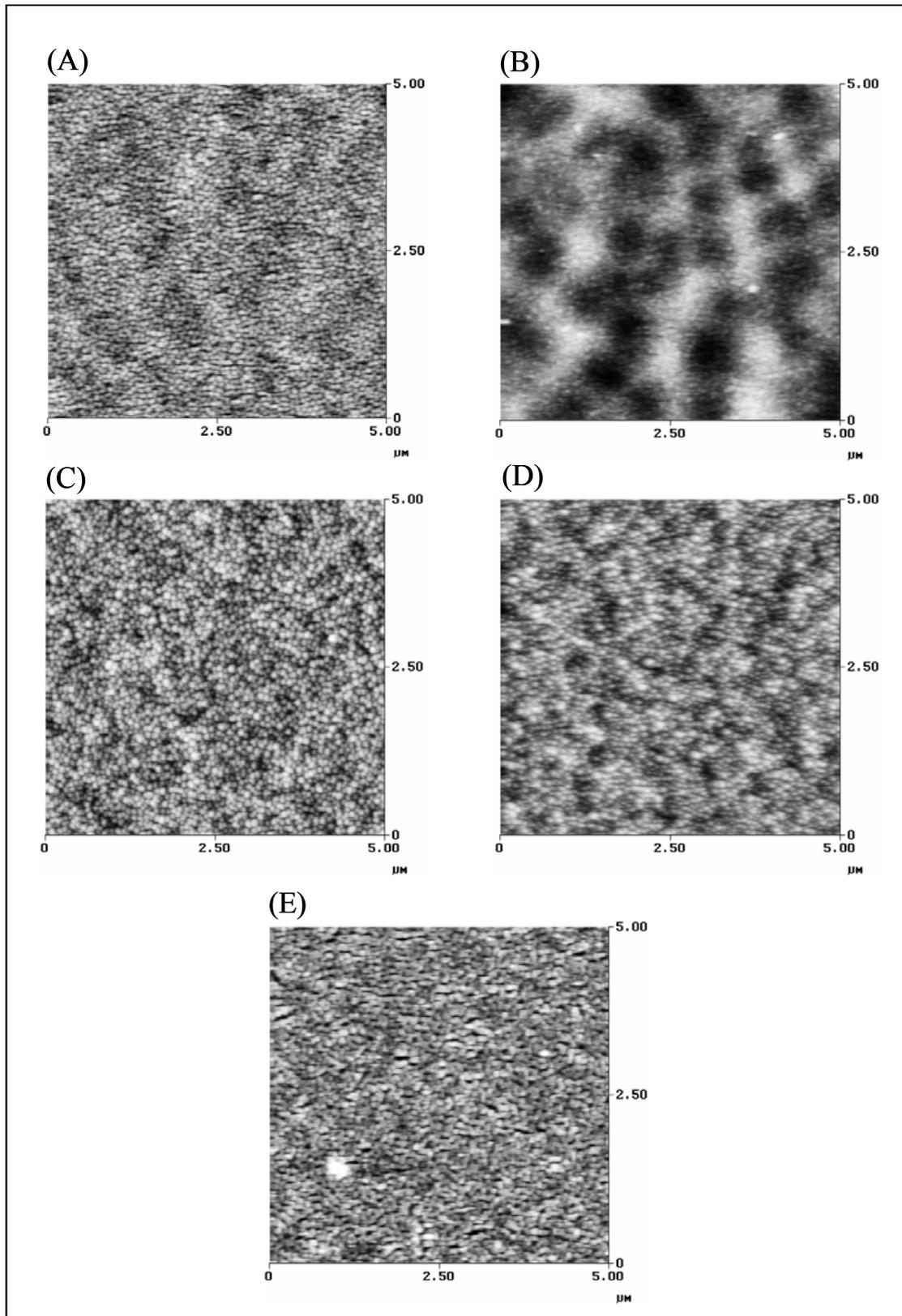


FIGURA 3.12 - Imagens de AFM das superfícies dos filmes de LaNiO₃ depositados sobre: Si(100) (A), MgO(100) (B), Safira (C), LaAlO₃(100) (D) e SrTiO₃(100) (E).

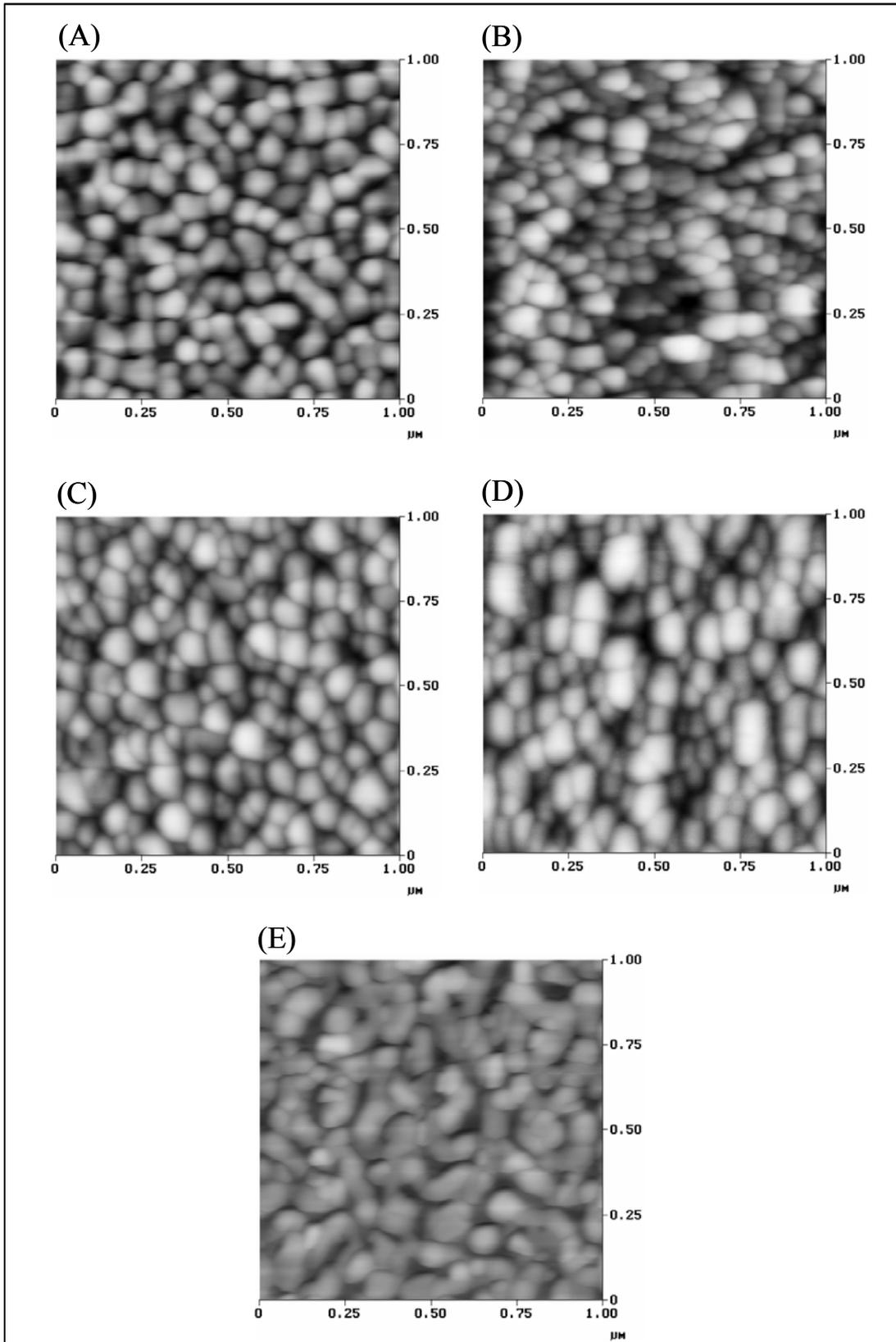


FIGURA 3.13 - Imagens de AFM das superfícies dos filmes de LaNiO₃ depositados sobre: Si(100) (A), MgO(100) (B), Safira (C), LaAlO₃(100) (D) e SrTiO₃(100) (E).

A Tabela 3.2 mostra dados quantitativos destes ensaios de microscopia.

TABELA 3.2 - Dados quantitativos extraídos dos ensaios de microscopia.

Subtrato	Rugosidade (nm)	Tamanho de grão (nm)	Expessura (nm)
Si(100)	4,354	90	180
MgO(100)	13,472	62	190
Al ₂ O ₃ (0001)	4,835	105	245
LaAlO ₃ (100)	3,893	140	170
SrTiO ₃ (100)	4,831	230	175

Estes dados quantitativos mostram uma concordância com os valores obtidos através de difratometria de raios X no que diz respeito a tamanho de grãos. Em ambas as técnicas foram obtidos valores semelhantes; o filme depositado sobre MgO(100) apresenta o menor tamanho de grão, devido principalmente à rugosidade da sua superfície, quanto maior a rugosidade da superfície do substrato, maior é o número de núcleos de cristalização criados durante o tratamento térmico que leva à formação destes grãos, com um maior número destes núcleos, menores vão ser os grãos resultantes. Tendo em vista estes resultados e também os resultados de DRX, pode-se esperar que os filmes depositados sobre MgO(100) não tenha boas propriedades condutoras devido ao fato de ser um filme policristalino e ser formado por grãos pequenos em relação aos demais. Isso faz com que ocorra um aumento da resistividade do filme devido à resistência gerada no contorno de grão.

Por outro lado, os demais filmes têm uma superfície bastante lisa, todos com rugosidade média abaixo de 5nm, o que é bastante satisfatório para uma aplicação como eletrodo. Esses resultados são também melhores que os obtidos por Wu et al.¹⁹ que depositaram filmes de LaNiO₃ via decomposição de organometálicos e obtiveram filmes com tamanho médio de grão de 50nm e com

rugosidade semelhante. A partir destes resultados pode-se também esperar que os filmes depositados sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ tenham as melhores propriedades condutoras, devido ao elevado valor de tamanho de grão nestes filmes além do fato de serem bastante lisos.

