

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Preparação dos Eletrodos Óxidos Cerâmicos para Aplicação em Filmes Finos do Tipo $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$

Marcelo Zampieri*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador – Prof. Dr. Elson Longo

*Bolsista - CAPES

**São Carlos - SP
2009**

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

Z26pe

Zampieri, Marcelo.

Preparação dos eletrodos óxidos cerâmicos para aplicação em filmes finos do tipo $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ / Marcelo Zampieri. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
121 f.

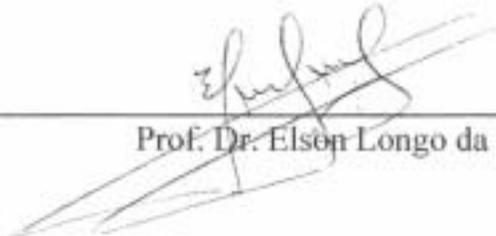
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Físico-química. 2. Método químico. 3. Eletrodos de óxidos. 4. Ferroelétricos. I. Título.

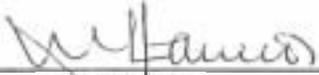
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

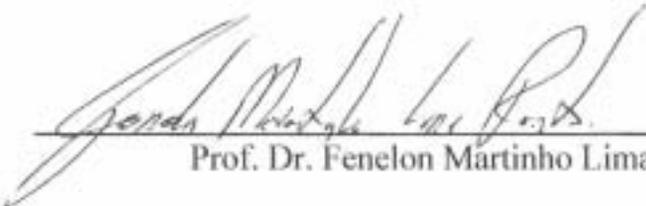
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Marcelo Zampieri** realizado em 25 de janeiro de 2008:*



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



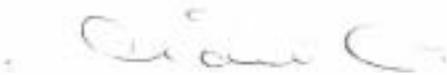
Profa. Dra. Sonia Maria Zanetti



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes



Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões



Prof. Dr. Mario Cilense

À minha amada esposa Regina e meu querido filho Matheus pela paciência, apoio e dedicação em todos os momentos da minha caminhada.

Aos meus pais Agenir e Ernesto, que com muito amor e simplicidade me deram o alicerce para a realização não só desse trabalho, mas de tudo que já fiz na vida.

Ao meu Irmão Valdir e família que sempre me apoiaram em todas as decisões da minha vida.

“[...] A verdade esplendia em seus fogos. Era dividida em metades diferentes uma da outra. Chegou-se a discutir qual a metade mais bela. Nenhuma das duas era totalmente bela. E carecia optar. Cada um optou conforme seu capricho, sua ilusão, sua miopia”.

(Carlos Drummond de Andrade)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Elson Longo pela orientação, motivação e liberdade de trabalhar durante esses anos de confiança e amizade.

Ao Professor Alexandre Simões pela orientação no uso dos equipamentos de medidas elétricas que foram realizadas no LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, Instituto de Química – UNESP – Araraquara.

Ao Professor Fenelon Pontes pela ajuda na interpretação e correlação dos resultados microestruturais e elétricos desse trabalho.

À amiga Elaine Paris pelo auxílio na determinação estrutural dos materiais estudados e, principalmente, pela amizade dedicada todos esses anos.

Aos amigos Rorivaldo pelos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura, Madalena pelos ensaios de Difração de Raios-X e Dani e Ismael pela atenção e dedicação nas inúmeras vezes que precisei.

A todos os amigos e companheiros do LIEC pelo carinho, e por fazerem desse laboratório um local de trabalho do mais alto nível.

À CAPES pelo apoio financeiro.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados nas sínteses.....	30
TABELA 3.1 – Parâmetros de rede e volume de célula para os eletrodos de Pt(111), LNO e LSCO ^[66]	60
TABELA 3.2 – Parâmetros de rede para os filmes de PCT10 cristalizados em atmosfera de O ₂ e ar, e depositados sobre diferentes eletrodos óxidos.....	60
TABELA 3.3 – Valores de frequência para os modos vibracionais do PCT10 depositado sobre diferentes eletrodos e tratado em atmosfera de O ₂	66
TABELA 3.4 – Valores de frequência para os modos vibracionais do PCT10 depositado sobre diferentes eletrodos e tratado em atmosfera de ar.....	66
TABELA 3.5 – Valores de espessura para os filmes dos eletrodos óxidos e dos filmes de PCT10 depositados sobre os eletrodos de Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt.....	70
TABELA 3.6 – Valores de Rugosidade Média e Tamanho Médio de Grãos (TMG ϕ nm) para os eletrodos óxidos e os filmes de PCT10 tratados em O ₂ e ar.....	74
TABELA 4.1 – Valores de resistividade em (Ω), para os eletrodos depositados sobre Si(100) e Pt(111).....	80
TABELA 4.2 – Valores de constante dielétrica e perda dielétrica medidas a 100kHz para os filmes de PCT10 depositados em Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt em O ₂ e ar.....	86

TABELA 4.3 – Valores de variação da capacitância e variação da voltagem (ΔV), para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt e tratados em atmosfera de O_2	90
TABELA 4.4 – Valores de variação da capacitância e variação da voltagem (ΔV), para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de ar	91
TABELA 4.5 - Valores de polarização remanescente (P_r) e campo Coercitivo (E_c) para os filmes depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em atmosfera de O_2	94
TABELA 4.6 - Valores de polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) para os filmes depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt tratados em atmosfera de ar	97

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Posições dos íons em uma estrutura ABO_3 do tipo perovisquita	2
FIGURA 1.2 – Estrutura cristalina da perovisquita ferroelétrica $BaTiO_3$; a é a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura, b e c fase ferroelétrica a temperatura ambiente.....	5
FIGURA 1.3 – (a) Arquitetura de uma célula de memória integrada tipo 2T2C (Fujitsu [®]), (b) Célula tipo 1T1C (Samsung) e (c) modelo da arquitetura típica de uma célula de memória ferroelétrica tipo 1T1C ^[7]	8
FIGURA 1.4 – Reação de esterificação entre o ácido cítrico e Etileno Glicol em um dos sítios carboxílicos do Ácido Cítrico	17
FIGURA 1.5 – Modelo teórico da rota sintética para obtenção de compostos do tipo ABO_3 (PCT) pelo Método dos Precursores Poliméricos	20
FIGURA 2.1 – Fluxograma de preparação da resina de LSCO.....	32
FIGURA 2.2 – Fluxograma de preparação da resina de LNO.....	34
FIGURA 2.3 – Fluxograma de preparação da resina de PCT10.....	36
FIGURA 2.4 – Equipamento “Spin-Coating” usado para deposição de filmes finos	38
FIGURA 2.5 – Modelos simples de vários tipos de memórias FERAM: (a) tipo 1T-1C, MFM; (b) tipo MFS; (c) tipo MFIS e (d) tipo MFMIS	43
FIGURA 2.6 – Configuração de um capacitor tipo MFM formado por filmes	44

FIGURA 2.7 – Configuração de um capacitor tipo MFM, com eletrodo óxido sobre o eletrodo de Pt formado por filmes	44
FIGURA 2.8 – Impedancímetro utilizado para medidas de constante dielétrica e mesa manipuladora com microscópio	48
FIGURA 2.9 – Curva de histerese típica de cerâmicas ferroelétricas: (a) memória ferroelétrica e (b) capacitor	50
FIGURA 2.10 – Equipamento marca RADIANT utilizado nas medidas de Histerese Ferroelétrica (<i>P-E</i>), Corrente de Fuga (<i>I-V</i>) e Fadiga por polarização.....	51
FIGURA 3.1 – Difratoograma do eletrodo óxido de LNO depositado sobre platina e tratado em atmosfera de O ₂	54
FIGURA 3.2 – Difratoograma do eletrodo óxido de LSCO depositado sobre platina e tratado em atmosfera de O ₂	54
FIGURA 3.3 – Difratoograma dos filmes de PCT depositados sobre platina e tratados em ar e O ₂	55
FIGURA 3.4 – Difratoograma dos filmes de PCT depositados sobre LSCO/Pt e tratados em ar e O ₂	57
FIGURA 3.5 – Difratoograma dos filmes de PCT depositados sobre LNO/Pt e tratados em ar ou O ₂	59
FIGURA 3.6 – Valores de <i>c/a</i> para os filmes de PCT10, tratados em atmosfera de O ₂	61
FIGURA 3.7 – Valores de <i>c/a</i> para os filmes de PCT10, tratados em atmosfera de ar	61
FIGURA 3.8 – Espectros de Micro-Raman para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de O ₂	65

FIGURA 3.9 – Espectros de Micro-Raman para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de ar.....	65
FIGURA 3.10 – Gráfico dos modos vibracionais para os filmes de PCT10 depositados sobre diferentes eletrodos e tratados em atmosfera de O ₂	67
FIGURA 3.11 – Gráfico dos modos vibracionais para os filmes de PCT10 depositados sobre diferentes eletrodos e tratados em atmosfera de ar	67
FIGURA 3.12 – Gráfico do ponto E(1TO) “ <i>Soft mode</i> ” para os filmes de PCT10 depositados sobre diferentes eletrodos e tratados em atmosfera de O ₂	69
FIGURA 3.13 – Gráfico do ponto E(1TO) “ <i>Soft mode</i> ” para os filmes de PCT10 depositados sobre diferentes eletrodos e tratados em atmosfera de ar.....	69
FIGURA 3.14 – Micrografia para o corte transversal dos filmes finos com a espessura dos filmes depositados: (a) PCT10_Pt_O ₂ , (b) PCT10_Pt_ar, (c) PCT10_LNO_O ₂ , (d) PCT10_LNO_ar, (e) PCT10_LSCO_O ₂ e (f) PCT10_LNO_ar.....	72
FIGURA 3.15 – Micrografia de Força Atômica para os filmes de eletrodos óxidos: (a) LNO/Pt em 2D e 3D, (b) LSCO/Pt em 2D e 3D.	76
FIGURA 3.16 – Micrografia de Força Atômica 2D de (2μm x 2μm) para os filmes de PCT10: (a) PCT10/Pt/O ₂ , (b) PCT10/Pt/ar, (c) PCT10/LNO/O ₂ , (d) PCT10/LNO/ar, (e) PCT10/LSCO/O ₂ e (f) PCT10/LSCO/ar.....	77

FIGURA 4.1 – Constante dielétrica e fator de dissipação em função da frequência aplicada para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt e tratados a 700°C, por 2h em atmosfera de O ₂ e ar	82
FIGURA 4.2 – Constante dielétrica e fator de dissipação em função da frequência aplicada para os filmes de PCT10 depositados sobre LNO/Pt, e tratados a 700°C por 2h, em atmosfera de O ₂ e ar	84
FIGURA 4.3 – Constante dielétrica e fator de dissipação, em função da frequência aplicada, para os filmes de PCT10, depositados sobre LSCO/Pt, e tratados a 700°C por 2h em atmosfera de O ₂ e ar	86
FIGURA 4.4 – Constante dielétrica e perda dielétrica para os filmes tratados em O ₂	87
FIGURA 4.5 – Constante dielétrica e perda dielétrica para os filmes tratados em ar	87
FIGURA 4.6 – Curva C-V característica para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt tratados em O ₂	89
FIGURA 4.7 – Curva C-V característica para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de ar 100K.	91
FIGURA 4.8 – Curva de Histerese para os filmes de PCT10 tratados em atmosfera de O ₂ e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt e (d) sobreposição das curvas	95
FIGURA 4.9 – Curva de Histerese para os filmes de PCT10 tratados em atmosfera de ar e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt e (d) sobreposição das curvas	98

FIGURA 4.10 – Curvas de Histerese ($P-E$) medidas em diferentes voltagens para os filmes depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em ar.....	99
FIGURA 4.11 – Logaritmo da densidade de corrente de fuga $\log(J)$, em função da voltagem aplicada $\log(V)$ para filmes de PCT10, tratados em O_2	101
FIGURA 4.12 – Logaritmo da densidade de corrente de fuga $\log(J)$, em função da voltagem aplicada $\log(V)$ para filmes de PCT10, tratados em ar.....	102
FIGURA 4.13 – Curva de Fadiga por Polarização para filmes de PCT10 tratados em O_2 e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt e (d) sobreposição das curvas.....	105
FIGURA 4.14 – Curvas de Histerese antes e após Fadiga para filmes de PCT10 tratados em O_2 e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt.....	106
FIGURA 4.15 – Curva de Fadiga por Polarização para filmes de PCT10 tratados em ar e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt.....	109
FIGURA 4.16 – Curvas de Histerese antes e após Fadiga para filmes de PCT10 tratados em ar e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt.....	110

RESUMO

PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS ÓXIDOS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO EM FILMES FINOS DO TIPO $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$. Neste trabalho foram sintetizados os compostos $LaNiO_3$ (LNO) e $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ (LSCO) para aplicação como eletrodos óxidos em filmes finos, e o composto $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT10) um material com propriedade ferroelétrica. Esses compostos foram sintetizados utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos. Esse método permite a síntese em meio aquoso, ao ambiente, com a utilização de reagentes facilmente disponíveis. Os filmes finos foram depositados por *spin coating* sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si. A temperatura de tratamento térmico para a cristalização foi de 700°C por 2 h utilizando-se atmosferas de Ar e Oxigênio separadamente. A caracterização estrutural e morfológica dos filmes apresenta uma transição de fase de tetragonal para pseudocúbica de acordo com o eletrodo de base utilizado. Os resultados de medidas elétricas para os filmes de PCT10 cristalizados em ar apresentaram valores de constante dielétrica de 166 para o PCT10 depositado sobre Pt, 189 para o PCT10 depositado sobre LNO e 112 para o PCT10 depositado sobre LSCO e os valores de perda dielétrica são 0,018, 0,023 e 0,189 respectivamente medidos à frequência de 100 kHz. Para os filmes tratados em atmosfera de Oxigênio esses valores são 627 para PCT10 sobre Pt, 503 sobre LNO e 534 sobre LSCO e os valores de perda dielétrica são 0,031, 0,089 e 0,122 respectivamente. Os valores de polarização remanescente (2Pr) para os filmes tratados em Ar foram de 11,38 $\mu C/cm^2$ para PCT10 sobre Pt, 7,69 para PCT10 sobre LNO e 11,35 para PCT10 sobre LSCO e campo coercitivo (E_c) 257,18, 187,11 e 217,18 kV/cm, respectivamente. Para os filmes tratados em O₂ Os valores de polarização remanescente (2Pr) Foram 11,23, 9,90 e 7,56 e os campos coercitivos foram 187,38, 143,90 e 89,00 respectivamente. As medidas de fadiga por polarização apresentaram uma degradação alta para os filmes tratados em ar após 10^8 ciclos e um desempenho muito bom para os filmes tratados em O₂ destacando-se o filme de PCT10 depositado sobre LNO que não apresentou fadiga após 10^8 ciclos de polarização. Esses resultados sugerem a viabilidade dos eletrodos óxidos como eletrodos de base para filmes ferroelétricos.

ABSTRACT

PREPARATION OF CERAMIC OXIDE ELECTRODES FOR APPLICATION IN THIN FILMS OF $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$. In this work the compounds $LaNiO_3$ (LNO) and $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ (LSCO) were synthesized for application as oxide electrodes in thin films and the compound $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT10) was synthesized as a material with a ferroelectric property. These compounds were synthesized by the Polymeric Precursor Method. This method makes the synthesis in aqueous medium possible, in the open air, using easily available reagents. The thin films were deposited for *spin coating* on substrates of Pt/Ti/SiO₂/Si. The thermic treatment temperature for the crystallization was of 700°C for 2 h, using Air and Oxygen atmospheres, separately. The structural and morphological characterization of the films presents a transition from tetragonal phase to pseudocubic in accordance with the base electrode used. Electrical measurements for the PCT10 film crystallized in Air, showed dielectric constant of 166 for PCT10 deposited on Pt, 189 for PCT10 deposited on LNO and 112 for PCT10 deposited on LSCO. And the values of dielectric loss, measured at 100 kHz frequency, were 0,018, 0,023 and 0,189, respectively. For films annealed in Oxygen atmosphere these values were 627 for PCT10 on PT, 503 on LNO and 534 on LSCO. And the values of dielectric loss were 0,031, 0,089 and 0,122, respectively. Values of remaining polarization (2Pr) for films annealed in Air were of 11,38 $\mu C/cm^2$ for PCT10 on Pt, 7,69 for PCT10 on LNO and 11,35 for PCT10 on LSCO and coercive field (E_c) 257,18, 187,11 and 217,18 kV/cm, respectively. The fatigue measurements presented a high degradation for films annealed in Air after 10^8 cycles and a very good performance for films annealed in O₂ with emphasis on film of PCT10 deposited on LNO wich did not show fatigue after 10^8 cycles of polarization. These results suggest the viability of the oxide electrodes for ferroelectric films.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Técnicas de Deposição.....	9
1.2.1 Métodos Físicos de Deposição	10
1.2.1.1 <i>Sputtering</i>	10
1.2.1.2 Deposição por Laser Pulsado (PLD)	11
1.2.2 Métodos Químicos de Deposição	12
1.2.2.1 Decomposição de Organometálicos (MOD)	12
1.2.2.2 Método Sol-Gel.....	14
1.2.2.3 Método de Pechini.....	16
1.2.2.4 Método dos Precursores Poliméricos	19
1.3 Eletrodos cerâmicos.....	22
1.4 Objetivos.....	28
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
2.1. Rota sintética para obtenção da resina de LSCO.....	29
2.1.2. Rota sintética para obtenção da resina de LNO	33
2.1.3. Rota sintética para obtenção da resina de PCT10	34
2.2 Preparação dos filmes finos	37
2.3 Caracterização Estrutural por Difratomia de Raios-X (DRX) e Micro-Raman	40
2.3.1 Microestrutura e Morfologia.....	41
2.4 Caracterização Elétrica	42
2.4.1 Propriedades necessárias para as aplicações em memórias FERAM	45
2.5 Constante dielétrica.....	46
2.5.1 Constante Dielétrica - parte experimental.....	47

2.6 Medidas de capacitância <i>versus</i> voltagem.....	48
2.7 Histerese Ferroelétrica	49
2.7.1 Histerese Ferroelétrica – parte experimental	50
2.8 Medidas de Tensão-Corrente	51
2.9 Resistência à Fadiga.....	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1. Caracterização estrutural por Difratomia de Raios-X (DRX)	53
3.1.1 Estudo de DRX para os eletrodos óxidos depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100)	53
3.1.2 Filmes de PCT10 depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100).....	55
3.1.3 Filmes de PCT10 depositados sobre LSCO/Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100)	56
3.1.4 Filmes de PCT10 depositados sobre LNO/Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100)	58
3.2 Caracterização estrutural por espectroscopia Raman	63
3.3 Caracterização Microestrutural	70
3.3.1 Determinação da espessura dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
3.3.2 Determinação da morfologia superficial dos filmes por Microscopia de Força Atômica (AFM).	73
4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	79
4.1 Medidas de resistividade para os eletrodos óxidos.....	79
4.2 Constante dielétrica e fator de dissipação (Tan δ), para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt	81
4.2.1 Constante dielétrica e fator de dissipação (Tan δ), para os filmes de PCT10 depositados sobre LNO/Pt.....	83
4.2.2 Constante dielétrica e fator de dissipação (Tan δ), para os filmes de PCT10 depositados sobre LSCO/Pt.....	85
4.3 Medidas de capacitância <i>versus</i> voltagem.....	88

4.4 Histerese Ferroelétrica	93
4.4.1 Histerese Ferroelétrica – resultados obtidos para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em atmosfera de O ₂ .	93
4.4.2 Histerese Ferroelétrica – resultados obtidos para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em atmosfera de ar..	96
4.5 Medidas de Tensão-Corrente	100
4.6 Resistência à Fadiga.....	103
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	111
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A descoberta da ferroeletricidade por Valasek em 1921 pode ser considerada um novo marco, tanto do ponto de vista da Física, quanto do ponto de vista da Ciência dos Materiais, tendo sua origem em materiais monocristalinos e, posteriormente, estendendo-se às cerâmicas policristalinas que tiveram seu surgimento a partir da década de 1940.