3.2.3 - Medidas de resistividade elétrica

As medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram realizadas conforme descrito na Seção 2.3.3.1 com as equações mostradas na Seção 1.1.3. Foram obtidos valores de resistividade utilizando-se os valores de espessura encontrados nos ensaios de microscopia. A Figura 3.14 mostra os resultados das medidas realizadas em filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ com quatro, cinco e seis camadas.

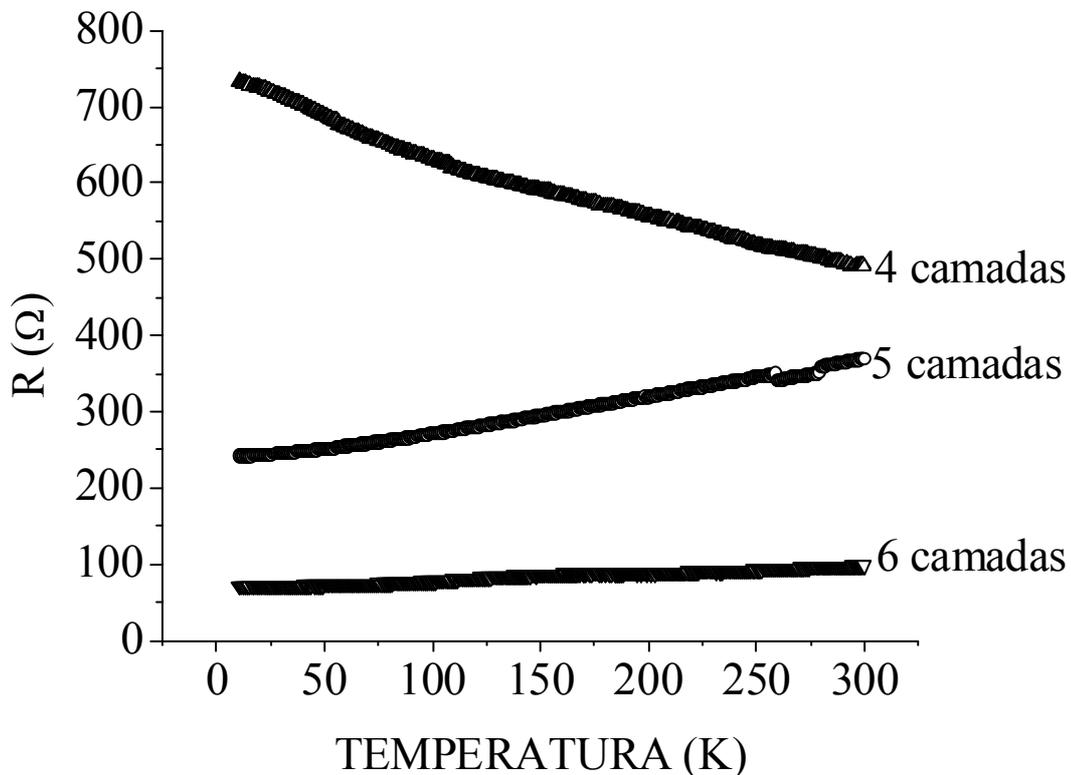


FIGURA 3.14 - Medidas de resistência elétrica em função da temperatura de filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ com diferentes números de camadas.

Nota-se através da Figura 3.14 que o filme com quatro camadas apresentou um comportamento típico de um semiconductor. Isto se deve ao fato do substrato ser um semiconductor do tipo n (silício dopado) e apresentar uma certa condutividade elétrica, assim, o comportamento observado se deve ao substrato e não ao filme. Já as medidas realizadas em filmes mais espessos mostram uma curva característica de um condutor, com a resistência do sistema aumentando em função do aumento de temperatura. Este resultado também nos mostra um comportamento ôhmico deste material, tendo em vista que a resistência elétrica diminui em função da espessura do filme. A resistência elétrica do filme com seis camadas é bastante inferior comparada ao filme com cinco camadas, ressaltando que este era o resultado esperado.

No caso de filmes depositados sobre Si(100), não faz sentido calcular a resistividade pois como o substrato também apresenta alguma condução, a resistência medida está relacionada ao sistema como um todo, e não somente ao filme condutor. Mesmo que nos filmes mais espessos tenha sido observado um comportamento metálico, não é possível afirmar que a condução ocorra apenas pelo filme. Como não há meios para separar as contribuições do filme e do substrato, os valores são deixados na forma de resistência.

Os demais substratos utilizados são de natureza isolante e, assim, é possível medir a resistividade dos filmes. A Figura 3.15 mostra os resultados de $\rho(T)$ obtidos nos filmes depositados nesses substratos.

A Figura 3.15 nos mostra que realmente o filme depositado sobre SrTiO₃(100) tem a menor resistividade elétrica, devido a fatores estruturais como epitaxia e também por fatores morfológicos, já que este filme tem grãos maiores que os demais. O filme depositado sobre LaAlO₃(100) também possui uma resistividade relativamente baixa, uma vez que também é um filme que apresenta orientação estrutural. A maior resistividade está associada a fatores morfológicos já que este apresenta grãos menores e com forma diferente daquele depositado sobre titanato de estrôncio monocristalino. Este resultado está de

acordo com o trabalho de Miyake et al. ²¹, que mediram a resistividade de filmes finos de LaNiO_3 com diferentes tamanhos de grão e também verificaram que filmes com grãos maiores apresentavam uma menor resistividade.

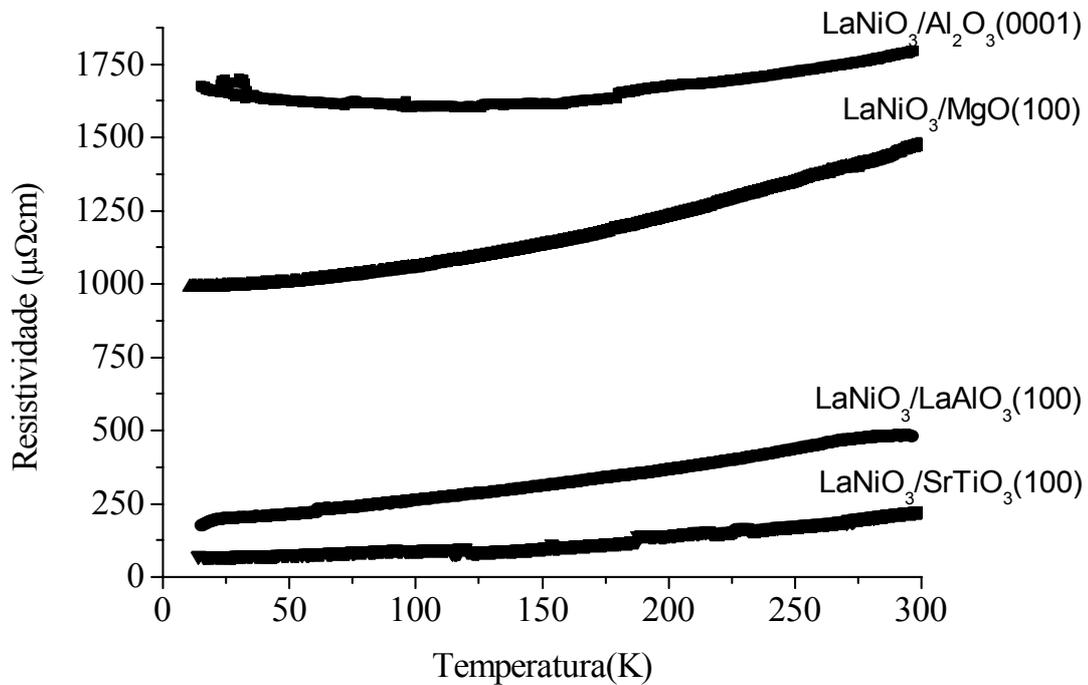


FIGURA 3.15 - Medidas de resistividade em função da temperatura para filmes de LaNiO_3 depositados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{LaAlO}_3(100)$ e $\text{SrTiO}_3(100)$.

Estes resultados são concordantes com o fato de que filmes policristalinos têm uma resistividade maior que filmes com alto grau de orientação.

Esperaria-se pelos resultados anteriores que o filme depositado sobre $\text{MgO}(100)$ apresentasse uma maior resistividade que o filme depositado sobre safira, devido ao menor tamanho de grão e também por sua maior rugosidade superficial. Porém, como mostrado na Tabela 3.1, o parâmetro de rede do filme depositado sobre safira é um pouco menor que dos demais filmes policristalinos; esta contração da rede cristalina pode estar associada ao

surgimento de defeitos na rede, como vacâncias, que tendem a ser barreiras à passagem de corrente elétrica, sendo então uma possível explicação para o fato de a resistividade elétrica nestes filmes ser maior que a dos filmes depositados sobre MgO. Resultado semelhante foi obtido por Venimadhav et al.⁵³.

Observa-se também que em todos os casos há desvios do comportamento linear em baixas temperaturas, abaixo de 80K. Nesta faixa de temperatura, a interação entre os elétrons é mais intensa, o que contribui para um aumento da resistividade. A Tabela 3.3 mostra os valores de resistividade à temperatura ambiente para os filmes de LaNiO₃ depositados sobre os diferentes substratos.

TABELA 3.3 - Valores de resistividade elétrica para os filmes de LaNiO₃ a 300K depositados sobre os diferentes substratos.

Substrato	Resistividade do filme ($\mu\Omega\text{cm}$)
MgO(100)	1470
Al ₂ O ₃ (0001)	1790
LaAlO ₃ (100)	472
SrTiO ₃ (100)	250

Os valores de resistividade para os filmes depositados sobre MgO e safira são bastante elevados devido aos fatores antes mencionados. Já os valores obtidos para os filmes epitaxiais depositados sobre SrTiO₃(100) são bastante satisfatórios quando comparados aos valores medidos no mesmo sistema depositados por outros métodos, como mostrado na Tabela 3.4.

Como pode ser observado na Tabela 3.4, o método proposto produz filmes finos de LaNiO₃ com resistividade menor que a maioria dos diferentes métodos de deposição sendo esta propriedade maior apenas que de filmes depositados por BEM. Entretanto, pode-se dizer que o método dos precursores poliméricos é mais eficiente por utilizar apenas equipamentos de baixo valor agregado, ao contrário do alto investimento em equipamento e em operação do MBE.

TABELA 3.4 - Resistividade do sistema $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ à 300K, depositados por diferentes métodos.

Método de deposição	Referência	Resistividade ($\mu\Omega\text{cm}$)
RF sputtering	22	500
PLD	37	600
BEM	39	90
MOD	41	340
Sol-Gel	21	340
Precursos poliméricos	Neste trabalho	250

Assim, os resultados são considerados satisfatórios, tendo em vista que foi utilizado um método simples, que não necessita de altos investimentos financeiros e que produz filmes com boas características. Além disso, o método vence algumas dificuldades encontradas em métodos químicos de deposição de filmes finos, como a deposição de filmes epitaxiais, e também permite uma boa reprodutibilidade quanto à espessura dos filmes. Os valores obtidos nas medidas de transporte eletrônico são satisfatórios para aplicações tecnológicas como eletrodos para sistemas de capacitores em dispositivos de memória.

3.3 - Efeito da cristalização em forno de microondas

Recentemente, o uso de fornos de microondas vêm sendo apontado como um novo caminho no processamento de materiais. Pesquisas recentes vêm mostrando que o uso de fornos de microondas tem algumas vantagens em relação ao uso de fornos convencionais ⁵⁴. Dentre estas vantagens, deve-se dar destaque ao fato de estes fornos trabalharem com altas taxas de aquecimento, por volta de $230^\circ\text{C}/\text{min}$, o que pode levar à propriedades diferentes daquelas obtidas em tratamento térmico convencional. Além disso, o aquecimento neste

tipo de forno é mais homogêneo que em fornos convencionais, tendo em vista que o volume a ser aquecido é bastante menor. Um outro fator importante está na economia de tempo e energia gerada pelo uso deste tipo de forno, já que a cristalização dos materiais em geral se dá em tempos muito menores em relação ao tempo necessário com a utilização de fornos de resistência elétrica.

Neste método, é utilizado um forno de microondas caseiro, acoplado a um controlador de temperatura, e dentro do forno é colocada uma peça de carbetto de silício que absorve a radiação e libera calor. O filme a ser cristalizado é posto sobre esta peça, que por sua vez é colocada dentro de um suporte refratário que isola o sistema. Como a fonte de calor está sob o filme a ser cristalizado, o fluxo de calor é unidirecional, promovendo então uma cristalização no sentido da interface entre filme e eletrodo para a superfície do filme, que em muito favorece o crescimento de filmes epitaxiais.

Vasconcelos et al.⁵⁴ produziram filmes finos de LiNbO_3 através do método dos precursores poliméricos, utilizando a cristalização em forno de microondas. Neste trabalho, o filme recebia o pré-tratamento em forno convencional e o processo de cristalização foi realizado em forno de microondas. O tempo de cristalização foi de apenas dez minutos em uma temperatura inferior que aquela utilizada em forno convencional, ou seja, o método gera uma grande economia de energia. Além disso, os resultados de difratometria de raios X indicam que uso de forno de microondas favorece o crescimento epitaxial dos filmes.

Em outro trabalho⁵⁵, estes pesquisadores estudaram a cristalização de filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ também depositados pelo método dos precursores poliméricos e cristalizados em forno de microondas. Neste trabalho, os pesquisadores estudaram a relação entre a direção do fluxo de calor em relação às propriedades estruturais e morfológicas dos filmes. Quando o carbetto de silício foi colocado sob o filme amorfo, este cristalizou com uma orientação preferencial, ao contrário de quando a peça foi colocada acima do filme; onde a

cristalização se deu no sentido superfície-interface, nenhuma estrutura foi seguida e o filme se mostrou policristalino.

Pontes et al.⁵⁶ depositaram filmes de LaNiO_3 sobre substrato de $\text{LaAlO}_3(100)$ utilizando o método dos precursores poliméricos com cristalização em forno de microondas. Neste trabalho, cada camada depositada recebia um pré-tratamento térmico em forno convencional a 300°C por seis horas com a finalidade de se eliminar a porção orgânica do filme amorfo. Em seguida, a camada era cristalizada em forno de microondas a 700°C por dez minutos com uma taxa de aquecimento de $230^\circ\text{C}/\text{min}$. Este procedimento foi repetido por seis vezes e o filme resultante apresentou um alto grau de orientação bem como boas características morfológicas e elétricas. Sobre este eletrodo orientado foi depositado um filme de $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{TiO}_3$ utilizando o mesmo método que cresceu orientado devido ao eletrodo. O capacitor formado neste trabalho apresentou um alto valor de constante dielétrica, por volta de 1700, bem como um comportamento ferroelétrico com polarização remanescente de $15\mu\text{Ccm}^{-2}$. Estes resultados mostraram que o uso deste tipo de forno é interessante e promove melhorias nas propriedades de certos materiais.

Desse modo, foram depositados filmes finos de niquelato de lantânio através do mesmo método utilizado por Pontes et al.⁵⁶ sobre substrato de $\text{Si}(100)$ e $\text{SrTiO}_3(100)$ a fim de se comparar com os resultados obtidos com a utilização de fornos convencionais. Para tal, foi utilizada a rota da camada intermediária cristalina; onde cada camada recebeu um pré-tratamento térmico a 300°C por seis horas em forno convencional. Em seguida, foi utilizado um forno de microondas modelo caseiro, marca Eletrolux modelo ME27F, com magnetron de 900W, ligado a um controlador Maitec modelo FE50RP. O forno foi aquecido a 700°C numa taxa de $230^\circ\text{C}/\text{min}$ e permaneceu por 10min. As técnicas de caracterização foram as mesmas utilizadas anteriormente.

A Figura 3.16 mostra o resultado de difratometria de raios X para o filme depositado sobre $\text{Si}(100)$.

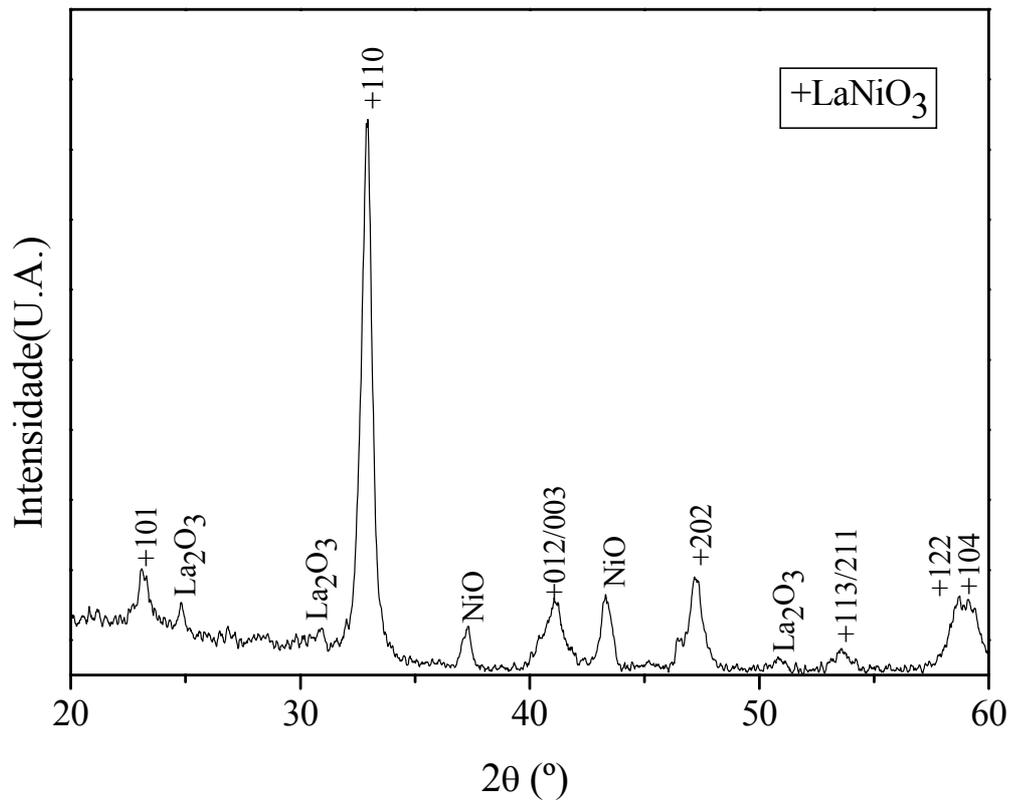


FIGURA 3.16 - Resultado de DRX para o filme de LaNiO_3 depositado sobre $\text{Si}(100)$ cristalizado em forno de microondas.

Como pode ser observado na Figura 3.16, a cristalização em forno de microondas não foi satisfatória ao se utilizar substratos de $\text{Si}(100)$. Nota-se que com um patamar de dez minutos observam-se os picos de difração referentes ao niquelato de lantânio, mas também estão presentes picos referentes a fases secundárias, principalmente óxido de lantânio e óxido de níquel. A presença destas fases deletérias em muito aumenta a resistividade dos filmes, impossibilitando a utilização dos mesmos como eletrodos. Já os resultados obtidos para filmes depositados sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ com um patamar de 10min se mostraram mais satisfatórios, como mostrado na Figura 3.17.