Um dos primeiros trabalhos registrados na literatura nesta área estimulado pelo desenvolvimento junto a Segunda Guerra Mundial.^[1] foi sobre o Titanato de Bário, BaTiO_3 (BTO), consagrado como um novo tipo de capacitor cerâmico com uma constante dielétrica acima de 1100^[2], muito maior que a do até então utilizado Óxido de Silício (SiO_2), com valores de constante dielétrica da ordem de 4. Os materiais com fórmula geral ABO_3 , são óxidos mistos com estrutura do tipo perovisquita, em que B é um cátion metálico conhecido como formador de rede, e A é um cátion diferente do primeiro chamado de modificador de rede e, normalmente, pertence às famílias 1A e 2A da tabela periódica, o que não impede que o cátion B seja de outras famílias de elementos da tabela periódica.

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 ilustra um esquema de uma estrutura do tipo perovisquita.

A partir das descobertas com o BTO, outros compostos surgiram como fonte de estudos para a obtenção de novos materiais ferroelétricos, entre os quais destacam-se, o Titanato de Chumbo PbTiO_3 (PT), o Titanato Zirconato de Chumbo $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), o Niobato de Lítio, LiNbO_3 (LN), o Titanato de Chumbo e Cálcio $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ (PCT), entre outros. Dentre eles, os materiais à base de chumbo e titânio têm sido largamente estudados por possuírem altos valores de constante dielétrica, e são apontados como uma das melhores opções para utilização em dispositivos de memória.

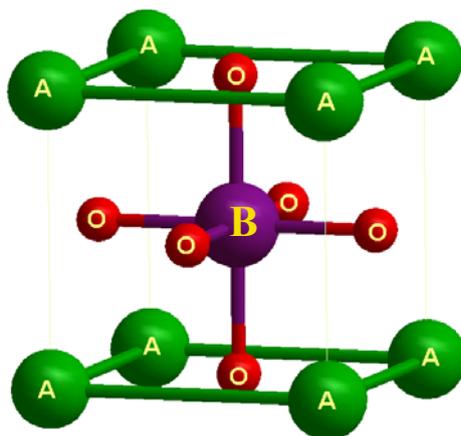


FIGURA 1.1 – Posições dos íons em uma estrutura ABO_3 do tipo perovisquita

Com efeito, a descoberta da ferroeletricidade e da piezoeletricidade em materiais cerâmicos na década de 1940, alavancou estudos nas décadas subseqüentes, que observaram o aparecimento de filmes finos ferroelétricos com aplicação na tecnologia de equipamentos eletrônicos, principalmente, no que diz respeito aos computadores.

A grande vantagem da utilização desses materiais na forma de filmes finos para fabricação de memórias para computadores está concentrada, principalmente, na possibilidade da miniaturização de componentes eletrônicos utilizados na fabricação destes equipamentos. Desta forma, existe um aumento na capacidade de processamento de dados por processadores eletrônicos e o grande aumento na capacidade de armazenamento de dados por dispositivos de memória, com baixa tensão de operação, alta velocidade e possibilidade de fabricação de estruturas em nível microscópico. Deve-se ressaltar também que, neste caso, os filmes são processados normalmente em temperaturas mais baixas do que as cerâmicas. Geralmente, numa aplicação convencional de memória DRAM (“Dynamic Random Access Memory”), um capacitor de SiO_2 é colocado em série com cada transistor (configuração 1T-1C). No entanto, o aumento na capacidade de armazenamento de dados nestes dispositivos parte para um ponto de estagnação. Deste modo, as tecnologias de fabricação em uso hoje não são

capazes de promover uma melhoria significativa nestes dispositivos. Isso se dá pelo fato de cada unidade de memória está associada a um capacitor tornando-se muito grande para os padrões atuais. Por conta disso, novos materiais foram pesquisados com vistas à sua substituição. Um filme de material ferroelétrico, devido à sua constante dielétrica maior, ocupa uma área muito menor, permitindo a fabricação de memórias com mais capacidade num dado substrato de silício ou outro substrato monocristalino como Titanato de Estrôncio (STO) ou Aluminato de Lantânio (LAO).

Com o desenvolvimento das memórias ferroelétricas de acesso randômico (FERAM - "Ferroelectric Random Access Memory") torna-se possível a fabricação de dispositivos de memória com alta capacidade de armazenamento de dados e não-voláteis, ou seja, que não se perde com o desligamento do aparelho na falta de energia elétrica ^[4,5], permitindo assim sua aplicação como memórias não-voláteis em computadores. Isso se dá pelo fato desses materiais apresentarem ferroeletricidade, propriedade que consiste na polarização da estrutura devido à aplicação de um campo elétrico externo, sem que ocorra a despolarização com a retirada do campo, permanecendo uma polarização remanescente que, por sua vez, é mensurável e consiste em dois estados de polarização que podem ser atribuídos a 0 e 1 de forma binária, como pode ser visualizado na Figura 1.2 para o BTO^[3].

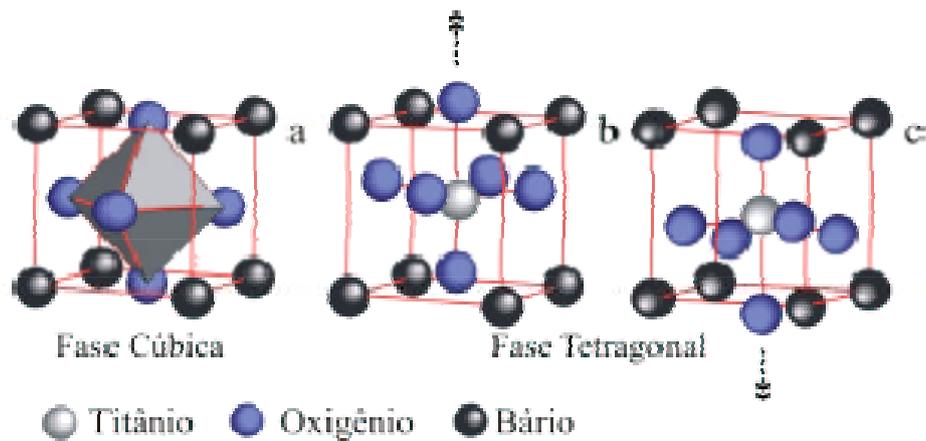


FIGURA 1.2 - Estrutura cristalina da perovisquita ferroelétrica $BaTiO_3$; a é a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura, b e c fase ferroelétrica a temperatura ambiente

Dois tipos de arquitetura para células de memórias ferroelétricas podem ser usados para as operações de gravação e leitura. Na leitura estes tipos de *design* de células utilizam esquemas diferentes de referência para detecção de um pulso ferroelétrico e diferenciação dos estados "1" e "0". Para ambos os tipos de células a detecção da presença ou ausência de um pulso de carga ferroelétrica é feita por comparação da corrente de carga de um capacitor de dados (bits) ferroelétrico de armazenamento, com a carga de um capacitor de referência. O capacitor de referência também utiliza um material ferroelétrico como elemento dielétrico, mas a polarização do capacitor de referência é sempre mantida na direção da aplicação do campo elétrico durante a operação de leitura.

As memórias ferroelétricas disponíveis comercialmente são formadas de células que incluem dois capacitores que se auto-referenciam. Cada capacitor na célula tem um transistor associado que controla a direção de corrente do capacitor. Este tipo de dispositivo é chamado de célula ferroelétrica 2T2C (Figura 1.3(a)). Nesta célula os capacitores estão sempre com direções de polarização opostas, portanto, um capacitor produzirá um sinal de "ligado" (capacitor de armazenamento), enquanto o outro capacitor produzirá um sinal de "desligado" (capacitor de referência). Desse modo, o estado "1" é lido se o sinal de "ligado" é detectado na bit-line, e "0" se o sinal lido é detectado pela linha bit complementar. A regra dos capacitores dentro da célula, com respeito à função de referência ou gravação, depende do estado da informação gravada.^[6] O grande problema da célula tipo 2T2C é ocupar uma grande área, e por isso só foi usada em memórias FRAM com densidade de até 256Kbit.

Com o desenvolvimento da célula de memória tipo 1T1C (Figura 1.3 (b)), uma redução de 40% no tamanho da célula é obtido eliminando-se o capacitor complementar de referência sendo necessários, a partir de então, somente um capacitor e um transistor para formar a célula de memória.

A Figura 1.3 (c) é um modelo ilustrativo de uma célula tipo 1T1C. Nesse modelo observa-se o substrato de silício recoberto pelo dielétrico SiO₂. Acima do dielétrico tem-se o eletrodo inferior (normalmente Pt) e, em seguida, o material ferroelétrico. Para formar o capacitor deposita-se o eletrodo superior (normalmente, Au ou Pt), e toda essa estrutura é encapsulada por um material dielétrico, e a interconexão com o transistor é feita normalmente por alumínio.

A idéia básica desta célula de memória é relativamente simples: os “bits” da informação digital são armazenados na forma de carga sobre o capacitor de placas paralelas, o transistor da DRAM atua como um interruptor que conecta o capacitor aos outros circuitos externos durante as operações de ler e escrever e depois é desconectado. As memórias FRAM de 1 e 4Mbit encontradas comercialmente são fabricadas com arquitetura 1T1C.

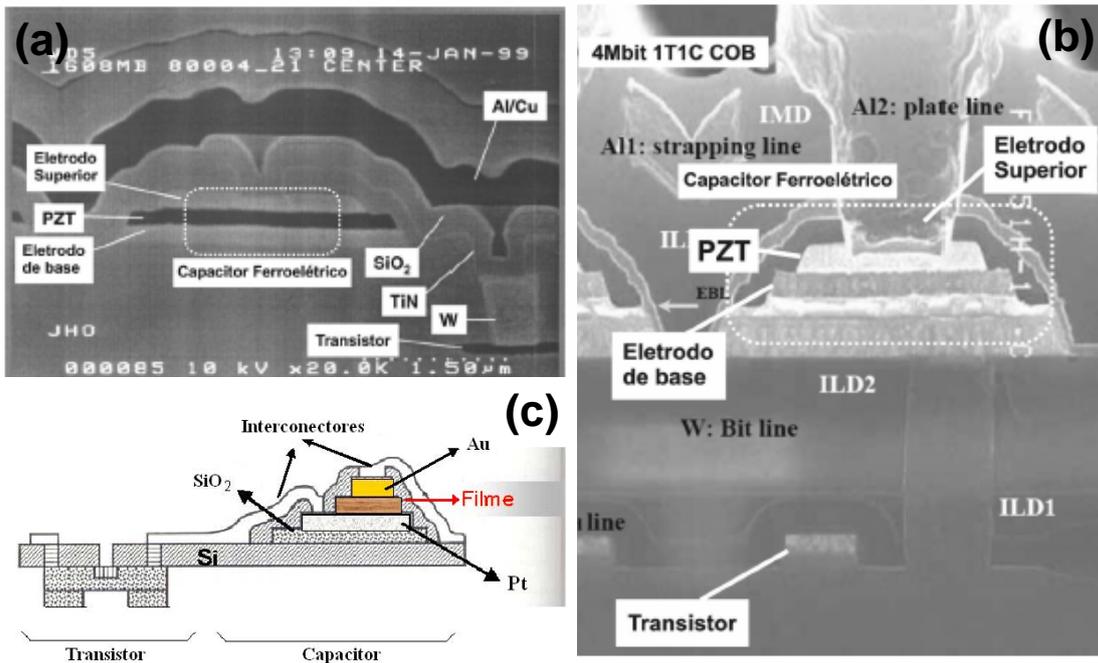


FIGURA 1.3 – (a) Arquitetura de uma célula de memória integrada tipo 2T2C (Fujitsu[®]), (b) Célula tipo 1T1C (Samsung) e (c) modelo da arquitetura típica de uma célula de memória ferroelétrica tipo 1T1C [7]

1.2 Técnicas de Deposição

As técnicas de deposição para obtenção de filmes finos podem ser classificadas em dois diferentes grupos: o primeiro são os métodos físicos de deposição e o segundo os métodos químicos de deposição.

Para que um método de deposição seja considerado eficiente ele deve apresentar alguns pré-requisitos importantes que são fundamentais para um bom desempenho do dispositivo eletrônico em um circuito integrado, são eles:

- 1) Deve apresentar uma alta taxa de deposição;
- 2) Deve recobrir grandes áreas com composição química e espessura uniforme,
- 3) Deve produzir filmes livres da presença de macro-partículas e
- 4) Deve produzir filmes estequiométricos.

1.2.1 Métodos Físicos de Deposição

Entre os vários métodos físicos de deposição de filmes finos pode-se destacar dois métodos bastante utilizados em pesquisas nessa área: o Sputtering e a Deposição por Laser Pulsado (PLD). O objetivo destes processos de deposição é controlar a transferência dos átomos de uma fonte de origem para o substrato, onde a formação do filme e o crescimento procedem atomisticamente.

1.2.1.1 Sputtering

Na técnica de deposição por Sputtering, 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 em comparação aos demais métodos. Este método também é bastante eficiente na fabricação de filmes epitaxiais, mesmo em substratos que não apresentam compatibilidade estrutural com o filme a ser depositado.

No trabalho reportado por Wakiya et al. ^[8], filmes finos de LaNiO_3 foram depositados à temperatura de 300°C , com alto grau de orientação e já cristalinos nesta temperatura, o que demonstra a grande eficiência desse método de deposição.

Portanto, este método pode ser considerado eficaz na deposição de filmes finos. No entanto, existem algumas desvantagens no uso desse equipamento, entre elas vale destacar o elevado custo do equipamento, a baixa taxa de deposição do método e o controle da estequiometria que é bastante complicado para a deposição de um filme com a proporção desejada.

1.2.1.2 Deposição por Laser Pulsado (PLD)

Na Deposição por Laser Pulsado (PLD) (“Pulsed Laser Deposition”), um alvo é bombardeado com um feixe de laser pulsado de alta energia, proporcionando a formação de um plasma, que se deposita no em um substrato devidamente posicionado dentro da câmara de vácuo. Este bombardeamento realizado pulveriza a superfície do alvo e faz com que os íons migrem e se depositem na forma de um filme.

A PLD é melhor que a técnica de Sputtering no que diz respeito ao controle estequiométrico do filme formado, principalmente em filmes de óxidos complexos ^[9]. 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.

Meiya Li et al. estudaram a influência da temperatura de tratamento do LSCO depositado sobre diferentes substratos monocristalinos (MgO, SrTiO₃ e LaAlO₃), e observaram, além de uma boa eptaxia para os filmes de LSCO, uma variação no coeficiente de expansão para o LSCO, de acordo com o substrato utilizado.^[10]

1.2.2 Métodos Químicos de Deposição

1.2.2.1 Decomposição de Organometálicos (MOD)

MOD é acrônimo de *Metallo-Organic Decomposition*, método utilizado para síntese materiais metalorgânicos. São considerados como sendo metalorgânicos, compostos nos quais o íon metálico está ligado a um radical orgânico por meio de um heteroátomo.

A técnica pode ser aplicada à preparação destes tipos de materiais, tanto na forma de sólido policristalino, quanto depositado na forma de filmes. O termo foi originalmente criado por Kuo, em 1974, em um artigo no qual foi proposta a técnica como uma alternativa a ser explorada pela indústria eletrônica ^[11].

As principais etapas da preparação de filmes finos pela *MOD* podem ser resumidas como: i) escolha dos precursores; ii) escolha do solvente ou mistura de solventes; iii) preparação da solução para deposição, na qual os cátions metálicos devem estar na razão estequiométrica desejada; iv) deposição; v) evaporação do solvente, vi) pirólise e vii) cristalização. A espessura do filme pode ser controlada repetindo-se as etapas de deposição e pirólise.

O uso dos precursores em solução implica que as distâncias de interdifusão necessárias para se atingir o equilíbrio são curtas, e pode-se chegar às fases de equilíbrio mais rapidamente, se comparado a outras técnicas. Tal situação implica em menor gasto de energia para a produção dos filmes. Além disso, permite a preparação de filmes com composição bastante homogênea e dopagem em nível de parte por milhão.