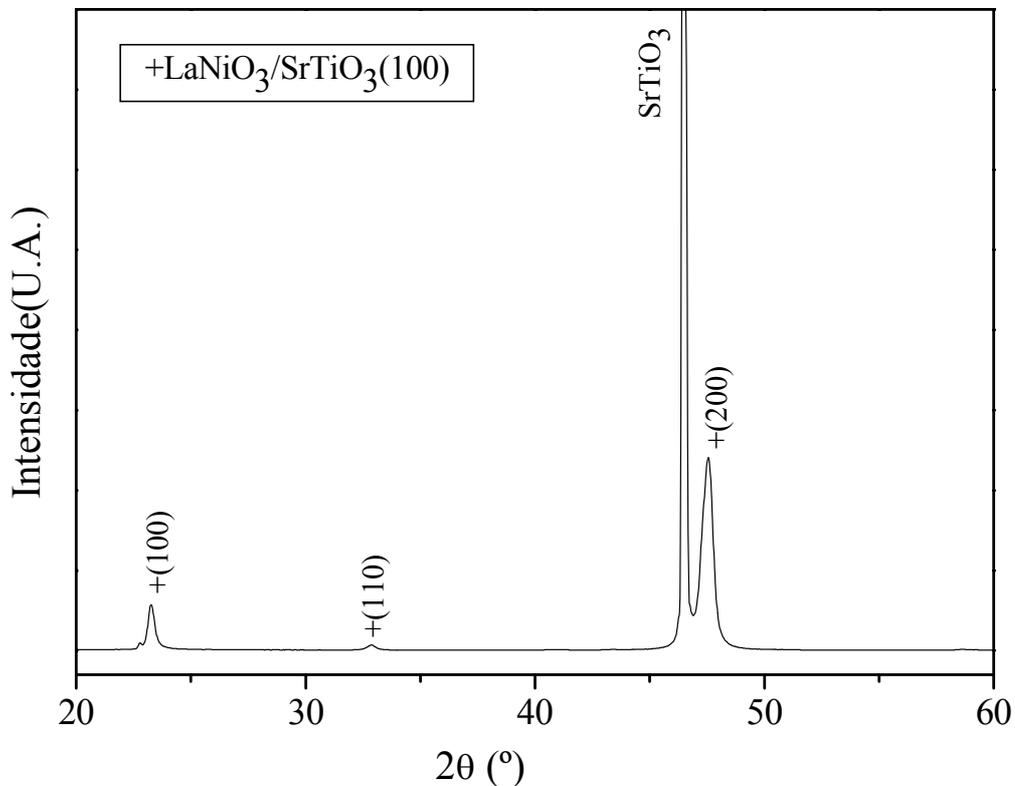


FIGURA 3.17 - Difratoograma de raios X do filme de LaNiO_3 depositado sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ e cristalizado em forno de microondas.

O resultado mostra que o filme depositado sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ é monofásico, e apresenta um crescimento orientado. Esta diferença se deve à grande compatibilidade estrutural entre o substrato e o filme. De certa forma a presença de uma estrutura semelhante força a cristalização do niquelato de lantânio, formando um filme monofásico com a mesma rota com que se obteve fases secundárias em substrato de $\text{Si}(100)$. Isto está de acordo com o resultado obtido por Pontes et al.⁵⁶, que com este método obtiveram filmes de LaNiO_3 monofásicos e orientados sobre substrato de $\text{LaAlO}_3(100)$ que também possui uma estrutura semelhante ao do eletrodo cerâmico. Nota-se também a presença do pico referente à direção (110), o que nos mostra que este cristaliza com uma orientação preferencial, mas não é epitaxial.

A morfologia superficial do filme depositado sobre SrTiO₃(100) foi analisada através de microscopia de força atômica, cujo resultado é mostrado na Figura 3.18.

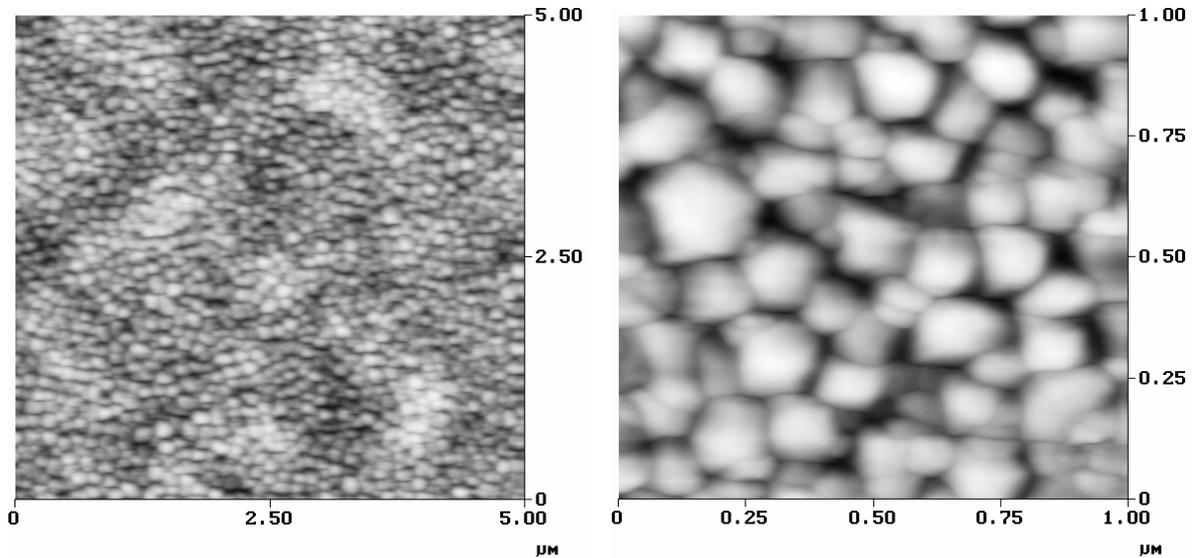


FIGURA 3.18 - Imagens da superfície do filme de LaNiO₃ depositado sobre SrTiO₃(100) e cristalizado em forno de microondas.

Os resultados nos mostram um filme com rugosidade de 4,6nm e também um tamanho médio de grão de 100nm com forma próxima da esférica. Esta morfologia é bastante diferente daquela obtida com a cristalização do mesmo sistema em forno convencional. O menor tamanho de grão se deve ao tempo reduzido de tratamento térmico, ou seja, na cristalização em forno de microondas o tempo de tratamento não é o suficiente para que ocorra um crescimento apreciável dos grãos do material, o que pode significar um aumento apreciável na resistividade elétrica destes filmes. Para se confirmar esta hipótese, foram realizadas medidas de resistência elétrica em função da temperatura nestes filmes, como mostrado na Figura 3.19.

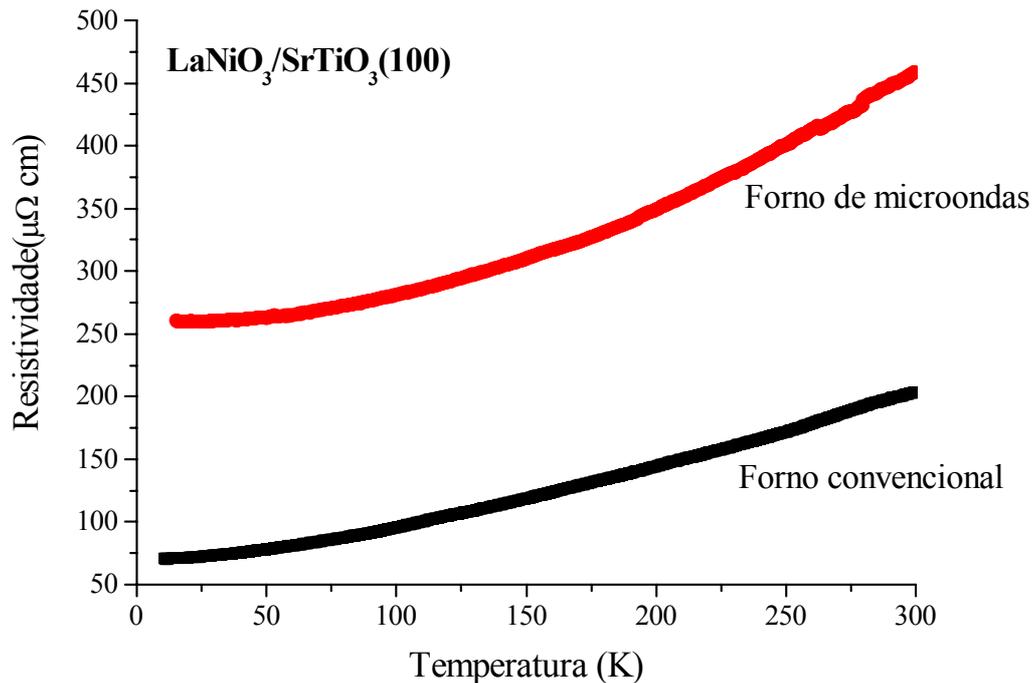


FIGURA 3.19 - Medidas de resistividade elétrica para filmes de LaNiO₃ depositados sobre SrTiO₃(100) e cristalizados em forno convencional (A) e forno de microondas (B).

Como pode ser observado na Figura 3.19, a resistividade elétrica do filme cristalizado em forno de microondas é maior que daquele cristalizado em forno convencional. Isto está relacionado principalmente com fatores morfológicos, já que em ambos os casos têm-se filmes do mesmo material e ambos são orientados. Como no filme cristalizado em forno de microondas o tamanho médio de grão é menor, há mais resistência relacionada com contorno de grãos, o que faz com que a resistência à passagem de corrente seja mais elevada.

Cabe aqui ressaltar que os bons resultados obtidos nos trabalhos citados nesta Seção estão relacionados com materiais dielétricos, onde uma estrutura contendo imperfeições ou defeitos melhora as propriedades destes sistemas, ou seja, a cristalização em forno de microondas gera uma estrutura com maior número de defeitos na rede cristalina devido à grande velocidade

com que o processo é conduzido, o que é bastante interessante quando se trabalha com materiais isolantes ou semicondutores, que são usados como dielétricos. Já para materiais condutores, o que se procura é justamente o contrário, ou seja, uma rede cristalina o mais perfeita possível e com grãos grandes, para diminuir a resistência elétrica, e para isso o processo de cristalização deve ser mais lento. Por estes motivos, os resultados obtidos neste trabalho com a utilização de forno de microondas são inferiores que aqueles obtidos com forno convencional.

Por outro lado, a resistividade elétrica do filme depositado sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ e cristalizado em forno de microondas ainda é menor que dos filmes policristalinos tratados em forno convencional sobre $\text{MgO}(100)$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Desta forma, mesmo que os filmes com alto grau de orientação cristalizados neste tipo de forno tenham uma resistividade um pouco maior, estes filmes ainda têm potencial para aplicação como eletrodos em sistemas de memória.

Assim, o método de cristalização de filmes finos de LaNiO_3 é um bom método quando se utilizam substratos com estrutura semelhante com a do filme, tendo em vista as diferenças observadas nos dois substratos utilizados neste trabalho.

3.4 - Aplicação do eletrodo de LaNiO_3 em capacitores de SrTiO_3

A fim de se verificar a aplicabilidade destes eletrodos cerâmicos em sistemas de capacitores, foi realizada a deposição de um filme fino de SrTiO_3 sobre o eletrodo de LaNiO_3 depositado sobre substrato de $\text{Si}(100)$, que é o substrato mais utilizado atualmente. Para isso foi utilizada a resina precursora descrita anteriormente, depositada também pela rota da camada intermediária cristalina e deposição de quatro camadas. A viscosidade da resina foi ajustada

em 14cP de modo semelhante ao utilizado por Pontes et al.⁴⁹ para a deposição destes filmes sobre eletrodo de platina pelo método dos precursores poliméricos.

A Figura 3.20 mostra o resultado de difratometria de raios X do sistema SrTiO₃/LaNiO₃/Si(100).

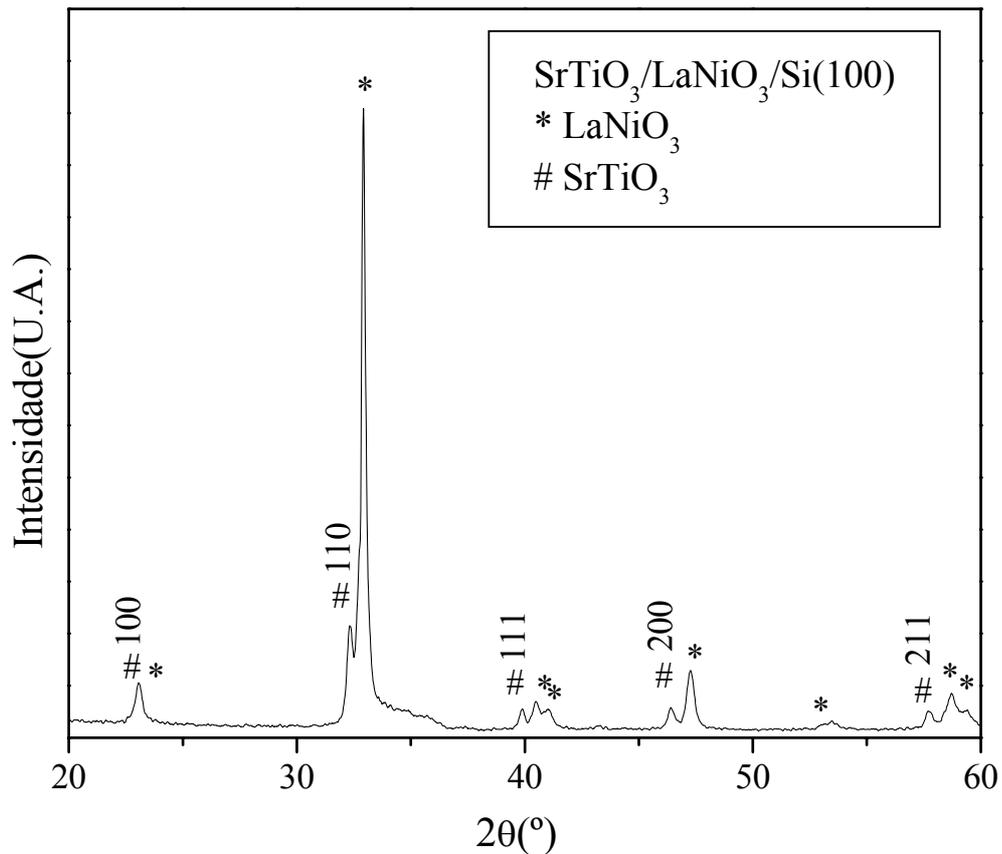


FIGURA 3.20 - Difratograma do sistema SrTiO₃/LaNiO₃/Si(100).

Observa-se no difratograma da Figura 3.20 apenas picos de difração referentes às fases titanato de estrôncio e niquelato de lantânio. Este resultado é satisfatório, pois mostra que o método utilizado não gera fases secundárias devido à reação entre substrato e eletrodo bem como devido à reação entre eletrodo e dielétrico. O parâmetro de rede calculado a partir dos dados de DRX para o sistema cúbico do filme de SrTiO₃ é $a=0,3903\text{nm}$. Este valor é muito

próximo ao valor encontrado na forma de cerâmica densa, $a=0,3905\text{nm}$, e semelhante ao encontrado por Pontes et al.⁴⁹.

Outro fator interessante é que o filme já se encontra cristalino e monofásico utilizando-se uma temperatura de cristalização 100°C menor que aquela utilizada na deposição de filmes finos de titanato de estrôncio através do mesmo método sobre eletrodo de platina⁴⁹. O mesmo resultado foi obtido por Chen et al.⁵⁷ na cristalização de filmes finos de PZT. Os filmes depositados sobre platina continuam fases secundárias quando tratados à 500°C enquanto aqueles depositados sobre LaNiO_3 já eram monofásicos quando tratados na mesma temperatura. O filme depositado sobre o eletrodo metálico se apresentou monofásico apenas a 550°C . Os pesquisadores atribuíram este fato à compatibilidade estrutural existente entre os dois materiais cerâmicos, o que força a cristalização do dielétrico em temperaturas menores. Desta forma, o eletrodo cerâmico de niquelato de lantânio é melhor que o eletrodo metálico, pois este diminui a temperatura de cristalização do dielétrico, levando assim a uma economia de energia durante este processo.

A fim de se caracterizar a superfície do filme de SrTiO_3 , foi utilizada a microscopia de força atômica. A Figura 3.21 mostra as imagens da superfície com diferentes ampliações.

A imagem com menor ampliação nos mostra a formação de um filme sem trincas e com valor de rugosidade igual a $4,523\text{nm}$, bastante inferior a do filme depositado por He et al.¹⁸ que observaram um valor de 22nm para filmes de titanato de estrôncio depositados por PLD. A imagem com maior ampliação nos mostra a formação de grãos homogêneos com diâmetro médio de 100nm . Foi observado na literatura⁴⁹ que filmes de titanato de estrôncio depositados sobre platina quando cristalizados apresentam tamanho de grãos da ordem de 60nm . De uma certa forma, o eletrodo cerâmico com estrutura semelhante ao do dielétrico favorece o crescimento de grãos. É importante ressaltar que a formação de uma microestrutura sem trincas é de grande

importância, já que a presença de trincas pode resultar num curto circuito ao se depositar os eletrodos superiores que entrariam em contato com o inferior, inutilizando o capacitor.

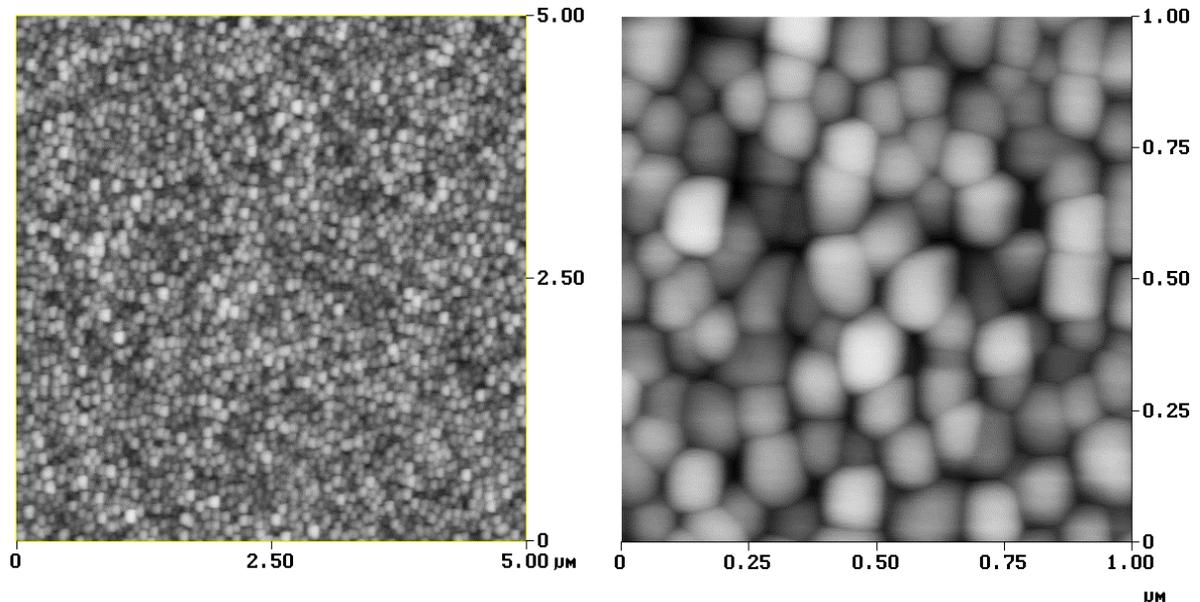


FIGURA 3.21 - Imagens geradas por AFM da superfície do sistema $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$.