Utilizando o método MOD, Kyoung-Tae Kim et al. prepararam filmes de LSCO, com excelentes propriedades morfológicas e microestruturais. Filmes de SrTiO₃, também, foram obtidos por essa técnica e depositados sobre substrato de Silício, resultando na formação de STO policristalino. No entanto, quando o material foi depositado sobre substrato de SrTiO₃ monocristalino, o filme apresentou um crescimento epitaxial, demonstrando a eficiência do Método de Decomposição de Organometálicos (MOD).^[12]

1.2.2.2 Método Sol-Gel

O processo Sol-Gel consiste em uma metodologia de preparação de materiais, partindo-se originalmente de precursores moleculares, na qual uma rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização inorgânica. Estas reações ocorrem em solução, e o termo Sol-Gel é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida.

A química do processo Sol-Gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares. Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, M(OR)_n (R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc). A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo metálico seja suscetível a ataques nucleofílicos. A

etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela reação deste com água, gerando um grupo hidróxilo (M-OH). Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A segunda etapa do processo Sol-Gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-, que irá resultar, após várias etapas de condensação, em uma rede (MO)_n. Dentre os óxidos mais estudados pelo processo Sol-Gel destaca-se o SiO₂, TiO₂, SnO₂, V₂O₅, WO₃, entre outros.

O processo Sol-Gel proporciona vantagens sobre outros métodos não somente pela mistura homogênea obtida em escala atômica, mas também pela formação de fibras e filmes de grande importância tecnológica.

Kakihana, define essencialmente três tipos diferentes de métodos Sol-Gel ^[13]. O primeiro tipo, chamado de Sol-Gel Coloidal, consiste em dispersar partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100 nm em um meio líquido para formar a solução, que posteriormente gera um gel por intermédio das interações eletrostáticas entre as partículas dispersas. Este gel então passa por um tratamento térmico levando ao material desejado.

Um segundo tipo é o Gel Polimérico Inorgânico derivado de compostos organometálicos. Este envolve a dissolução de compostos organometálicos em um solvente apropriado, processo seguido de uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua.

O terceiro método Sol-Gel envolve a formação de um gel polimérico orgânico, com íons metálicos em sua estrutura, levando à formação do óxido multicomponente após a pirólise deste gel. Esse processo também é conhecido como Método dos Precursores Poliméricos.

1.2.2.3 Método de Pechini

Na busca de novas rotas sintéticas, Pechini^[14] propôs em sua patente uma nova rota para a preparação de titanatos e niobatos, misturados em qualquer combinação ou proporção com chumbo ou outros metais alcalinos terrosos, por meio de uma resina orgânica intermediária. O material resultante dessa síntese é então calcinado para a eliminação da parte orgânica, resultando no óxido dos elementos desejados.

De uma forma mais detalhada, o método desenvolvido por Pechini, consiste na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação entre um poliálcool, geralmente, Etileno Glicol, com um ácido carboxílico, muito comumente, o Ácido Cítrico. A Figura 1.4 demonstra um esquema do método patenteado por Pechini (utilizando modelos moleculares).

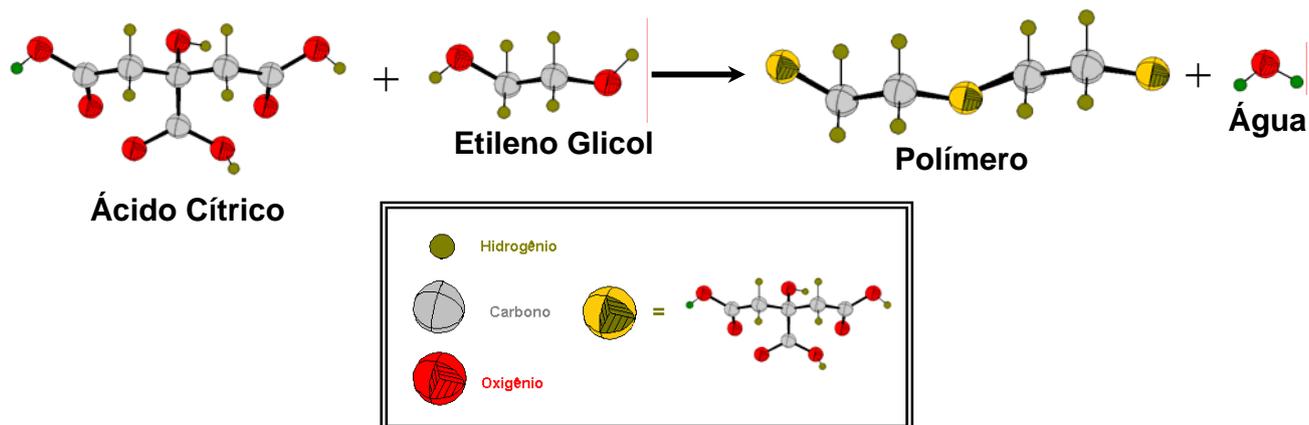


FIGURA 1.4 - Reação de esterificação entre o ácido cítrico e Etileno Glicol em um dos sítios carboxílicos do Ácido Cítrico

Desde a década de 1970 algumas modificações vêm sendo incorporadas ao método proposto por Pechini, como a variação na proporção dos materiais orgânicos utilizados na síntese (Ácido Cítrico : Etileno Glicol), na relação entre os orgânicos e os cátions envolvidos na síntese^[15], e no pH inicial da solução^[16]. O termo Precursor Poliméricos advém da síntese de um polímero orgânico e a subsequente solubilização de sais solúveis no polímero. As reações de condensação entre o AC e EG podem ocorrer em qualquer um dos sítios do ácido carboxílico, e as posteriores reações, com o aumento da cadeia, são totalmente imprevisíveis.

Uma das principais dificuldades encontradas no método proposto por Pechini é a solubilidade dos sais na matriz polimérica.^[17] Assim, uma das primeiras variações ao método proposto por Pechini advém da adição de água

à resina polimérica, modificando assim sua viscosidade e possibilitando uma maior solubilidade dos sais na resina.

Kakihana et al. ^[15] estudaram a formação de citratos independentes, como Citrato de Titânio e Citrato de Bário em meio aquoso, e a posterior mistura dos citratos, chegando a um Titanato de Bário com excelentes características estruturais. Contudo, a transição Sol-Gel só ocorre com a eliminação de água, onde nessas condições se torna mais fácil à segregação ou precipitação durante essa transição.

A maioria das variações ao método ocorreu para adaptá-lo a novas condições, ou ao uso de novas fontes de cátions, como o uso de alcóxidos, ou variando-se as relações estequiométricas entre os diversos reagentes envolvidos. Os estudos realizados por CHO et al. ^[18], quanto à influência da composição da resina nas propriedades finais dos pós-cerâmicos, estabeleceram as condições quanto à formação e calcinação do polímero.

Uma das principais condições para a obtenção de soluções pelo processamento tipo Pechini são soluções estáveis e transparentes, e com relações altamente controladas. Após a calcinação é desejado que o material esteja macio e de fácil desaglomeração. Mesmo assim, a formação de pós com essas características não garantem a obtenção de um material cerâmico superior, monofásico e desaglomerado, embora estas sejam condições essenciais para a obtenção das propriedades finais desejadas. ^[19]

1.2.2.4 Método dos Precursores Poliméricos

O Método dos Precursores Poliméricos nada mais é que um aperfeiçoamento do método proposto por Pechini. A grande diferença está no controle mais rigoroso das etapas de síntese dos compostos de interesse.

O método é baseado na formação de compostos organometálicos, uma reação envolvendo cátions metálicos (dissolvidos normalmente como sais em uma solução aquosa), com um ácido carboxílico, normalmente o Ácido Cítrico. Após a síntese da solução de citrato (um complexo organometálico) é acrescentado ao sistema um poliálcool, normalmente o Etileno Glicol, para promover a polimerização entre o citrato do(s) íon(s) metálico(s) e o Etileno Glicol adicionado. Fator importante de se destacar 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. A Figura 1.5 apresenta um esquema ilustrativo para a formação, polimerização e posterior calcinação do Titanato de Chumbo.^[20]

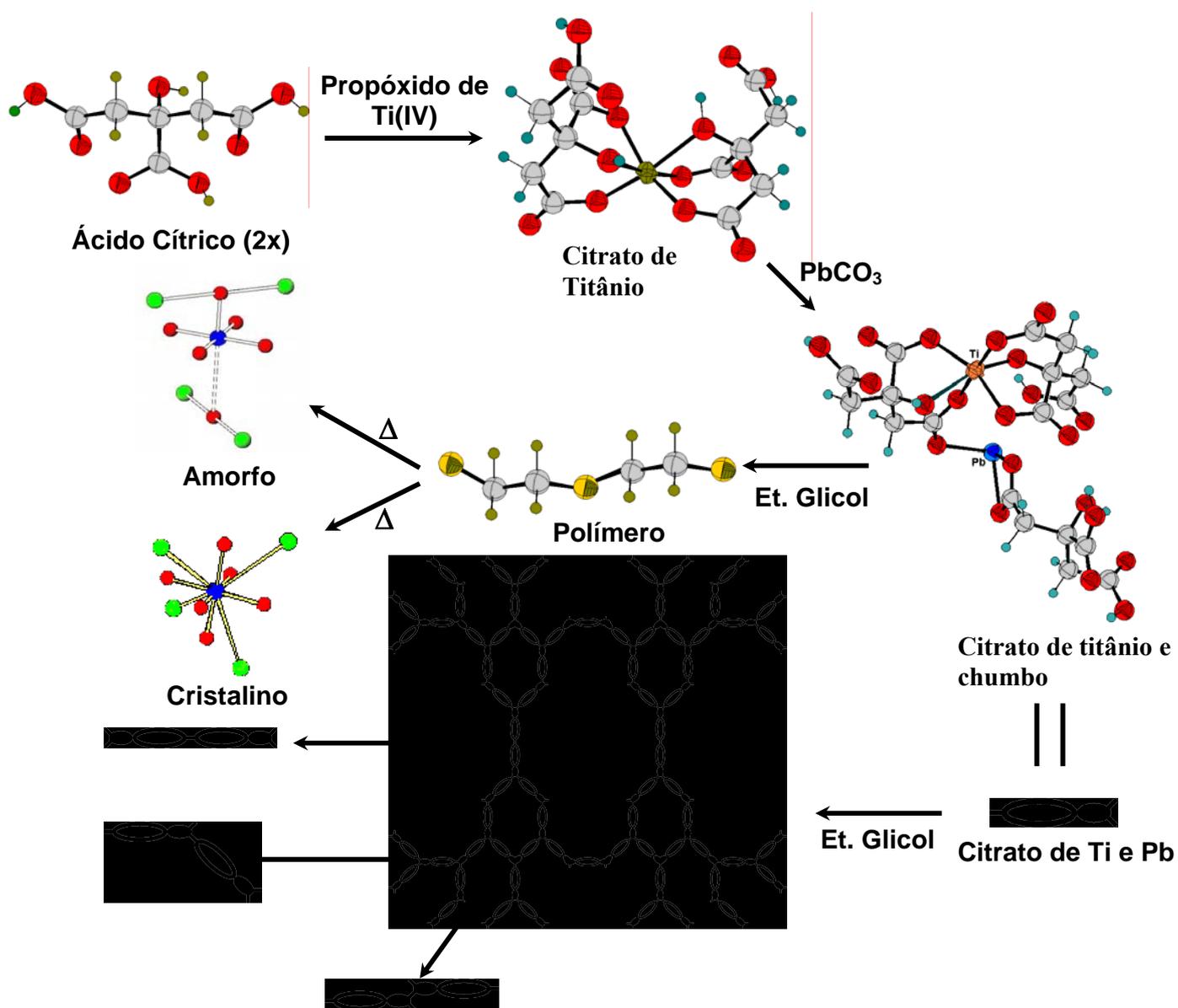


FIGURA 1.5 – Modelo teórico da rota sintética para obtenção de compostos do tipo ABO_3 (PCT) pelo Método dos Precursores Poliméricos

Esta rota sintética vem sendo utilizada 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 BiFeO_3 ^[21], $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ^[22], LiNbO_3 ^[23], PbLaTiO_3 ^[24], PbCaTiO_3 ^[25-28] entre outros.

Simões et al. ^[29] produziram filmes ferroelétricos de BLT depositados sobre eletrodos de LSCO/Si(100)/SiO₂ sintetizados utilizando o Método dos Precursores Poliméricos obtendo um material monofásico, com boas propriedades ferroelétricas. D.S.L. Pontes et al. ^[27] realizaram um trabalho detalhado das propriedades microestruturais, dielétricas e ferroelétricas do PCT depositado sobre eletrodo de platina, estudo esse utilizado como referência para comparação com filme de PCT depositados sobre eletrodos óxidos que são propostos nesse trabalho.

1.3 Eletrodos cerâmicos

Com o avanço das técnicas para obtenção de filmes nanoestruturados o desenvolvimento de filmes finos de óxidos condutores vem sendo alvo de inúmeras pesquisas, devido à possibilidade da construção de sistemas de memória, que não apresentem fadiga. Estes eletrodos são exigidos para integrar filmes finos, em dispositivos comerciais, pois não apresentam deficiência de oxigênio que é uma das principais causas de fadiga em filmes ferroelétricos. Além disso, a adesão entre estes eletrodos e o substrato é aprimorada, pois a diferença de parâmetro de rede e do coeficiente de expansão térmica é pequena, o que pode conduzir a um filme com baixa quantidade de imperfeições estruturais.

Entre os óxidos condutores é possível citar alguns, que se destacam na literatura como candidatos à aplicação para sistemas de capacitores: IrO_2 [29], RuO_2 [30], SrRuO_3 [31-33], BaPbO_3 [34,35], $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [36], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [37,38], LaNiO_3 [39-41] e $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [42] $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ [43-45].

Considerando alguns dos casos citados, o Óxido de Irídio e o Óxido de Rutênio, por exemplo, têm as desvantagens de não terem a estrutura desejada, tipo perovisquita, e possuem elevado valor comercial devido à escassez dos mesmos, o que dificulta a possibilidade de aplicação tecnológica. Já o SrRuO_3 possui estrutura interessante, porém o rutênio na sua estrutura eleva

significativamente o preço do dispositivo. Além disso, Wakiya et al. [28] 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 , o que deteriora as propriedades do capacitor.

O sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tem uma estrutura com parâmetros compatíveis a estruturas do tipo perovisquita, o que possibilita o crescimento de filmes dielétricos orientados sobre este eletrodo; outra vantagem deste eletrodo é o fato dele ser supercondutor em baixa temperatura, o que viabiliza a fabricação de dispositivos diferenciados. Por outro lado, este material é de difícil obtenção, sendo isso uma grande desvantagem, pois esse fator em muito inibiria os processos de sua fabricação.

O Niquelato de Lantânio (LaNiO_3) é um sistema interessante devido às suas propriedades estruturais, pois possui características de uma célula tipo perovisquita, além de ter uma baixa resistividade elétrica a temperatura ambiente e ser inerte frente aos substratos e dielétricos mais utilizados. [67] 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 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. [36] fizeram um

estudo comparativo entre LaNiO_3 e outros eletrodos óxidos para filmes de Titanato de Estrôncio e obtiveram ótimos resultados para esse eletrodo. Estudo semelhante foi realizado por Guerrero et al. ^[46], comparando o LaNiO_3 com o SrRuO_3 para o sistema PZT. Neste caso, os melhores resultados também foram obtidos com o Niquelato de Lantânio (LNO) que levou à formação de um sistema com maior constante dielétrica e também a uma maior polarização remanescente. Este efeito ocorreu em função de variações estruturais no dielétrico causadas pelos diferentes eletrodos. Também Chae et al. ^[47] fizeram um estudo comparativo entre o eletrodo de LaNiO_3 com o 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, demonstrando-se claramente a superioridade do eletrodo cerâmico.

A facilidade de síntese do Niquelato de Lantânio e as boas propriedades resistivas a baixas temperaturas fizeram do LNO um dos eletrodos mais estudados na literatura. Porém, com o aperfeiçoamento das técnicas de síntese e deposição, outros eletrodos apareceram como bons candidatos à aplicação para sistemas de capacitores.

Eletrodos de cobaltatos com configuração tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ pertencem ao grupo das perovisquitas com estrutura tipo ABO_3 , com uma terra rara

trivalente na posição A (La), e um íon metálico trivalente na posição B (Co). Neste caso, a estrutura perovisquita do LaCoO_3 consiste do octaedro CoO_6 e os íons La^{3+} que estão inseridos entre o CoO_6 octaedral. Os íons trivalentes de La^{3+} no LaCoO_3 são substituídos pelos íons alcalinos terrosos Sr^{2+} para formar o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ referenciados nesse trabalho com a sigla LSCO [48] Diferentes concentrações de íons La em relação a íons Sr são sintetizadas, principalmente, por métodos físicos e estudados quanto às suas propriedades condutoras na literatura científica. [49]

Estudos da década passada já mostraram a utilização do LSCO como eletrodo de base para filmes ferroelétricos. Em 1993 Jeffrey T. Cheung et al. [50] produziram filmes epitaxiais de LSCO com baixa rugosidade superficial aplicados utilizando a técnica de Deposição por Laser Pulsado sobre substratos de SrTiO_3 (100) e MgO (100). Chun-Shu Hou et al., depositaram filmes de LSCO sobre substrato de $\text{Si}(100)$, utilizando a técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD) e conseguiram excelente testurização do material no sentido do substrato, o que possibilitou a deposição com satisfatória orientação de filmes ferroelétricos de PbSrTiO_3 [51]. Meiya Li et al. mostraram que o LSCO tem excelente crescimento epitaxial para diferentes substratos monocristalinos como o SrTiO_3 , MgO e LaAlO_3 , com a temperatura variando entre $500\text{-}850^\circ\text{C}$ e com fraturas na epitaxia para filmes tratados acima de 800°C [52].

Mais recentemente, Wu et al., estudaram a influência da atmosfera de oxigênio em filmes de LSCO obtidos por Deposição por Laser Pulsado e depositados sobre LaAlO_3 , constatando que os filmes de LSCO têm uma dependência da resistividade em função da pressão de oxigênio aplicada, dado que quanto maior a pressão menor o valor de resistividade. Esse resultado permite concluir que a resistividade do LSCO está diretamente ligada à fração (δ) de oxigênio do material. [27,53]

Paralelamente aos estudos realizados com métodos físicos de deposição, pode-se destacar (em menor quantidade), estudos para a obtenção do LSCO por métodos químicos. Mantese et al. utilizaram a técnica de decomposição de organometálicos “*metalorganic decomposition (MOD)*” para síntese do LSCO e sua deposição sobre substrato de SrTiO_3 . Neste trabalho esses filmes foram tratados em atmosfera de oxigênio a 800°C e apresentaram uma resistividade a 25°C de $1,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ e os pós prensados e sinterizados mostraram resistividade em “bulk” de $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Para substratos de safira e Si(100) tratados a 800°C foi observada a reação entre o filme de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ com os substratos, que levou a fases deletérias como La_2O_3 e $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$, o que não é desejável para o sistema^[44].

Um outro trabalho interessante foi apresentado por Wang. et al., propondo uma rota química denominada de Deposição Química de Líquidos Organometálicos “*Metallorganic Chemical Liquid Deposition (MOCLD)*”.

Nesse trabalho a proposta é a dissolução de acetatos dos íons desejados em meio de ácido acético diluído. Nele a solução é depositada sobre substrato de Si(100) e os filmes são tratados entre 600–750°C, apresentando totalmente a fase perovisquita com resistividade de $10^{-2} \Omega\text{cm}$. Desse modo, esses eletrodos mostraram-se extremamente promissores para a deposição de filmes ferroelétricos como foi o caso do PZT com boas características para curva de histerese com polarização $Pr = 19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo elétrico $Ec = 69 \text{ kV}/\text{cm}$.^[54]

Em trabalho semelhante Kyoung-Tae Kim et al.^[55], propuseram a síntese do LSCO pelo Método de Decomposição de Organometálicos (MOD) e apesar da diferença na nomenclatura o procedimento de síntese é idêntico ao do proposto por Wang no trabalho mencionado anteriormente. Porém, vale ressaltar que nesse caso foi estudada a morfologia por AFM, de filmes tratados a diferentes temperaturas de 600 a 750°C. Com exceção dos filmes tratados a 750°C, os demais filmes tratados em 600, 650 e 700°C, apresentaram boa uniformidade microestrutural e baixa rugosidade. O trabalho analisa também a resistência à fadiga de filmes de PZT depositados sobre os eletrodos de LSCO/Si e os resultados mostraram que os capacitores de Pt/PZT/LSCO apresentam boa resistência à fadiga após 5×10^9 ciclos de polarização, caracterizando assim o material como bom eletrodo para controle de fadiga em materiais ferroelétricos à base de chumbo.

1.4 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de filmes finos de eletrodos óxidos com composição $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) monocristalinos, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si(100) com baixa resistividade, utilizando-se o processo químico de preparação Método dos Precursores Poliméricos.

Na mesma direção, sintetizou-se o eletrodo óxido o LaNiO_3 (LNO) ^[60], um eletrodo com composição mais simples que serviu como referência comparativa com o eletrodo de LSCO. O LNO foi escolhido por apresentar uma formulação simples, além de ser facilmente produzido pelo Método dos Precursores Poliméricos e já ter suas propriedades bastante conhecidas na literatura.

Uma vez estudadas as propriedades dos eletrodos, o objetivo seguinte foi de sintetizar o composto ferroelétrico $\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$ (PCT10), por meio do mesmo método escolhido para a síntese dos eletrodos, a fim de determinar as propriedades estruturais, microestruturais e elétricas desse material quando depositado e sinterizado sobre os diferentes eletrodos óxidos de LNO e LSCO, além da platina metálica Pt(111).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nessa etapa do trabalho será apresentada a síntese utilizada para a preparação dos filmes finos, assim como reagentes e equipamentos utilizados na síntese e deposição.

2.1. Rota sintética para obtenção da resina de LSCO

Como já foi citado no capítulo 1, os materiais precursores para realização desse trabalho foram sintetizados utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos. Por meio deste método realizou-se a síntese do LSCO utilizando-se como reagentes o Carbonato de Cobalto, o Carbonato de Estrôncio e o Acetato de Lantânio. Na Tabela 2.1 estão listadas as propriedades dos reagentes como a pureza e procedência dos reagentes.

TABELA - 2.1 – Reagentes utilizados nas sínteses

Reagentes	Procedência	Pureza
Carbonato de Cobalto (CoCO_3)	Aldrich	99%
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Merck	99,5%
Carbonato de Estrôncio (SrCO_3)	Aldrich	99,9%
Acetato de Lantânio ($\text{La}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Aldrich	99%
Ácido Nítrico (HNO_3)	Merck	65%, $d=1,40$
Etileno Glicol	Merck	
Acetato de Níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)	Aldrich	99%
Isopropóxido de Titânio (IV)	Aldrich	99%
Acetato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Merck	99%
Carbonato de Cálcio (CaCO_3)	Aldrich	99,5%

A resina de LSCO foi preparada dissolvendo-se, inicialmente, Ácido Cítrico (AC) em água destilada a 60 °C. Após isso, colocou-se Carbonato de Cobalto (CoCO_3) sob agitação, e em poucos minutos obteve-se o Citrato de Cobalto “solução vermelha”. É importante ressaltar que nessa etapa, a relação usada entre o metal “Cobalto” e o Ácido Cítrico (AC) foi de 4:1, ou seja, quatro mols de AC para um mol de Co.

Após esta etapa inicial, acrescentou-se à solução o Carbonato de Estrôncio (SrCO_3) na estequiometria de 0,5 mol de Sr para 1,0 mol de Co. Essa etapa da reação foi feita sob aquecimento de 60°C e agitação, que também ocorreu rapidamente, resultando em uma solução homogênea e transparente de Citrato de Sr e Co.

Em seguida, foi colocado o Carbonato de Lantânio ($\text{La}_2(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que seguiu a mesma estequiometria anterior de 0,5 mol de La para 1,0 mol de Co chegando ao produto desejado de $(\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,0})$. Nessa etapa, após a adição do Lantânio, fez-se necessária a adição de algumas gotas de Ácido Nítrico (HNO_3) para a total dissolução do Carbonato de Lantânio. O produto final foi uma solução transparente de coloração vermelho intenso.

Na última etapa do processo de síntese, acrescentou-se à solução de Citrato de LSCO o Etileno Glicol (EG) na proporção de (60:40), em relação à quantidade de AC utilizada, ou seja, para cada 60% de AC utilizou-se 40% de EG em mol. Este procedimento foi utilizado, pois o Etileno Glicol ajuda no controle da viscosidade da resina que foi mantida próxima a 12,0 cP, e funciona como agente polimerizante do citrato.

Cumprir destacar, por último, que os citratos foram preparados nas proporções de 0,1; 0,2 e 0,3 mols L^{-1} e a solução 0,3 mol L^{-1} mostrou-se a mais adequada para os testes em filmes.

O fluxograma apresentado na Figura 2.1. abaixo resume todas as informações apresentadas anteriormente da preparação da resina de LSCO.

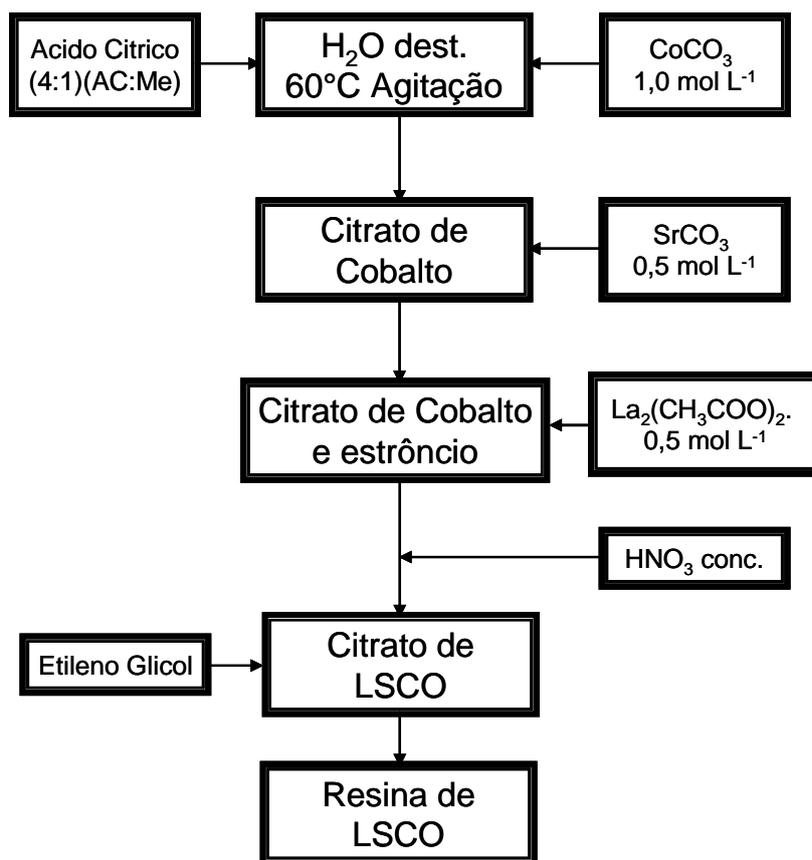


FIGURA 2.1 – Fluxograma de preparação da resina de LSCO

2.1.2. Rota sintética para obtenção da resina de LNO

O Niquelato de Lantânio (LNO) foi sintetizado utilizando-se a mesma rota sintética do LSCO, pelo Método dos Precursores Poliméricos.

A resina de LNO foi preparada dissolvendo-se Ácido Cítrico (AC) em água destilada a 60 °C na proporção de 3:1 de Ácido Cítrico para metal. Em seguida, colocou-se o Acetato de Níquel sob agitação e a dissolução do mesmo deu-se quase que instantaneamente e em poucos minutos foi obtido o Citrato de Cobalto “solução verde intensa”. Após essa etapa acrescentou-se o Acetato de Lantânio na proporção de 1:1, relação entre os íons La e Ni. Na etapa final do processo, acrescentou-se o Etileno Glicol numa relação de 60 : 40 entre Ácido Cítrico e Etileno Glicol. Não se fez necessária a adição de Ácido Nítrico para a estabilização da resina, pois a mesma apresentou alta estabilidade a pH ácido $\approx 1,0$. A concentração da resina foi fixada em $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ acompanhando a concentração da resina de LSCO e a viscosidade foi mantida próxima a 12,0 cP.

O fluxograma na Figura 2.2 especifica de forma mais detalhada a síntese do LNO.

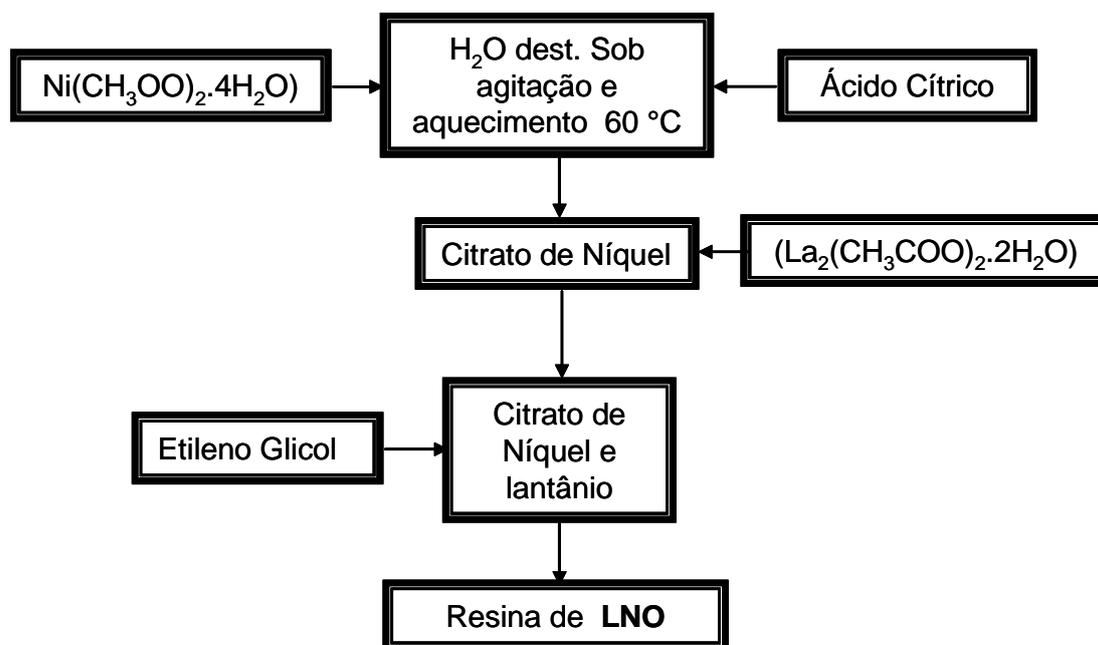


FIGURA 2.2 – Fluxograma de preparação da resina de LNO

2.1.3. Rota sintética para obtenção da resina de PCT10

Ainda seguindo a metodologia para síntese das resinas anteriores de LSCO e LNO, utilizou-se o Método dos Precursores Poliméricos para a síntese do $\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$ (PCT10).

Em uma primeira etapa, foi obtido o Citrato de Titânio pela dissolução do Isopropóxido de Titânio em uma solução aquosa de Ácido Cítrico na relação de 3:1 Ácido Cítrico e metal, formando o Citrato de Titânio desejado. Vale ressaltar que essa é a etapa mais lenta do processo, pois pode demorar algumas horas até a dissolução total do Isopropóxido de Titânio, onde a solução de Citrato de Titânio deve apresentar uma total transparência.

Depois da preparação do Citrato de Titânio, foi determinada a concentração de Ti do mesmo por gravimetria, pela determinação da quantidade de TiO_2 por mililitro de solução. Feito isso partiu-se então para a segunda fase da preparação do Titanato de Cálcio e Chumbo (PCT). O Citrato de Titânio foi aquecido a aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$ e a esta solução foi acrescentado o Carbonato de Cálcio (CaCO_3) na estequiometria de $[0,1\text{mol}(\text{Ca}):0,9\text{mol}(\text{Pb}):1,0\text{mol}(\text{Ti})]$. Essa etapa da reação é rápida, porém o carbonato deve ser acrescentado aos poucos à solução de Citrato de Titânio, pois a reação libera CO_2 (g) bruscamente podendo fazer transbordar o recipiente.

Finalmente, após a total dissolução do Carbonato de Cálcio foi colocado o Acetato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que solubiliza-se rapidamente, e na última etapa foi acrescentado o Etileno Glicol e ajustada a viscosidade para aproximadamente 12 cP.

A resina obtida mostrou-se estável durante longo tempo (até um ano após a preparação), e demonstrou capacidade de ser utilizada diretamente para a deposição dos filmes finos de PCT10. O roteiro utilizado para a preparação do composto PCT10 está ilustrado no fluxograma apresentado na Figura 2.3.

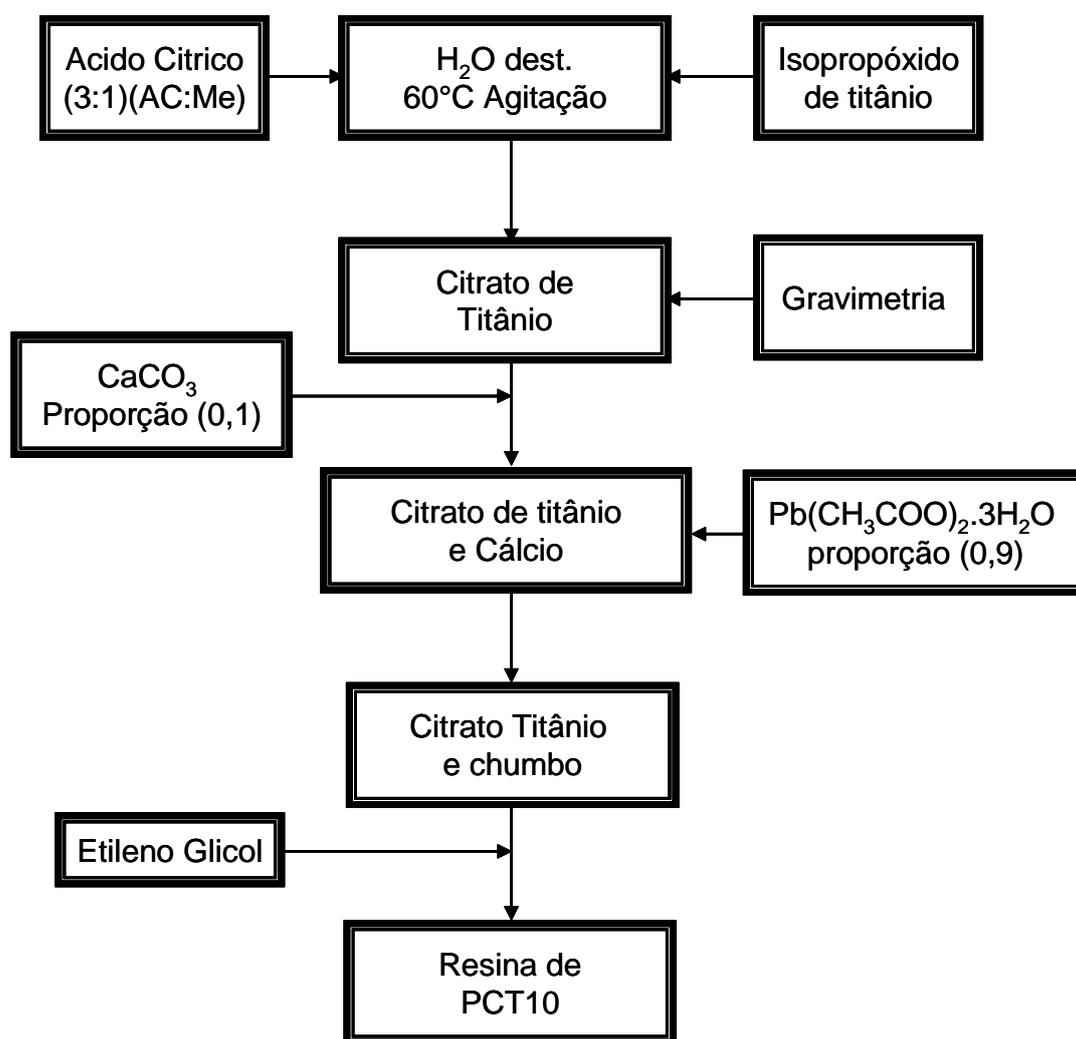


FIGURA 2.3 – Fluxograma de preparação da resina de PCT10

2.2 Preparação dos filmes finos

Tanto os filmes dos eletrodos óxidos como os filmes ferroelétricos de PCT10 foram depositados pela técnica de “Spin-Coating” sobre substratos de Silício (100) e Silício monocristalino recoberto com platina com a seguinte configuração (Pt/Ti/SiO₂/Si(100)).