A espessura dos filmes foi obtida através de microscopia eletrônica de varredura aplicada à seção transversal do filme, o valor obtido foi de 210nm.

Com a deposição de eletrodos de ouro como citado na Seção 2.3.3.2, foi possível realizar a caracterização das propriedades elétricas do sistema $\text{Au}/\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$. A Figura 3.22 mostra o resultado da medida de constante dielétrica como função da frequência de corrente alternada e também a medida de perda dielétrica como função da frequência.

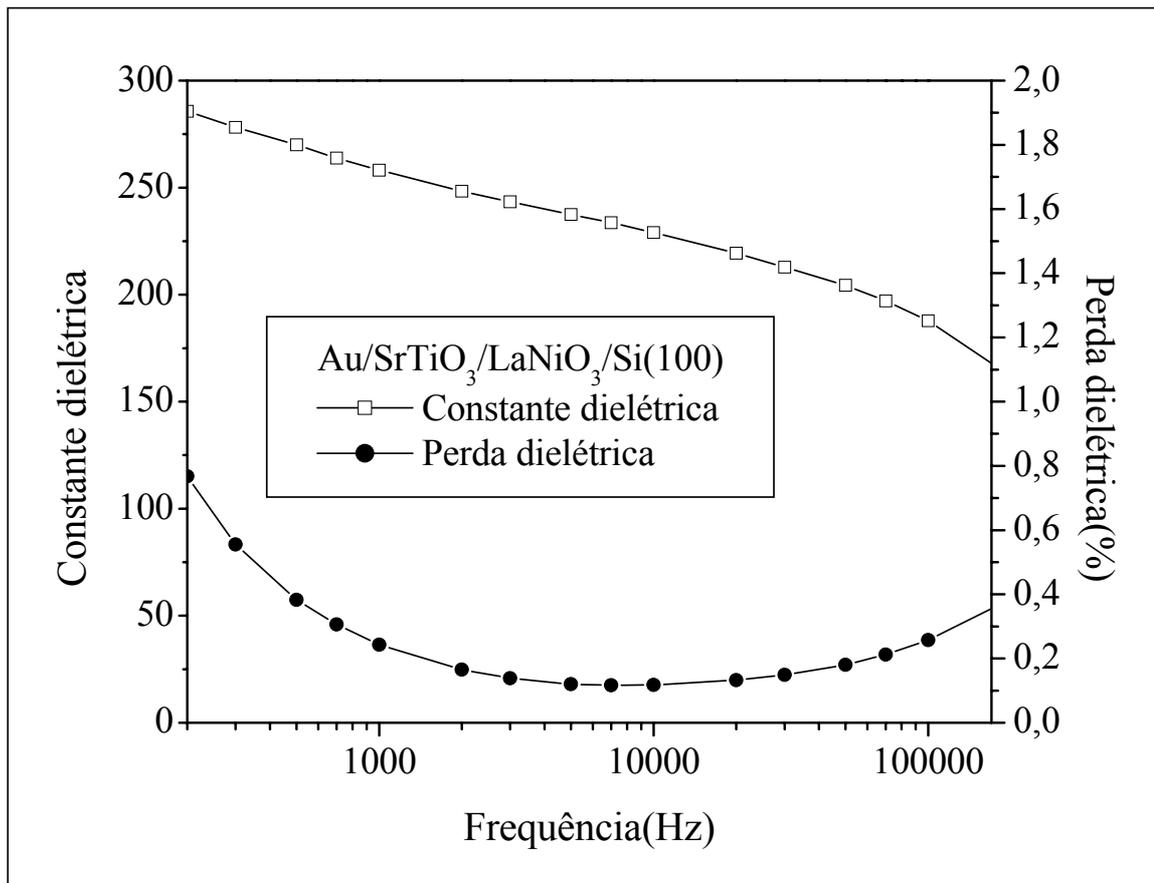


FIGURA 3.22 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para o sistema Au/SrTiO₃/LaNiO₃/Si(100).

Nota-se através da Figura 3.22 que a constante dielétrica do titanato de estrôncio variou entre 280 e 180 no intervalo medido e que a mesma é dependente da frequência de trabalho. Os valores obtidos estão próximos àqueles encontrados na literatura. James e Xi⁹ obtiveram filmes finos de SrTiO₃ depositados sobre SrRuO₃ com valor de constante dielétrica igual a 290 a 10KHz, utilizando o método de deposição por laser pulsado. Da mesma forma, Pontes et al⁴⁹ chegaram a resultados da mesma ordem de grandeza utilizando o método dos precursores poliméricos para depositar este dielétrico sobre eletrodo de platina. A perda dielétrica também é da mesma ordem de grandeza dos valores observados nos trabalhos citados.

Todos os capacitores formados sobre este filme possuíam valores semelhantes de constante dielétrica bem como o mesmo comportamento em função da frequência. Os valores variaram em cerca de 2,5%, mostrando que a metodologia aplicada forma filmes bastante homogêneos em áreas relativamente grandes.

Foi realizada também a medida de constante dielétrica em função do potencial de trabalho, como mostrado na Figura 3.23.

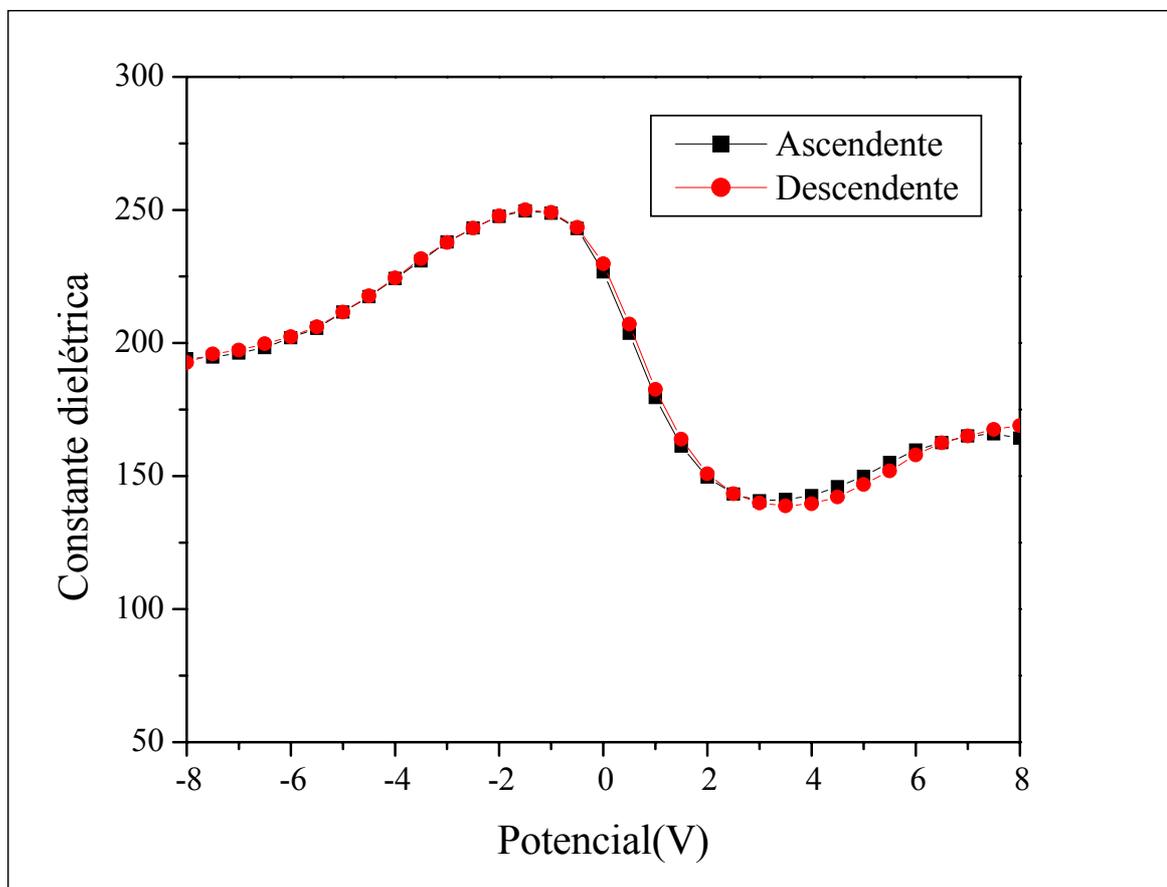


FIGURA 3.23 - Constante dielétrica em função do potencial aplicado para o sistema Au/SrTiO₃/LaNiO₃/Si(100).

Dois aspectos são importantes na Figura 3.23: o primeiro deles é que as curvas ascendente e descendente são coincidentes, o que confirma a natureza paraelétrica do titanato de estrôncio, já que filmes ferroelétricos

apresentam uma histerese neste tipo de medida. Um segundo ponto é a assimetria das curvas, com uma diminuição da constante dielétrica em potenciais positivos. Este comportamento é diferente daquele obtido para filmes depositados sobre eletrodos de platina que apresentam um comportamento simétrico, com máximo em zero volts ⁴⁹. Esta assimetria se dá devido ao eletrodo cerâmico. Como o eletrodo cerâmico possui vacâncias de oxigênio em sua estrutura, os elétrons ficam aprisionados nestas vacâncias quando chegam ao capacitor por este eletrodo fazendo com que este não se descarregue. Isso conseqüentemente diminui os valores da constante dielétrica do sistema nestes potenciais de trabalho. Resultado semelhante a este foi obtido por He et al.¹⁸ na deposição de filmes finos de SrTiO₃ sobre eletrodos de YBa₂Cu₃O₇, os pesquisadores atribuíram este fato ao mesmo motivo.

Assim, o método de deposição aqui aplicado mostrou-se eficaz na fabricação de capacitores com boas características estruturais e morfológicas bem como com boas propriedades elétricas. A utilização de eletrodos cerâmicos de LaNiO₃ é assim uma opção mais econômica e com resultados superiores em relação à utilização de eletrodos de platina uma vez que a deposição de filmes finos de niquelato de lantânio através do método dos precursores poliméricos é mais simples que a deposição de filmes finos de platina e além disso, permite a cristalização do dielétrico em temperaturas mais baixas resultando em propriedades semelhantes.

4 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados filmes finos de LaNiO_3 através do método dos precursores poliméricos. Os filmes obtidos são monofásicos e possuem as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas necessárias para a aplicação como eletrodos para capacitores em dispositivos de memória RAM e FERAM.

A rota mais favorável de preparação dos filmes é a rota da camada intermediária cristalina, que permite a deposição de multicamadas sem trincas e conseqüentemente, com maior espessura e menor resistência elétrica.

As características estruturais e morfológicas, bem como as propriedades elétricas, são dependentes do substrato ao qual o filme é depositado. Os filmes depositados sobre $\text{Si}(100)$, $\text{MgO}(100)$ e $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ se apresentaram policristalinos enquanto aqueles depositados sobre $\text{LaAlO}_3(100)$ e $\text{SrTiO}_3(100)$ se apresentaram epitaxiais. Os filmes epitaxiais apresentam uma menor resistividade elétrica sendo que o filme depositado sobre titanato de estrôncio monocristalino apresentou uma resistividade de $250\mu\Omega\text{cm}$. Este valor é menor que aquele encontrado na literatura para filmes obtidos por outros métodos de deposição. Desse modo, o método é interessante pois faz uso apenas de equipamentos e reagentes de baixo custo e permite a obtenção de filmes com melhores propriedades que a maioria dos demais métodos.

A cristalização destes sistemas em forno de microondas não se mostrou satisfatória uma vez que os filmes depositados sobre $\text{Si}(100)$ se mostraram polifásicos e aqueles depositados sobre $\text{SrTiO}_3(100)$ mesmo monofásicos e com orientação preferencial, apresentaram uma maior resistividade elétrica devido à formação de um filme com maior número de defeitos em sua estrutura.

As propriedades dielétricas dos filmes de titanato de estrôncio depositados em eletrodos cerâmicos de LaNiO_3 são superiores quando

comparadas as dos filmes depositados em eletrodos de platina quando se usa substrato de Si(100). Isto se deve ao fato de que o eletrodo cerâmico favorece a cristalização do filme monofásico a uma temperatura menor quando comparada com o eletrodo de platina apresentando constante dielétrica semelhante. Desta forma, os eletrodos cerâmicos têm um bom potencial para aplicação em sistema de memórias do tipo RAM.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZANETTI, S.M. “Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Obtidos por Método Químico”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 100p.
2. PONTES, F.M.L. “Filmes Finos de $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ para Capacitores de Alta Densidade em Memórias”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 151p.
3. HAERTLING, G.H. “Ferroelectric ceramics: history and technology”. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**(4): 797, 1999.
4. CHEN, M.S.; WU, T.B. & WU, J.M. “Effect of textured LaNiO_3 electrode on the fatigue improvement of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films”. *Applied Physics Letters*, **68**(10): 1430, 1996.
5. KINGON, A. “Memories are made of...”. *Nature*, **401**: 658, 1999.
6. NAKAMURA, T.; NAKAO, Y.; KAMISAWA, A. & TAKASU, H. “Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films on Ir and IrO_2 electrodes”. *Japanese Journal of Applied Physics*, **33**(9B): 5207, 1994.
7. TAKEMURA, K.; SAKUMA, T. & MIYASAKA, Y. “High dielectric constant $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films prepared on $\text{RuO}_2/\text{sapphire}$ ”. *Applied Physics Letters*, **64**(22): 2967, 1994.
8. JIA, Q.X.; WU, X.D.; FOLTYN, S.R. & TIWARI, P. “Structural and electrical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films with conductive SrRuO_3 bottom electrodes”. *Applied Physics Letters*, **66**(17): 2197, 1995.
9. JAMES, A.R. & XI, X.X. “Effects of buffer layer thickness and strain on the dielectric properties of epitaxial SrTiO_3 thin films”. *Journal of Applied Physics*, **92**(10): 6149, 2002.
10. EON, C.B.; VAN DOVER, R.B.; PHILLIPS, J.M.; WERDER, D.J.; MARSHALL, J.H.; CHEN, C.H.; CAVA, R.J.; FLEMING, R.M. & FORK, D.K. “Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with SrRuO_3 isotropic metallic oxide electrodes”. *Applied Physics Letters*, **63**(18): 2570, 1993.

11. CILLESSEN, J.F.M.; WOLF, R.M. & VEIRMAN, A.E.M. "Hetero-epitaxial oxidic conductor $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ prepared by pulsed laser deposition". *Applied Surface Science*, **69**: 212, 1993.
12. MANTESE, J.M.; MICHELI, A.L.; CATALAN, A.B. & SCHUBRING, N.W. "Formation of lanthanum strontium cobalt thin films by metalorganic decomposition". *Applied Physics Letters*, **64**(25): 3509, 1994.
13. CHEUNG, J.T.; MORGAN, P.E.D.; LOWNDES, D.H.; ZHENG, X.Y. & BREEN, j. "Structural and electrical properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ epitaxial films". *Applied Physics Letters*, **62**(17): 2045, 1993.
14. Liang, C.S.; Wu, J.M. & Chang, M.C. "Ferroelectric $\text{BaPbO}_3/\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{BaPbO}_3$ heterostructure". *Applied Physics Letters*, **81**(19): 3624, 2002.
15. SUN, C.L.; WANG, H.W.; CHANG, M.C.; LIN, M.S. & CHEN, S.Y. "Characterization of BaPbO_3 and $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$ thin films". *Materials Chemistry and Physics*, **78**: 507, 2002.
16. REICHMAMM, K.; SCHNELLER, T.; EIFERT, S.H.; HASENKOX, U. & WASER, R. "Morphology and electrical properties of SrTiO_3 -films on conductive oxide films". *Journal of the European Ceramic Society*, **21**: 1597, 2001.
17. LEE, J.; JOHNSON, L.; SAFARI, A.; RAMESH, R.; SANDS, T.; GILCHRIST, H.; & KERAMIDAS, V.G. "Effects of crystalline quality and electrode material on fatigue in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film capacitors" *Applied Physics Letters*, **63**(1): 27, 1993.
18. HE, S.M.; LI, D.H.; DENG, X.W.; LIU, X.Z.; ZHANG, Y. & LI, Y.R. "The dielectric properties of pulsed laser deposited SrTiO_3 thin films". *Microelectronic Engineering*, **66**: 891, 2003.
19. WU, D.; LI, A.; LIU, Z.; LING, H.; GE, C.Z.; LIU, X.; WANG, H.; WANG, M.; LU, P. & MING, N. "Fabrication and electrical properties of sol-gel derived $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ thin films with metallic LaNiO_3 electrode". *Thin Solid Films*, **336**: 172, 1998.
20. LING, Y.; REN, W.; WU, X.Q.; ZHANG, L.Y. & YAO, X. "Preparation and properties of conductive LaNiO_3 thin films by a thermal decomposition of water-based solutions". *Thin Solid Films*, **311**: 128, 1997.

21. MIYAKE, S.; FUJIHARA, S. & KIMURA, T. "Characteristics of oriented LaNiO_3 thin films fabricated by the sol-gel method". *Journal of the European Ceramic Society*, **21**: 1525, 2001.
22. WAKIYA, N.; AZUMA, T.; SHINOZAKI, K. & MIZUTANI, N. "Low-temperature epitaxial growth of conductive LaNiO_3 thin films by RF magnetron sputtering". *Thin Solid Films*, **410**: 114, 2002.
23. GUERRERO, C.; SÁNCHEZ, F.; FERRATER, C.; ROLDÁN, J.; GARCÍA-CUENCA, M.V. & VARELA, M. "Pulsed laser deposition of epitaxial $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ferroelectric capacitors with LaNiO_3 and SrRuO_3 electrodes". *Applied Surface Science*, **168**: 219, 2000.
24. CHAE, B.G.; YANG, Y.S.; LEE, S.H.; JANG, M.S.; LEE, S.J.; KIM, S.H.; BAEK, W.S. & KWON, S.C. "Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films deposited on metallic LaNiO_3 and Pt electrodes". *Thin Solid Films*, **410**: 107, 2002.
25. WOLD, A.; POST, B.; BANKS, E. "Rare earth nickel oxides". *Journal of the American Chemical Society*, **79**: 4911, 1957.
26. SREEDHAR, K.; HONIG, J.M.; DARWIN, M.; MCELFFRESH, M.; SHAND, P.M.; XU, J.; CROOKER, B.C. & SPALEK, J. "Electronic properties of the metallic perovskite LaNiO_3 : correlated behavior of 3d electrons". *Physical Review B*, **46**(10): 6382, 1992.
27. XU, X.Q.; PENG, J.L.; LI, Z.Y.; JU, H.L. & GREENE, R.L. "Resistivity, thermopower and susceptibility of RNiO_3 (R= La,Pr)". *Physical Review B*, **48**(2): 1112, 1993.
28. SATYALAKSHMI, K.M.; MALLYA, R.M.; RAMANATHAN, K.V.; WU, X.D.; BRAINARD, B.; GAUTIER, D.C.; VASANTHACHARYA, N.Y. & HEDGE, M.S. "Epitaxial metallic LaNiO_3 thin films grown by pulsed laser deposition". *Applied Physics Letters*, **62**(11): 1233, 1993.
29. LI, A.; GE, C.; LU, P.; WU, D.; XIONG, S. & MING, N. "Fabrication and electrical properties of sol-gel derived BaTiO_3 films with metallic LaNiO_3 electrode". *Applied Physics Letters*, **70**(12): 1616, 1997.
30. BOUQUET, V.; BERNARDI, M.I.B.; ZANETTI, S.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; VIRY, M.G. & PERRIN, A. "Epitaxially grown LiNbO_3 thin films by polymeric precursor method". *Journal of Materials Research*, **15**(11): 2446, 2000.