Antes da deposição dos filmes os substratos foram limpos por meio dos seguintes procedimentos:

a) foram colocados numa solução de detergente neutro (Extran) e submetidos ao ultra-som por alguns minutos;

b) depois foram limpos abundantemente com água deionizada para remoção total do Extran;

c) em seguida, foram mergulhados em solução de Ácido Sulfúrico e Peróxido de Hidrogênio (“Solução Piranha”), na concentração de (3:1) durante alguns segundos (10-30s);

d) logo em seguida, toda a “solução piranha” da superfície do filme foi retirada com água deionizada em abundância;

e) por último, foram secados no próprio equipamento de deposição, o “Spin-Coating”, aplicando-se 5000 rpm por 30s.

Finalmente, as resinas foram ajustadas para uma viscosidade próxima de 12 cP, os filmes foram depositados pela técnica de “spin-coating”, com uma velocidade de rotação de 4000 rpm e tempo de permanência de 20s, utilizando para isso um equipamento “Spin-coater” Chemat Technology modelo KW-4B. A Figura 2.4 ilustra o equipamento utilizado.



FIGURA 2.4 – Equipamento “Spin-Coating” usado para deposição de filmes finos

Após a deposição, os substratos foram colocados dentro de uma barquinha de alumina que, após isso, foi colocada sobre placa aquecida a aproximadamente 90 °C, por 10 minutos, para uma pré-evaporação do solvente.

Em seguida, foram tratados termicamente em forno tubo com atmosfera controlada a 400 °C, por 2 horas com taxa de aquecimento de 1°C/min, para a eliminação da maior parte do material orgânico. Na seqüência, foram submetidos a tratamentos térmicos de 700 °C por 2 horas, com rampa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de ar ou O₂.

A cristalização foi feita camada a camada, ou seja, para cada camada depositada a mesma foi tratada por 2h a 400°C e, em seguida, cristalizada a 700°C durante mais 2h antes da próxima deposição.

2.3 Caracterização estrutural por Difratometria de Raios-X (DRX) e Micro-Raman

A determinação das fases estruturais do PCT10 depositado sobre diferentes eletrodos foi feita utilizando-se a técnica de Difratometria de Raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro de Raios-X Rigaku modelo DMax 2500 PC, 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 $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,154056$ nm.

A técnica de DRX utilizada tornou possível o cálculo dos parâmetros de rede dos materiais utilizando-se a Lei de Bragg, que correlaciona o ângulo de difração com a distância interplanar da seguinte forma:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

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.

Para a determinação estrutural a curta distância, os filmes de PCT10 foram analisados com o auxílio de um espectrofotômetro Micro-Raman com

um monocromador triplo e um detector CCD. O comprimento da onda de excitação foi de 488 nm, utilizando-se uma fonte de íon de Argônio. Para direcionar o feixe do laser na amostra foi usado um microscópio com aumento de 100X a temperatura ambiente.

2.3.1 Microestrutura e morfologia

Para a análise da secção transversal e determinação da espessura dos filmes dos eletrodos óxidos de LNO e LSCO, assim como os filmes finos de PCT10 depositados sobre Pt, LNO e LSCO, foi utilizado a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Utilizou-se um equipamento marca ZEISS, modelo DSM940A com ampliação de 15000X.

A morfologia da superfície bem como a rugosidade dos filmes foram observadas por microscopia de força atômica (MFA) (DIGITAL - NanoScope 3A) no modo de contato (“tapping mode”). A grande vantagem da MFA é que a caracterização dispensa preparação e, sendo um ensaio não destrutivo os filmes podem ser caracterizados por MFA e posteriormente utilizados para outros ensaios sem prejuízo de suas propriedades.

2.4 Caracterização elétrica

Diversas configurações de memória podem ser encontradas na literatura. A configuração clássica é a que o substrato de Silício sofre uma oxidação superficial controlada formando a camada de SiO_2 (dielétrico, $k \approx 4$) e o eletrodo metálico é depositado diretamente sobre o Óxido de Silício, formando o tradicional transistor MOS (metal-óxido-semicondutor).^[61]

Na tentativa de se obter materiais com maior constante dielétrica e memórias com maior eficiência, diferentes configurações foram desenvolvidas Figura 2.5. Uma das configurações inclui a incorporação ao sistema de um filme de material metálico estável como eletrodo inferior para evitar a difusão do dielétrico através do Silício.

Com o eletrodo metálico é possível formar diferentes configurações, como a configuração **MFS** (metal-ferroelétrico-semicondutor) na qual a camada de óxido é substituída pelo filme ferroelétrico, a configuração **MFIS** (metal-ferroelétrico-isolante-semicondutor), a configuração **MFMIS** (metal-ferroelétrico-metal-isolante-semicondutor) e a mais convencional **MFM** (metal-ferroelétrico-metal), que será utilizada nesse trabalho para a montagem dos capacitores.

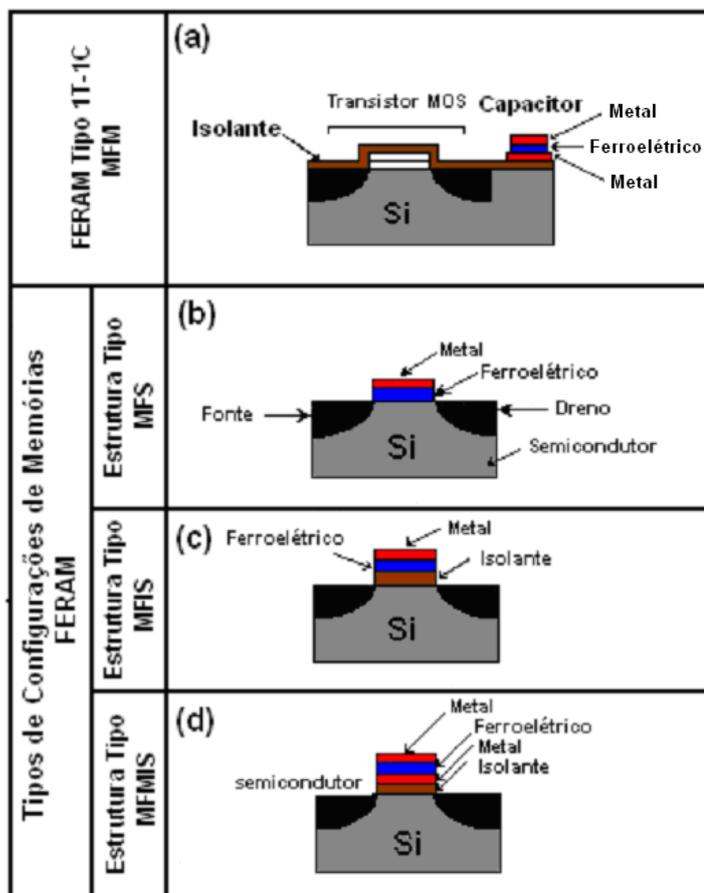


FIGURA 2.5 - Modelos simples de vários tipos de memórias FERAM: (a) tipo 1T-1C, MFM; (b) tipo MFS; (c) tipo MFIS e (d) tipo MFMIS

A Figura 2.6 é um desenho ilustrativo da conformação MFM, em que o eletrodo de base pode ser formado por vários metais como Pt ou Au entre outros. A Figura 2.7 ilustra uma outra conformação que é utilizada nesse trabalho onde, sobre o eletrodo de Pt, foi depositado outro eletrodo óxido de LNO e LSCO, com posterior deposição do ferroelétrico e, por último, o eletrodo de superfície.

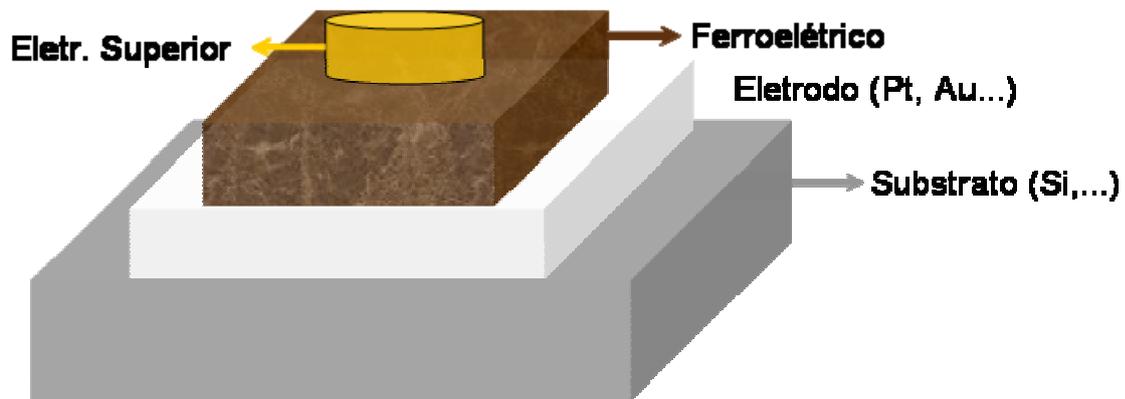


FIGURA 2.6 - Configuração de um capacitor tipo MFM formado por filmes

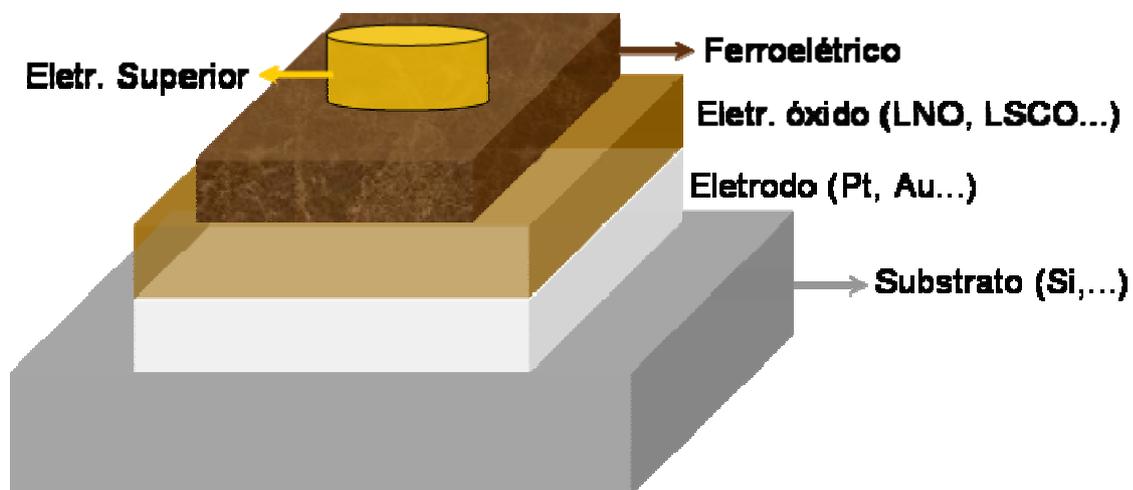


FIGURA 2.7 - Configuração de um capacitor tipo MFM, com eletrodo óxido sobre o eletrodo de Pt formado por filmes

2.4.1 Propriedades necessárias para as aplicações em memórias FERAM

Existem vários parâmetros que determinam a eficiência de um filme ferroelétrico. Deste modo, o dispositivo FERAM deve ser projetado com base nestes parâmetros que são: polarização remanescente, campo coercitivo, resistência à fadiga e constante dielétrica. [63]

Filmes ferroelétricos são, em geral, caracterizados por:

(a) constantes dielétricas (200 - 10.000) mais altas do que substâncias isolantes normais (5 - 100), tornando-os úteis para a utilização como capacitores e materiais para armazenamento de energia;

(b) perda dielétrica relativamente baixa (0,1% - 7%),

(c) alta resistividade elétrica específica ($> 10^{13} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$) e

(d) ruptura dielétrica moderada (100-120 kV/cm para a cerâmica e 500-800 kV/cm para filmes finos).

Vale destacar que nem todas essas propriedades podem ser encontradas em um dado material ou composição química e, portanto, busca-se explorar ao máximo as melhores propriedades dos materiais estudados nesse trabalho.

2.5 Constante dielétrica

A capacitância de um capacitor de placas paralelas e planas é determinada em função da área das placas (A) e da distância (d) entre elas pela seguinte equação:

$$C_o = \epsilon_o \left(\frac{A}{d} \right), \quad (2)$$

Sendo ϵ_o a permissividade elétrica do vácuo ($\epsilon_o = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). Dessa forma, a constante dielétrica é calculada a partir da capacitância (C_o) pela equação:

$$C = k \cdot \epsilon_o \left(\frac{A}{d} \right), \quad (3)$$

A perda dielétrica ou fator de dissipação ($\tan \delta$) é uma função da frequência (ω) e pode ser expressa pela seguinte relação:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}, \quad (4)$$

Em que $\epsilon''(\omega)$ é a constante de perda e $\epsilon'(\omega)$ é a parte real da constante dielétrica. O fator de dissipação representa a relação entre a capacidade de

conduzir e a capacidade de armazenar cargas do material em função da frequência.

2.5.1 Constante dielétrica - parte experimental

As constantes dielétricas dos filmes foram calculadas medindo-se o valor da capacitância para os capacitores de placas paralelas e substituindo esse valor na equação (3).

As medidas foram realizadas em um equipamento IMPEDANCE ANALYZER 5Hz – 13 MHz, Modelo HP 4192 LF. (Figura 2.8 (a)), acoplado a uma mesa de micro manipulação WENTWORTH LABORATORIES, modelo MP 1008 (Figura 2.8 (b) e (c)). Com um microscópio óptico Leica acoplado a mesa foi possível a utilização de eletrodos de contato superficial com área de $0,00048 \text{ cm}^2$, bem menores que os usados até então por pesquisadores do nosso laboratório com área de $0,00157 \text{ cm}^2$.

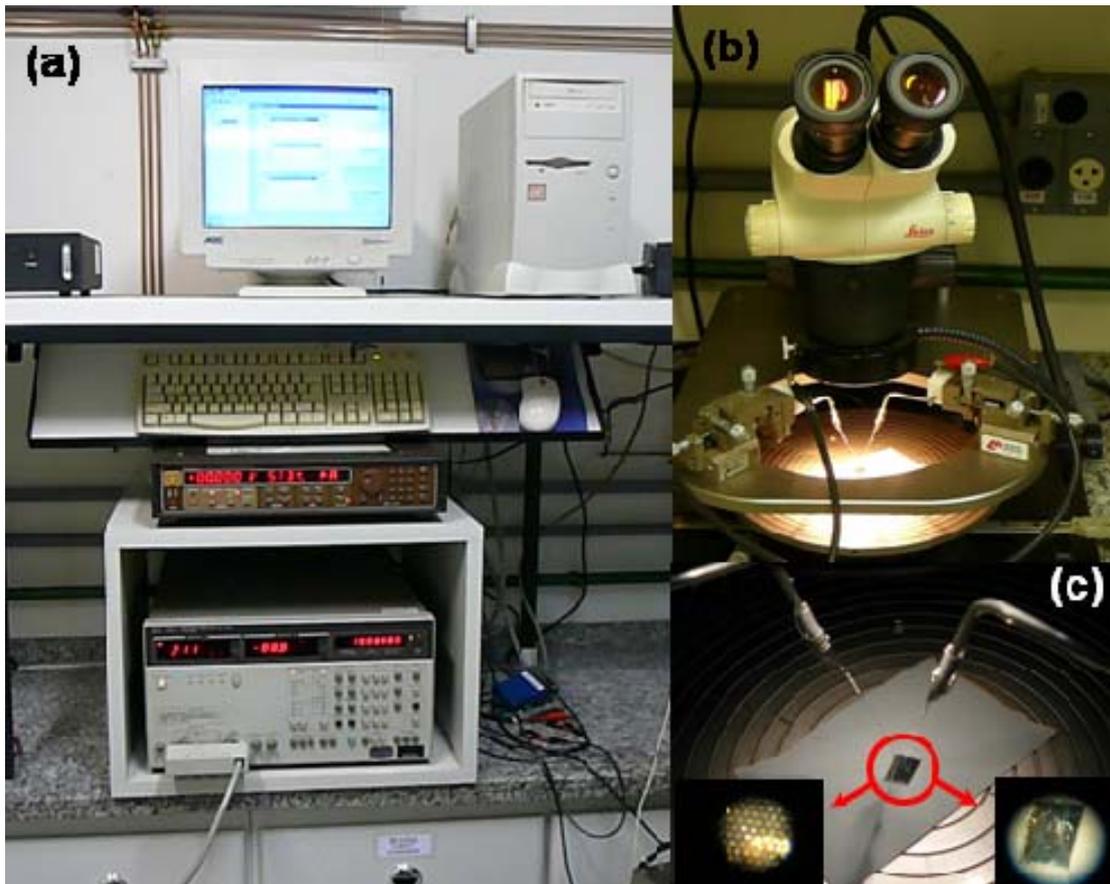


FIGURA 2.8 – Impedancímetro utilizado para medidas de constante dielétrica e mesa manipuladora com microscópio

2.6 Medidas de capacitância versus voltagem

Foi determinada a variação da capacitância em função de uma tensão *d.c.* aplicada (curva *C-V*) utilizando-se o equipamento IMPEDANCE ANALYZER 5Hz – 13 MHz, Modelo HP 4192 LF (Figura 2.8). Para isso foi aplicado um pequeno sinal *a.c.* de 100 mV de amplitude à uma frequência fixa

de 100 kHz. Primeiramente, foi aplicado um campo crescente de um valor negativo até um valor positivo e, em seguida, o campo foi invertido, sendo varrida toda a faixa inicial.