31. HALLIDAY, D.; RESNICK, R. & KRANE, K.S. "Física". Vol. 3, 4^a ed. Rio de Janeiro, LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1996, cap. 32.
32. ESCOTE, M.T.; PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; JARDIM, R.F. & LONGO, E. "Microstructural and transport properties of $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ films grown on Si(111) by chemical solution deposition". *Thin Solid Films*, **445**: 54, 2003.
33. HALLIDAY, D.; RESNICK, R. & KRANE, K.S. "Física". Vol. 4, 4^a ed. Rio de Janeiro, LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1996, cap. 53.
34. HALLIDAY, D.; RESNICK, R. & KRANE, K.S. "Física". Vol. 3, 4^a ed. Rio de Janeiro, LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1996, cap. 31.
35. WU, T.B. & SHY, H.J. "Deposition and properties of highly (100)-oriented barium titanate thin films on LaNiO_3 electrode". *Ceramics International*, **26**: 599, 2000.
36. WU, C.M. & WU, T.B. "Effects of LaNiO_3 conductive buffer layer on the structural and electrical characteristics of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering". *Japanese Journal of Applied Physics*, **36(3A)**: 1164, 1997.
37. SANCHES, F.; FERRATER, C.; GUERRERO, C.; CUENCA, M.V.G.; & VARELA, M. "High quality epitaxial LaNiO_3 thin films on $\text{SrTiO}_3(100)$ and $\text{LaAlO}_3(100)$ ". *Applied Physics A*, **71**: 59, 2000.
38. SÁNCHEZ, F.; FERRATER, C.; ALCOBÉ, X.; BASSAS, J.; GARCÍA-CUENCA, M.V. & VARELA, M. "Pulsed laser deposition of epitaxial LaNiO_3 thin films on buffered Si(100)". *Thin Solid Films*, **384**: 200, 2001.
39. DOBIN, A.Y.; NIKOLAEV, K.R.; KRIVOROTOV, I.N.; WENTZCOVITCH, R.M.; DAHLBERG, E.D. & GOLDMAN, A.M. "Electronic and crystal structure of fully strained LaNiO_3 films". *Physical Review B*, **68**: 113408, 2003.
40. CHEN, P.; XU, S.Y.; LIN, J.; ONG, C.K. & CUI, D.F. "Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of topmost surface for LaNiO_3 thin film grown on SrTiO_3 substrate by laser molecular beam epitaxy". *Applied Surface Science*, **137**: 98, 1999.
41. LI, A.D.; GE, C.Z.; WU, D.; LU, P.; ZUO, Y.Q.; YANG, S.Z. & MING, N.B. "Conductive metallic LaNiO_3 films from metallo-organic precursors". *Thin Solid Films*, **298**:165, 1997.

42. LI, A.; GE, C.; LU, P. & MING, N. "Preparation of perovskite conductive LaNiO₃ films by metalorganic decomposition". *Applied Physics Letters*, **68**(10): 1347, 1996.
43. MENG, X.J.; CHENG, J.G.; SUN, J.L.; YE, H.J.; GUO, S.L. & CHU, J.H. "Growth of (100)-oriented LaNiO₃ thin films directly on Si substrates by a simple metalorganic decomposition technique for the highly oriented PZT thin films". *Journal of Crystal Growth*, **220**: 100, 2000.
44. KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6**(7): 55, 1996.
45. CHO, C.R.; PAYNE, D.A. & CHO, S.L. "Solution deposition and heteroepitaxial crystallization of LaNiO₃ electrodes for integrated ferroelectric devices". *Applied Physics Letters*, **71**(20): 3013, 1997.
46. HWANG, K.; LIM, Y. & KIM, B. "Epitaxially grown LaNiO₃ thin films on SrTiO₃(100) substrates by the chemical solution method". *Materials Research Bulletin*, **34**(12-13): 2069, 1999.
47. PECHINI, M.P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating methods using the same to form a capacitor" U.S. Patent n°3,330,697, 1967.
48. FERNANDES, J.D.G.; MELO, D.M.A.; ZINNER, L.B.; SALUSTIANO, C.M.; SILVA, Z.R.; MARTINELLI, A.E.; CERQUEIRA, M.; ALVES JÚNIOR, C.; LONGO, E. & BERNARDI, M.I.B. "Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method". *Materials Letters*, **53**: 122, 2002.
49. PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LEE, E.J.H.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO₃ thin films by chemical route". *Journal of the European Ceramic Society*, **21**: 419, 2001.
50. PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LEE, E.J.H.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Dielectric properties and microstructure of SrTiO₃/BaTiO₃ multilayer thin films prepared by a chemical route". *Thin Solid Films*, **385**: 260, 2001.
51. CHEN, S.Y. & CHEN, I.W. "Cracking during pyrolysis of oxide thin films-phenomenology, mechanism and mechanics". *Journal of the American Ceramic Society*, **78**(11): 2929, 1995.

52. AMI, T. & SUZUKI, M. "MOCVD growth of (100)-oriented CeO₂ thin films on hydrogen terminated Si(100) substrates". *Materials Science and Engineering B*, **54**: 84, 1998.
53. VENIMADHAV, A.; LEKSHMI, I.C. & HEDGE, M.S. "Strain-induced metallic behavior in PrNiO₃ epitaxial thin films". *Materials Research Bulletin*, **37**: 201, 2002.
54. VASCONCELOS, N.S.L.S.; VASCONCELOS, J.S.; BOUQUET, V.; ZANETTI, S.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; SOLEDADE, L.E.B.; PONTES, F.M.; VIRY, M.G.; PERRIN, A.; BERNARDI, M.I. & VARELA, J.A. "Epitaxial growth of LiNbO₃ thin films in a microwave oven". *Thin Solid Films*, **436**: 213, 2003.
55. VASCONCELOS, J.S.; VASCONCELOS, N.S.L.S.; ZANETTI, S.M.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Effect of the heat flux direction on electrical properties of SrBi₂Nb₂O₉ thin films crystallized using a icrowave oven". *Applied Surface Science*, **225**: 156, 2004.
56. PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; MAMBRINI, G.P.; ESCOTE, M.T.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Very large dielectric constant of highly oriented Pb_{1-x}Ba_xTiO₃ thin films prepared by chemical deposition". *Applied Physics Letters*, **84**(2): 248, 2004.
57. CHEN, M.S.; WU, J.M. & WU, T.B. "Effects of (100)-textured electrode on crystallization and properties of sol-gel derived Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films". *Japanese Journal of Applied Physics*, **34**: 4870, 1995.
58. ESCOTE, M.T. "Estudo da Transição Metal-Isolante em Óxidos de Terra-Rara e Níquel". São Paulo, Instituto de Física-USP, 2002. Tese de Doutorado, 174p.
59. DAS, R.R.; BHATTACHARYA, P.; KATIYAR, R.S. & BHALLA, A.S. "Leakage current behavior of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films on different bottom electrodes". *Journal of Applied Physics*, **92**(10): 6160, 2002.
60. CHIU, T.W.; WAKIYA, N.; SHINOZAKI, K. & MITUZANI, N. "Growth of highly (001)-textured strontium barium niobate thin films on epitaxial LaNiO₃/CeO₂/YSZ/Si(100)". *Thin Solid Films*, **426**: 62, 2003.
61. ZHANG, S.T.; ZHANG, X.J.; CHENG, H.W.; CHEN, Y.F.; LIU, Z.G.; MING, N.B.; HU, X.B. & WANG, J.Y. "Enhanced electrical properties of c-axis epitaxial Nd-substituted Bi₄Ti₃O₁₂ thin films". *Applied Physics Letters*, **83**(21): 4378, 2003.

62. PONTES, D.S.L.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Preparation and properties of ferroelectric $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ thin films produced by the polymeric precursor method". *Journal of Materials Science*, **36**: 3461, 2001.
63. PONTES, F.M.; PONTES, D.S.L.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; SANTOS, E.M.S.; MERGULHÃO, S. & VARELA, J.A. "Synthesis, ferroelectric and optical properties of $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin films by soft solution processing". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **27**: 137, 2003.
64. NUNES, M.S.J.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; DUBOC, N.M.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Micro structural and ferroelectric properties of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films prepared by the polymeric precursor method". *Materials Letters*, **49**: 365, 2001.
65. ZHAI, J. & CHEN, H. "Nonlinear behaviors of the compositionally graded $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films derived by a sol-gel process". *Applied Physics Letters*, **84**(7): 1162, 2004.
66. HU, S.H.; HU, G.J.; MENG, X.J.; WANG, G.S.; SUN, J.L.; GUO, S.L.; CHU, J.H. & DAI, N. "The grain size effect of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55})\text{O}_3$ thin films deposited on LaNiO_3 coated silicon by modified sol-gel process". *Journal of Crystal Growth*, **260**: 109, 2004.
67. ZHANG, S.T.; CHEN, Y.F.; LIU, Z.G. & MING, N.B. "Effects of LaNiO_3 on the structures and properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films". *Applied Physics A*, **78**: 363, 2004.
68. YU, Y.J.; WANG, F.P.; CHAN, H.L.W. & ZHAO, L.C. "Highly (100)-oriented Eu-doped PZT thin films on sol-gel derived (100)-textured LaNiO_3 -Si substrate". *Applied Physics A*, **78**: 733, 2004.
69. KIM, K.T. & KIM, C.I. "Dielectric properties of highly (100) oriented $(\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ thin films grown on LaNiO_3 electrodes". *Thin Solid Films*, **447-448**: 651, 2004.
70. MIYAKE, H.; GOTO, T.; MIWA, Y.; OHNO, T.; SUZUKI, H.; OTA, T. & TAKAHASHI, M. "Preparation and evaluation of LaNiO_3 thin film electrode with chemical solution deposition". *Journal of the European Ceramic Society*, **24**: 1005, 2004.