2.7 Histerese Ferroelétrica

A curva de histerese Polarização *versus* Campo Elétrico (curva $P-E$) é uma das medidas mais importantes para a caracterização de um material ferroelétrico. O ciclo de histerese elétrica é muito similar ao ciclo de histerese magnética (Magnetização *versus* Campo Magnético), obtido para um material ferromagnético. O nome "ferroelétrico" foi adaptado, neste caso, justamente por conta dessa similaridade, embora não exista o elemento ferro como principal constituinte em materiais ferroelétricos.

As curvas de histerese podem ser de vários tipos e formas, semelhante a uma impressão digital, podendo identificar o material de uma forma específica. A Figura 2.9 (a) apresenta a curva de histerese ($P-E$) típica de um material ferroelétrica, enquanto (b) representa um material dielétrico (paraelétrico), típico de um capacitor.

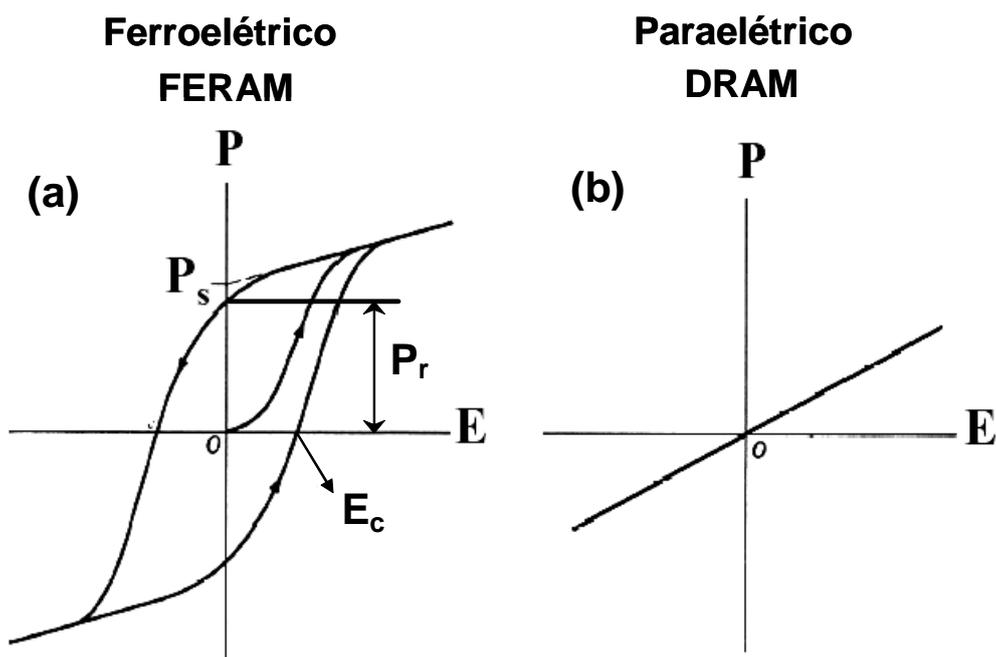


FIGURA 2.9 - Curva de histerese típica de cerâmicas ferroelétricas: (a) memória ferroelétrica e (b) capacitor

2.7.1 Histerese Ferroelétrica – parte experimental

As medidas de Histerese Ferroelétrica (P - E) foram determinadas à frequência de 100 Hz utilizando-se um equipamento marca RADIANT modelo PRECISION WORKSTATION. A Figura 2.10 apresenta o equipamento acoplado à mesa de micro manipulação.

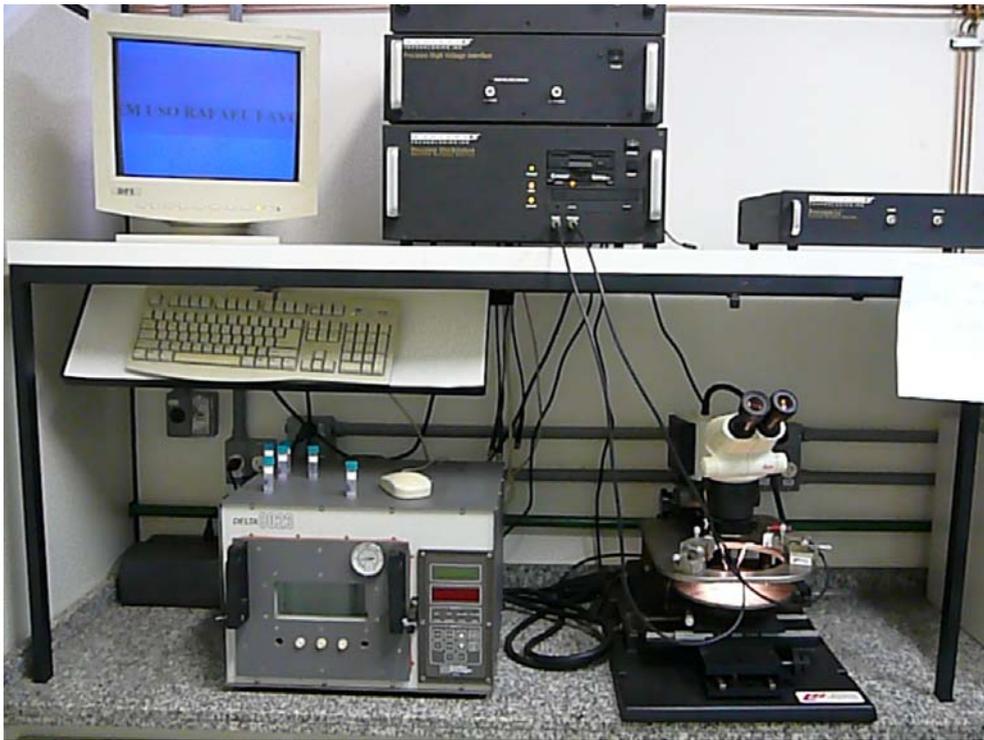


FIGURA 2.10 – Equipamento marca RADIANT utilizado nas medidas de Histerese Ferroelétrica ($P-E$), Corrente de Fuga ($I-V$) e Fadiga por polarização

2.8 Medidas de Tensão-Corrente

As medidas de Corrente de Fuga em função da Voltagem Aplicada ($I-V$) foram realizadas utilizando-se um equipamento marca RADIANT modelo PRECISION WORKSTATION. Estas medidas foram realizadas com intervalos de 0,1V para voltagem e leitura de 1s.

2.9 Resistência à Fadiga

As medidas de Resistência à Fadiga foram feitas no mesmo equipamento em que se mediu Histerese e Corrente de Fuga, um equipamento marca RADIANT modelo PRECISION WORKSTATION. Tais medidas foram realizadas a uma frequência de 100 kHz, com voltagem de 5V para filmes tratados em O₂, e 15V para filmes tratados em ar.

A medida de Resistência à Fadiga é um parâmetro muito importante no desempenho de filmes ferroelétricos para aplicações em memórias. Essa medida consiste na perda da capacidade de polarização após vários ciclos de polarização e despolarização. Ao longo destes diversos ciclos (nesse trabalho, mais exatamente, 1×10^8 ciclos), os domínios tendem a reter determinada polarização e, quando são invertidos pela aplicação de um campo elétrico oposto, a inversão não é completa. Desta forma, a tendência é que, depois de certo tempo, o campo já não produza efeito algum sobre a orientação dos domínios.

Cumprido destacar que esse ensaio simula o desempenho esperado para os capacitores nos dispositivos ferroelétricos, sendo que 10^9 ciclos de polarização/despolarização destes dispositivos representam aproximadamente 10 anos de utilização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização estrutural por Difratomia de Raios-X (DRX)

3.1.1 Estudo de DRX para os eletrodos óxidos depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si(100)

O difratograma para os eletrodos óxidos de LNO está apresentado na Figura 3.1. Nela é possível observar a presença de um material monofásico policristalino, de acordo com a ficha JCPDF 341181 para o LaNiO₃.

A Figura 3.2 ilustra o difratograma para o eletrodo óxido de LSCO que também se apresenta monofásico e policristalino, de acordo com a ficha JCPDF 48012. Ambos os materiais não apresentam segregação de fase, o que é fundamental para um bom resultado das propriedades elétricas dos eletrodos e dos filmes de PCT10 que serão depositados em seguida.

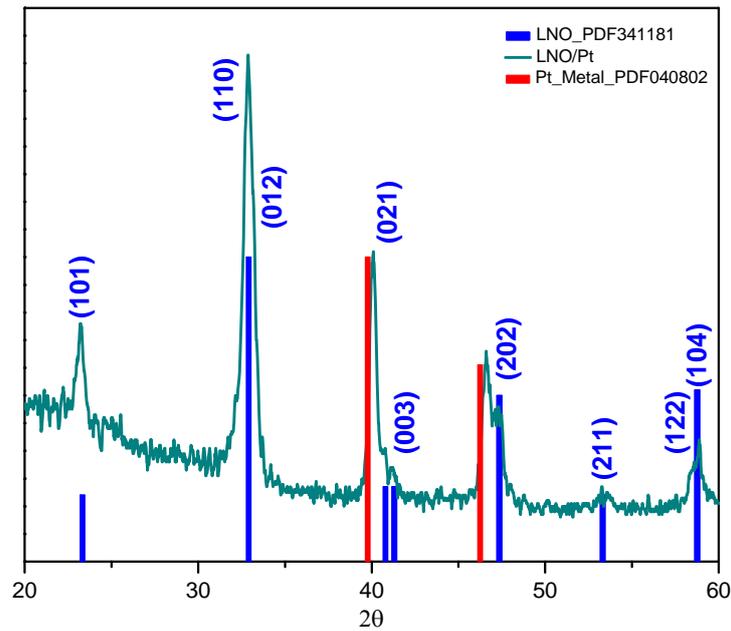


FIGURA 3.1 – Difratoograma do eletrodo óxido de LNO depositado sobre platina e tratado em atmosfera de O_2

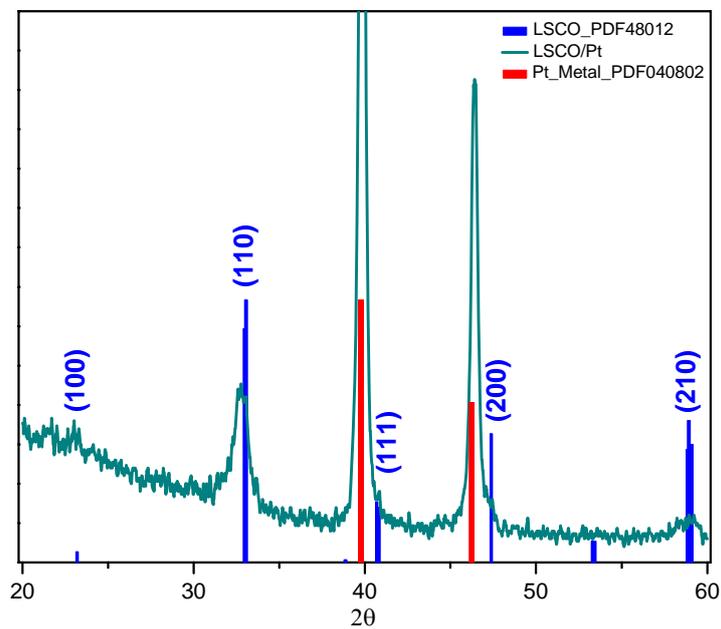


FIGURA 3.2 – Difratoograma do eletrodo óxido de LSCO depositado sobre platina e tratado em atmosfera de O_2

3.1.2 Filmes de PCT10 depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si(100)

Os ensaios de DRX para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt(111), encontram-se na Figura 3.3. Nessa figura observa-se uma comparação do PCT depositado sobre Pt e tratado em atmosfera de ar e O₂. Junto com o gráfico foi colocada também a ficha JCPDF do PCT, para uma melhor visualização das fases obtidas e do padrão para a Pt(111).

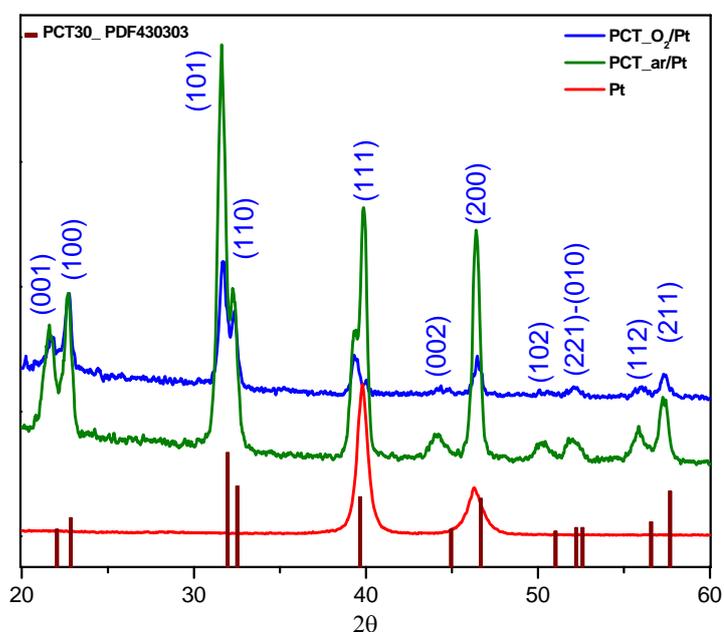


FIGURA 3.3 – Difratoograma dos filmes de PCT depositados sobre platina e tratados em ar e O₂

Os resultados de difratometria para os filmes de PCT depositados sobre platina mostram a formação de um filme policristalino de acordo com o padrão de DRX apresentado. Os picos descrevem uma estrutura tetragonal do tipo perovisquita “*exceto picos Pt(111) e (200)*” muito semelhante à descrita por Pontes et al.^[24] e Sonalee Chopra et al.^[56] em seus trabalhos.

O parâmetro de rede calculado para o filme de PCT10/Pt tratado em O₂ apresenta valor menor que o tratado em ar: $c/a = 1,033$ e $1,051$, respectivamente, o que indica uma maior tetragonalidade do filme tratado em ar. Deve-se destacar também que o valor do PCT10 depositado sobre Pt e tratado em atmosfera de O₂, está muito próximo do encontrado no trabalho de Kholkin et al. que apresenta valor de $c/a \approx 1,03$.^[57]

3.1.3 Filmes de PCT10 depositados sobre LSCO/Pt/Ti/SiO₂/Si(100)

O PCT10 depositado sobre eletrodo óxido de LSCO foi analisado utilizando-se a técnica de Difração de Raios-X. A Figura 3.4 apresenta os padrões de difração para o PCT10 depositado sobre LSCO/Pt tratado a 700°C por duas horas, em atmosfera de ar e oxigênio, respectivamente, e o padrão para o eletrodo óxido de LSCO.

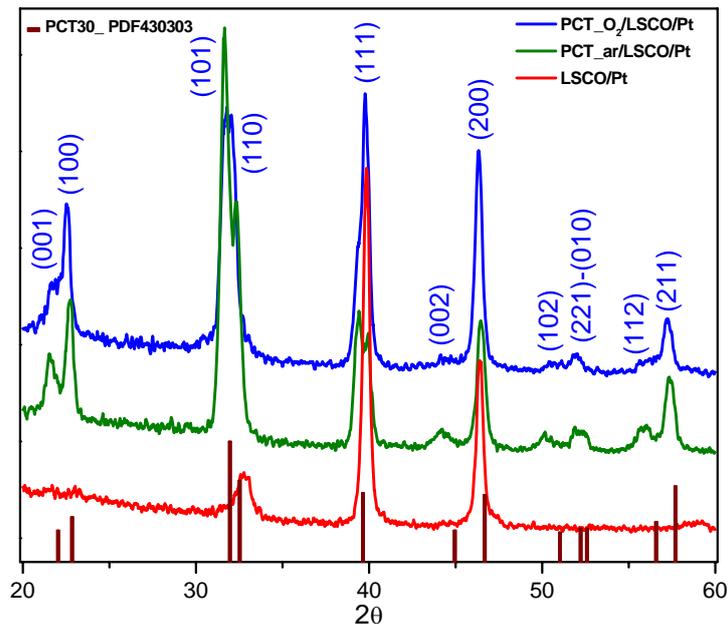


FIGURA 3.4 – Difratoograma dos filmes de PCT depositados sobre LSCO/Pt e tratados em ar e O₂

Os resultados de DRX para os filmes de PCT10 depositados sobre eletrodo óxido de LSCO apresentaram padrões cristalográficos muito parecidos aos obtidos para os materiais depositados sobre Pt e LNO/Pt.

O material apresenta estrutura policristalina, com os picos (001/100) e (101/110) bem definidos (principalmente para o material tratado em ar), característicos de uma estrutura tetragonal. No entanto, o valor de parâmetro de rede calculado para o LSCO/Pt ($c/a = 1,030$), ficou abaixo do valor encontrado para o PCT10 depositado sobre Pt ($c/a = 1,033$), para os filmes tratados em O₂.

Essas variações também foram observadas para os filmes tratados em ar que apresentaram valores de c/a maiores que os calculados para filmes tratados em O_2 , em que PCT/Pt igual a ($c/a = 1,051$) e PCT/LNO igual a ($c/a = 1,047$), seguindo a idéia de diminuição da tetragonalidade com a variação do eletrodo.

3.1.4 Filmes de PCT10 depositados sobre LNO/Pt/Ti//SiO₂/Si(100)

Por último, caracterizou-se o PCT10 depositado sobre LNO/Pt. A Figura 3.5 apresenta o padrão de difração para o filme de PCT10 depositado sobre LNO/Pt, assim como o padrão de difração para o eletrodo óxido de LNO e a ficha JCPDF-430303 do PCT. O padrão de DRX permite observar um filme policristalino com estrutura tipo perovisquita “*com exceção aos picos referentes ao substrato Pt(111)*”.

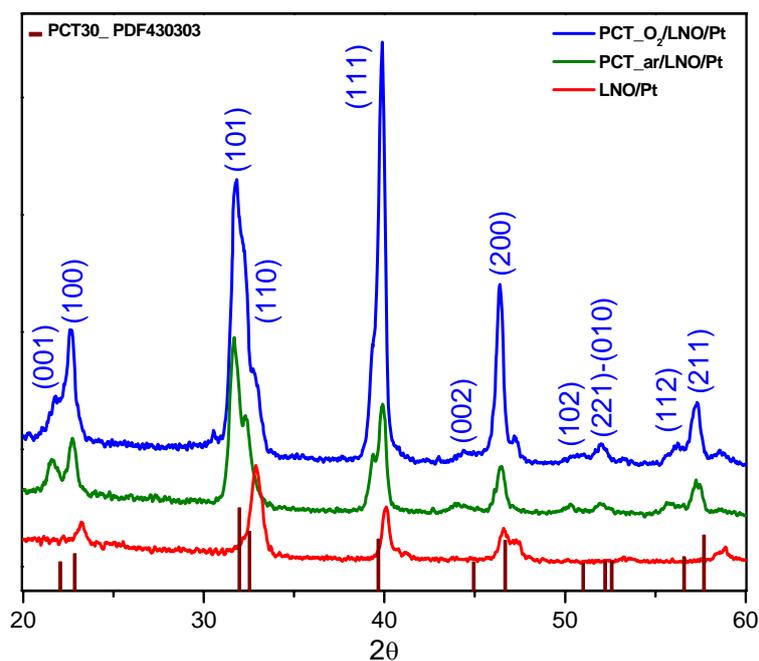


FIGURA 3.5 – Difratoograma dos filmes de PCT depositados sobre LNO/Pt e tratados em ar ou O₂

De acordo com os valores de parâmetro de rede calculados para o PCT10 depositado sobre eletrodo de LNO/Pt, e tratados em atmosfera de O₂ e ar (Tabela 3.1), é possível observar os menores valores de c/a para esses filmes, 1,019 para o filme tratado em O₂ e 1,030 para o filme tratado em ar. Esses valores demonstram que o PCT10 depositado sobre eletrodo de LNO/Pt apresenta menor fator de tetragonalidade dos três eletrodos, proporcionando ao PCT10 a transição da fase ferroelétrica tetragonal para a fase paraelétrica pseudocúbica.

Com os resultados obtidos foram calculados os parâmetros de rede, tanto para os eletrodos óxidos (Tabela 3.1), como para os filmes de PCT10 tratados em atmosfera de ar ou O₂ (Tabela 3.2).

Esses resultados estão apresentados graficamente para uma melhor visualização da variação dos parâmetros de rede com a mudança dos eletrodos e das atmosferas de tratamento (Figuras 3.6 e 3.7).

TABELA 3.1 – Parâmetros de rede e volume de célula para os eletrodos de Pt(111), LNO e LSCO^[66]

Eletrodo	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume célula
Pt (111) (a=b=c)	3,923	3,923	
LNO	5,441(9)	6,580(9)	168,78
LSCO	5,451(6)	13,164(1)	338,83

TABELA 3.2 – Parâmetros de rede para os filmes de PCT10 cristalizados em atmosfera de O₂ e ar, e depositados sobre diferentes eletrodos óxidos

Filmes	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>
PCT_Pt_O ₂	3,910(8)	4,041(4)	1,033
PCT_LSCO_O ₂	3,919(3)	4,036(2)	1,030
PCT_LNO_O ₂	3,929(7)	4,005(1)	1,019
PCT_Pt_ar	3,901(5)	4,099(7)	1,051
PCT_LSCO_ar	3,902(6)	4,084(6)	1,047
PCT_LNO_ar	3,912(1)	4,030(5)	1,030

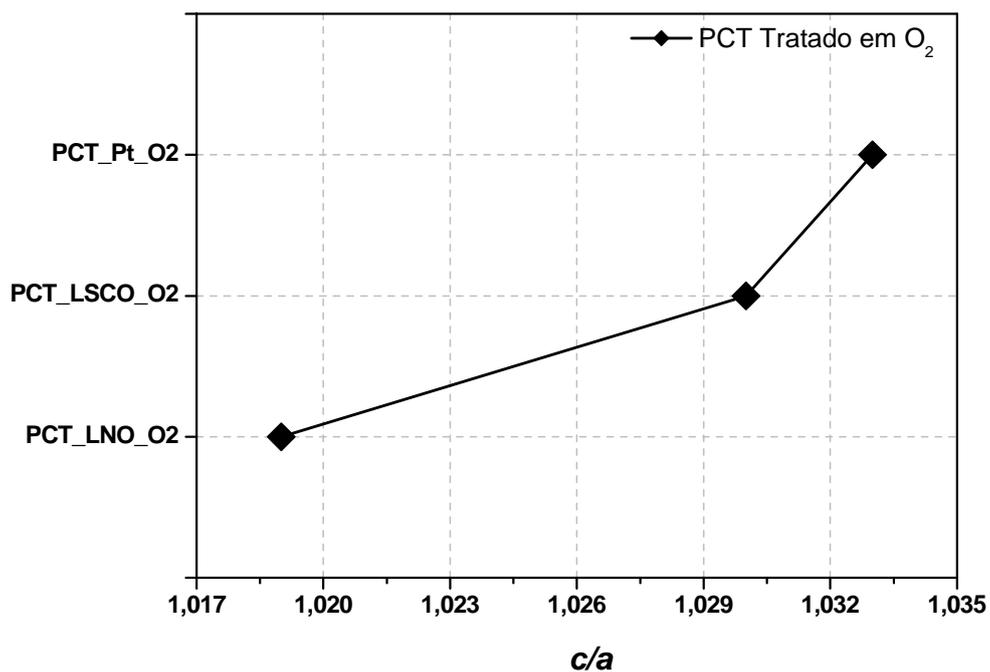


FIGURA 3.6 – Valores de c/a para os filmes de PCT10, tratados em atmosfera de O_2

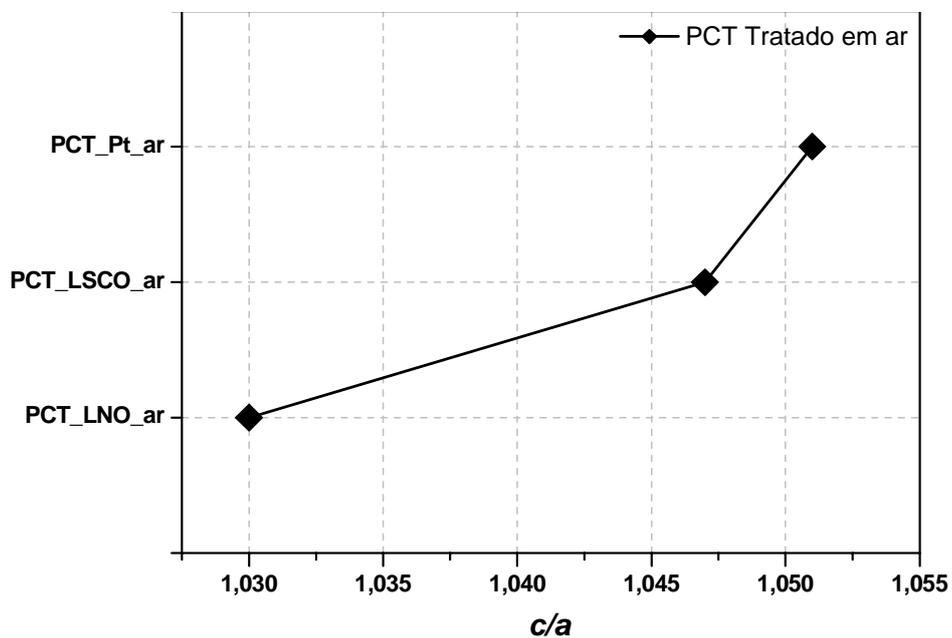


FIGURA 3.7 – Valores de c/a para os filmes de PCT10, tratados em atmosfera de ar

Para os filmes tratados em atmosfera de O₂ (Figura 3.6), observa-se um valor máximo de parâmetro de rede para o filme de PCT10/Pt $c/a = 1,033$, e um valor mínimo para os filmes depositado sobre LNO/Pt tratado em O₂ $c/a = 1,019$, ficando o LSCO/Pt em um valor intermediário $c/a = 1,030$. Isso permite concluir que o PCT10/Pt é tetragonal, e que quando é depositado em eletrodo de LSCO/Pt, ele tende a uma estrutura pseudocúbica, que chega muito próximo de cúbico quando depositado sobre LNO/Pt. É interessante ressaltar que esse fenômeno só foi reportado até então na literatura, quando se varia a concentração de Cálcio para o PCT, em que de 10% até 40% observa-se diminuição da tetragonalidade e acima disso (>40%) é pseudocúbica, como apresentado nos trabalhos de Pontes et al. e Lazaro et al. ^[24,25].

No gráfico da Figura 3.7, para filmes de PCT10 tratado em atmosfera de ar é possível visualizar também um menor valor de c/a para o filme depositado sobre LNO/Pt, passando por um valor um pouco maior para o PCT10/LSCO/Pt e tendo o máximo para o filme de PCT10/Pt. Esse comportamento possibilita deduzir também que o fator de tetragonalidade é maior para o filme de PCT10/Pt, próximo dos valores encontrados para o PbTiO₃(PT) puro $c/a = 1,054$, e diminui gradativamente para os eletrodos de LSCO/Pt e LNO/Pt, respectivamente.

3.2 Caracterização estrutural por espectroscopia Raman

Estudos realizados para compostos do tipo PCT ou PLT utilizando a técnica de Micro-Raman mostram que, com o aumento da concentração de Ca^{2+} na solução de PCT, observa-se a transição da fase ferroelétrica tetragonal para a fase paraelétrica cúbica. [58]

Alguns autores como Freire e Kholkin [57,59], propõem que os modos vibracionais $A_1(\text{TO})$ estão associados ao movimento vertical dos íons de Oxigênio e Titânio na direção paralela ao parâmetro de rede c . Desta forma, estes modos vibracionais são intrínsecos à diminuição da tetragonalidade na cela perovisquita, com o aumento da quantidade de cálcio na rede do PbTiO_3 . Os modos $E(\text{TO})$ estão associados com os deslocamentos dos átomos de titânio e oxigênio em relação ao menor vértice do tetraedro. Assim se reproduz o deslocamento de momento de dipolo produzido por interações de curto alcance. Apesar dessas modificações, apenas compostos com concentração maior que 0,40 em mol de cálcio para o PCT apresentam esse sistema organizado em uma cela unitária tendendo a cúbica, em que uma configuração de mais alta simetria e a diminuição da distorção tetragonal são evidências desse fenômeno.

Em contrapartida, observa-se que o PCT10 depositado sobre eletrodos óxidos com estrutura Romboedral (LNO e LSCO), apresenta variação nos modos vibracionais, independentemente da concentração de cálcio, efeito que não é observado quando o PCT10 é depositado sobre Pt (Figuras 3.8 e 3.9). Esse efeito pode ser verificado para todos os modos vibracionais encontrados para o PCT (Tabela 3.3 e 3.4), inclusive com o desaparecimento de alguns modos como E(3TO), A(2LO) e E(1LO) (Figuras 3.10 e 3.11).

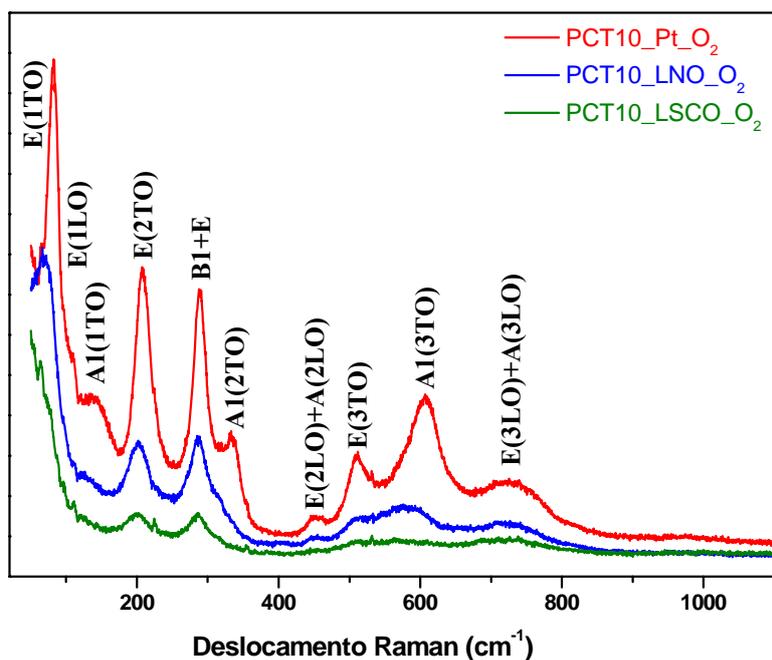


FIGURA 3.8 – Espectros de Micro-Raman para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de O₂

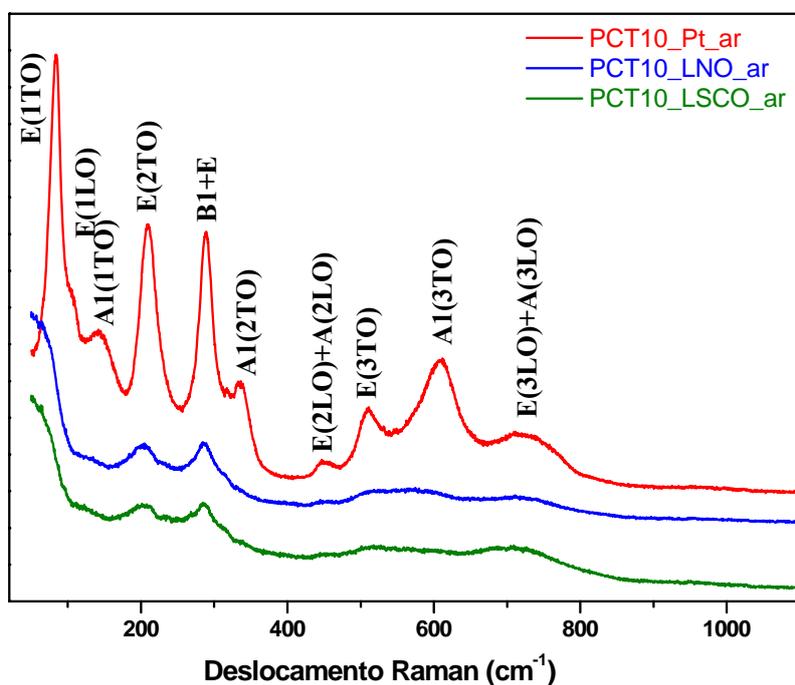


FIGURA 3.9 – Espectros de Micro-Raman para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de ar

TABELA 3.3 – Valores de frequência para os modos vibracionais do PCT10 depositado sobre diferentes eletrodos e tratado em atmosfera de O₂

Modos Vibracionais	Frequência cm ⁻¹		
	PCT_Pt_Ox	PCT_LNO_Ox	PCT_LSCO_Ox
E(1TO)	81,23	72,87	70,13
E(1LO)	99,58	-	-
A1(1TO)	140,81	126,75	132,58
E(2TO)	208,57	202,85	201,49
B1+E	288,98	286,60	286,86
A1(2TO)	333,66	319,42	-
E(2LO)+A(2LO)	453,87	422,61	-
E(3TO)	512,66	514,47	-
A1(3TO)	607,13	582,98	543,03
E(3LO)+A1(3LO)	727,54	722,76	721,06

TABELA 3.4 – Valores de frequência para os modos vibracionais do PCT10 depositado sobre diferentes eletrodos e tratado em atmosfera de ar

Modos Vibracionais	Frequência cm ⁻¹		
	PCT_Pt_ar	PCT_LNO_ar	PCT_LSCO_ar
E(1TO)	83,18	72,48	70,27
E(1LO)	111,14	-	-
A1(1TO)	143,62	127,40	118,95
E(2TO)	210,01	203,97	204,39
B1+E	288,94	287,03	285,87
A1(2TO)	335,67	-	-
E(2LO)+A(2LO)	427,38	433,98	-
E(3TO)	513,91	512,61	-
A1(3TO)	606,69	582,64	537,52
E(3LO)+A1(3LO)	724,19	719,38	713,19

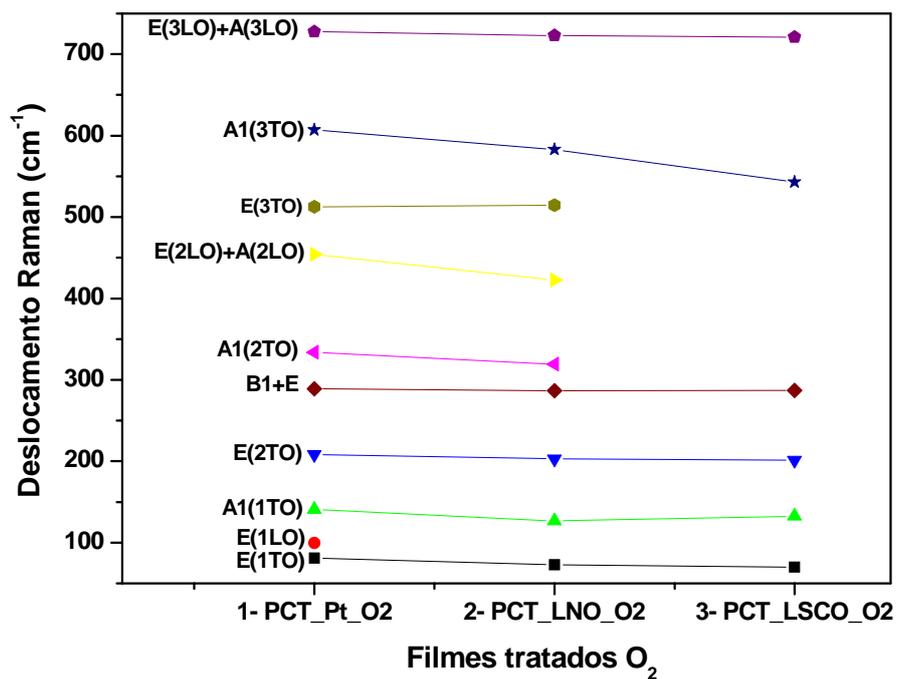


FIGURA 3.10 – Gráfico dos modos vibracionais para os filmes de PCT10 depositados sobre diferentes eletrodos e tratados em atmosfera de O₂

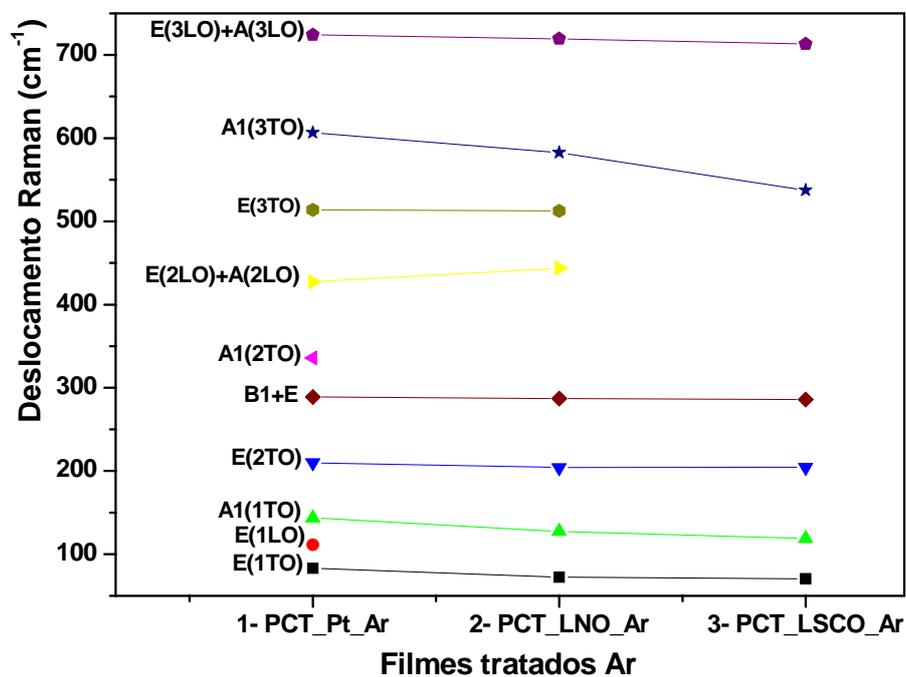


FIGURA 3.11 – Gráfico dos modos vibracionais para os filmes de PCT10 depositados sobre diferentes eletrodos e tratados em atmosfera de ar

Levando-se em conta que numa estrutura cúbica perfeita os modos vibracionais Raman são proibidos pelas regras de seleção, o deslocamento ou desaparecimento de alguns modos está de acordo com a idéia de que, quando depositados sobre eletrodos óxidos, os filmes de PCT10 tendem a uma fase pseudocúbica. Um exemplo disso é o modo E(1LO), que praticamente desaparece sobre eletrodo óxido, efeito que também é observado para PCT com concentração maior que 0,4 em mols de Cálcio apresentado em outros trabalhos. [57,24.]

O modo vibracional E(1TO), também conhecido como “*Soft mode*”, é bastante citado na literatura como referência para a transição da fase ferroelétrica tetragonal para a fase paraelétrica cúbica. De acordo com as Figuras 3.12 e 3.13, que apresentam esse deslocamento tanto para os filmes tratados em O₂ e ar, observa-se que para o filme de PCT10 depositado sobre Pt tratados em O₂ existe um maior valor para o modo E(1TO) 81,23 cm⁻¹. Por outro lado, para o filme depositado em LNO/Pt ocorre uma diminuição do valor de E(1TO) 72,87 cm⁻¹. No entanto, o menor valor para este modo vibracional é observado para o filme depositado sobre LSCO/Pt 70,13. Portanto, o que se pode observar é uma diminuição da tetragonalidade de acordo com a variação dos eletrodos. Para os filmes de PCT10 tratados em ar, o mesmo efeito é observado e os valores para os filmes depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt são, respectivamente, 83,18 cm⁻¹, 72,48 cm⁻¹ e 70,27 cm⁻¹.

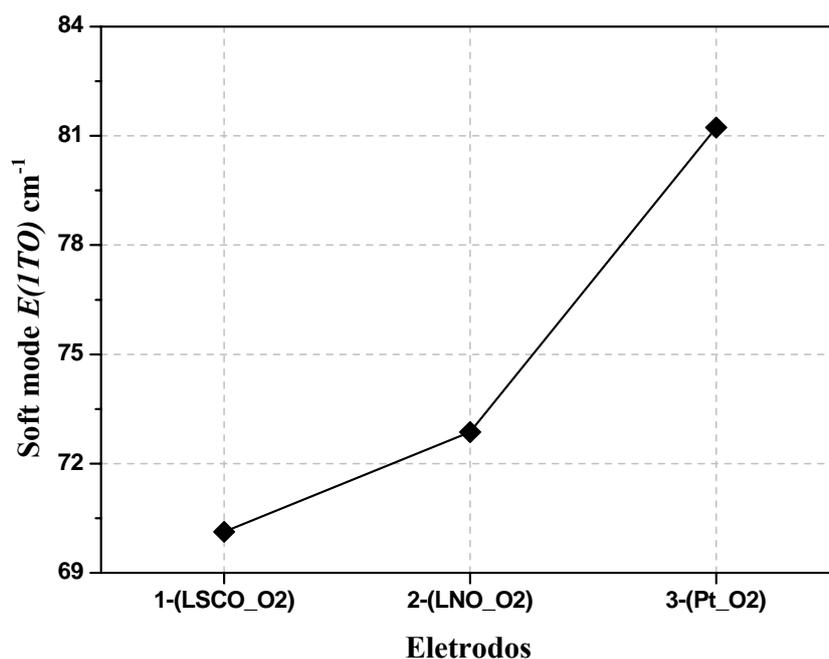


FIGURA 3.12 – Gráfico do ponto E(1TO) “*Soft mode*” para os filmes de PCT10 depositados sobre diferentes eletrodos e tratados em atmosfera de O₂

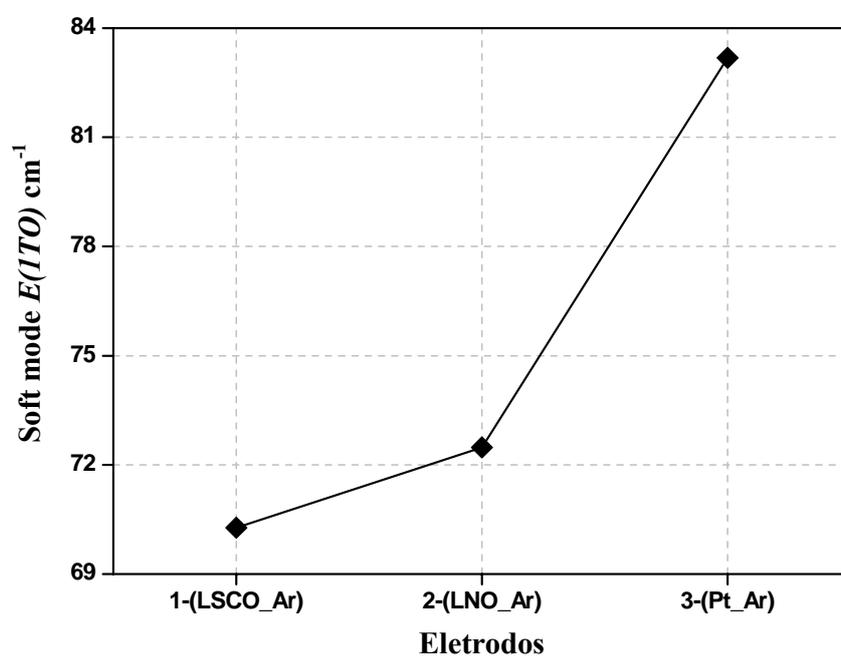


FIGURA 3.13 – Gráfico do ponto E(1TO) “*Soft mode*” para os filmes de PCT10 depositados sobre diferentes eletrodos e tratados em atmosfera de ar

3.3 Caracterização Microestrutural

3.3.1 Determinação da espessura dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A determinação das espessuras dos eletrodos óxidos, assim como dos filmes finos de PCT10 foram feitas utilizando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e estão apresentadas na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 – Valores de espessura para os filmes dos eletrodos óxidos e dos filmes de PCT10 depositados sobre os eletrodos de Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt

Filmes tratados em O₂			
	PCT_Pt_O₂	PCT_LNO_O₂	PCT_LSCO_O₂
Espessura do eletrodo (nm)	180	270	280
Espessura do filme (nm)	210	230	230
Filmes tratados em ar			
	PCT_Pt_ar	PCT_LNO_ar	PCT_LSCO_ar
Espessura do eletrodo (nm)	180	270	280
Espessura do filme (nm)	630	610	610

Como pode-se observar na tabela 3.5 os filmes tratados em atmosfera de O_2 apresentam menor espessura que os filmes tratados em atmosfera de ar. Isso pode ser explicado pelo fato de que filmes tratados em atmosfera de O_2 apresentam maior densificação que filmes tratados em atmosfera de ar ou em outras atmosfera redutoras como Argônio ou N_2 .^[4]

Vale mostrar também que os eletrodos óxidos apresentam espessuras bem parecidas, o que pode ser explicado pelo fato de ambos os eletrodos óxidos terem sido tratados em atmosfera de O_2 , possuírem o mesmo número de camadas e as resinas precursoras possuírem viscosidade e concentração molar muito parecidas. A Figura 3.14 apresenta as micrografias para os filmes.

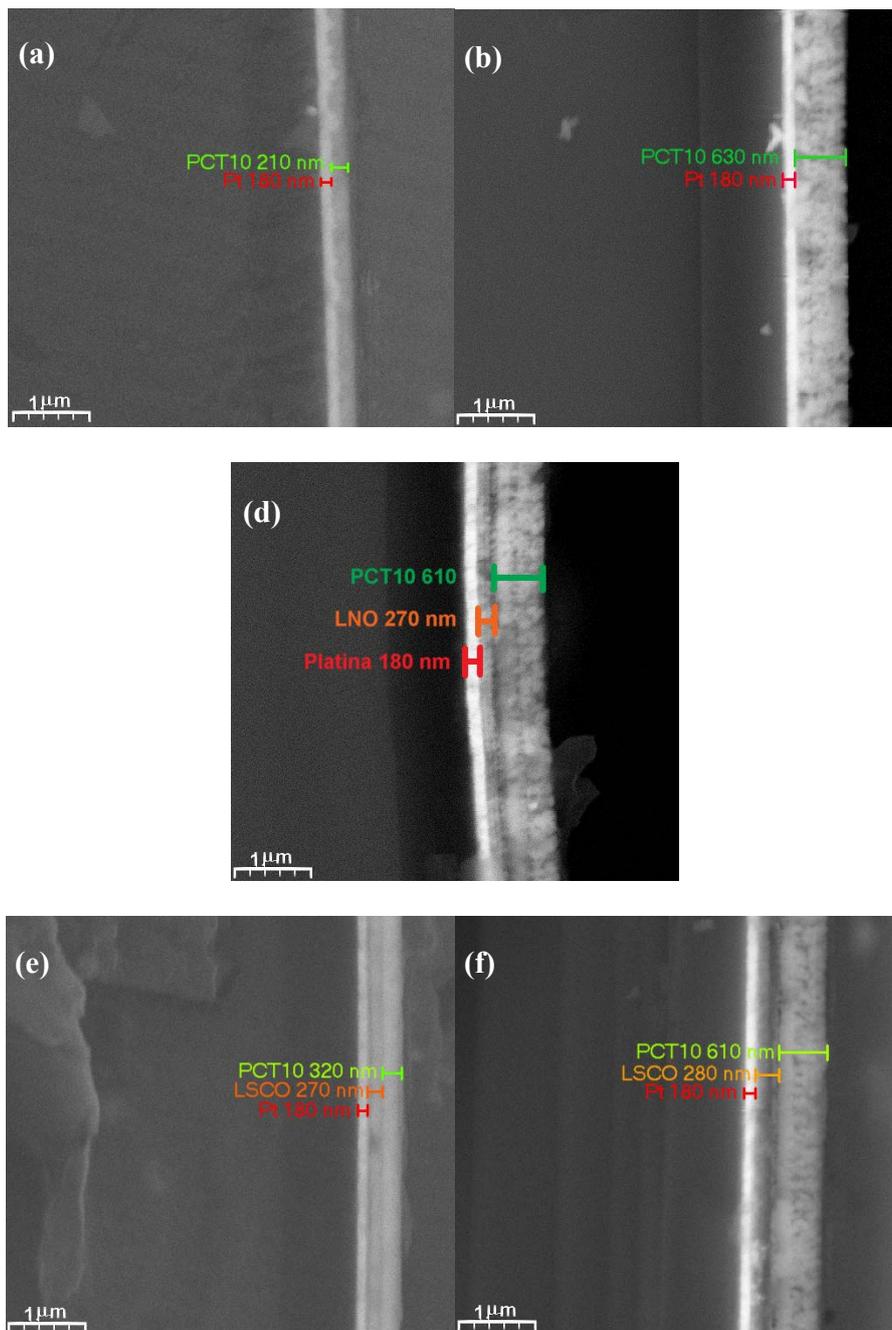


FIGURA 3.14 – Micrografia para o corte transversal dos filmes finos com a espessura dos filmes depositados: (a) PCT10_Pt_O₂, (b) PCT10_Pt_ar, (c) PCT10_LNO_O₂, (d) PCT10_LNO_ar, (e) PCT10_LSCO_O₂ e (f) PCT10_LNO_ar

3.3.2 Determinação da morfologia superficial dos filmes por Microscopia de Força Atômica (AFM).

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para a determinação da morfologia superficial, rugosidade dos filmes e tamanho médio de grãos. Esses estudos foram realizados, tanto para os eletrodos óxidos, como para os filmes de PCT10 sobre os eletrodos. Para sua realização utilizou-se um Microscópio de Força Atômica (AFM) (DIGITAL – NanoScope IIIA), operando no modo contato, utilizando pontas de Nitreto de Silício com formato triangular e resolução de (1 μ m x 1 μ m) para os eletrodos e (2 μ m x 2 μ m) para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de O₂ e ar.

A Tabela 3.6 apresenta os valores de rugosidade média superficial e tamanho médio de grãos para os eletrodos óxidos e para os filmes de PCT10, depositados sobre os eletrodos óxidos tratados em O₂ e ar.

TABELA 3.6 – Valores de Rugosidade Média e Tamanho Médio de Grãos (TMG ϕ nm) para os eletrodos óxidos e os filmes de PCT10 tratados em O₂ e ar

Filmes eletrodos óxidos			
	LNO	LSCO	
Rugosidade Média (nm)	8,6	5,1	
TMG ϕ (nm)	55	19	
Filmes tratados em O₂			
	PCT_Pt_O₂	PCT_LNO_O₂	PCT_LSCO_O₂
Rugosidade Média (nm)	5,8	12,6	4,3
TMG ϕ (nm)	80	120	60
Filmes tratados em ar			
	PCT_Pt_ar	PCT_LNO_ar	PCT_LSCO_ar
Rugosidade Média (nm)	17,5	15,3	16,4
TMG ϕ (nm)	95	140	120

Como se pode observar, a partir desta tabela, a rugosidade superficial e o tamanho médio de grãos são maiores para o eletrodo de LNO que para o eletrodo de LSCO. Essa diferença pode ser visualizada na Figura 3.15.

Quando se analisa a variação microestrutural dos filmes de PCT10 depositados sobre Pt, pode-se observar que esse filme tratado em O₂ apresenta rugosidade média de 5,8 nm e tamanho médio de grão de 80 nm, diferente do filme tratado em atmosfera de ar que apresenta valor maior de rugosidade 17,5

nm e tamanho médio de grãos de 95 nm (Figura 3.16-3.17 (a) e (b)). Isso comprova que existe uma maior densificação para os filmes tratados em O₂, quando comparados aos tratados em ar.

Os filmes de LNO/Pt (Figuras 3.16-3.17 (c) e (d)) apresentam a mesma variação de rugosidade e tamanho médio de grãos quando tratados em ar ou O₂. Porém, o PCT10 depositado sobre LNO/Pt apresenta o maior tamanho médio de grãos dos três eletrodos, tanto para O₂ 120 nm, como para ar 140nm, e apresenta uma rugosidade bem acima dos demais filmes de PCT10 quando tratado em O₂ 12,6 nm, enquanto a rugosidade para os filmes depositados sobre Pt e LSCO/Pt são de 5,8 nm e 4,3 nm, respectivamente.

Filmes de PCT10 depositados sobre LSCO/Pt (Figuras 3.16-3.17 (e) e (f)) são os que experimentam maior variação de tamanho médio de grãos quando tratados em O₂ 60nm e ar 120nm, enquanto a variação para os demais filmes são menores ficando em 80 nm e 95 nm para filmes depositados sobre Pt e 120 nm e 140 nm para filmes depositados sobre LNO/Pt.

De um modo geral, todos os filmes analisados apresentam boa homogeneidade quanto ao tamanho de grãos - uma única exceção é o filme de PCT10 depositado sobre LNO/Pt e tratado em atmosfera de O₂, que apresenta uma variação maior no tamanho dos grãos como pode ser observado nas Figuras 3.16-3.17 (c).

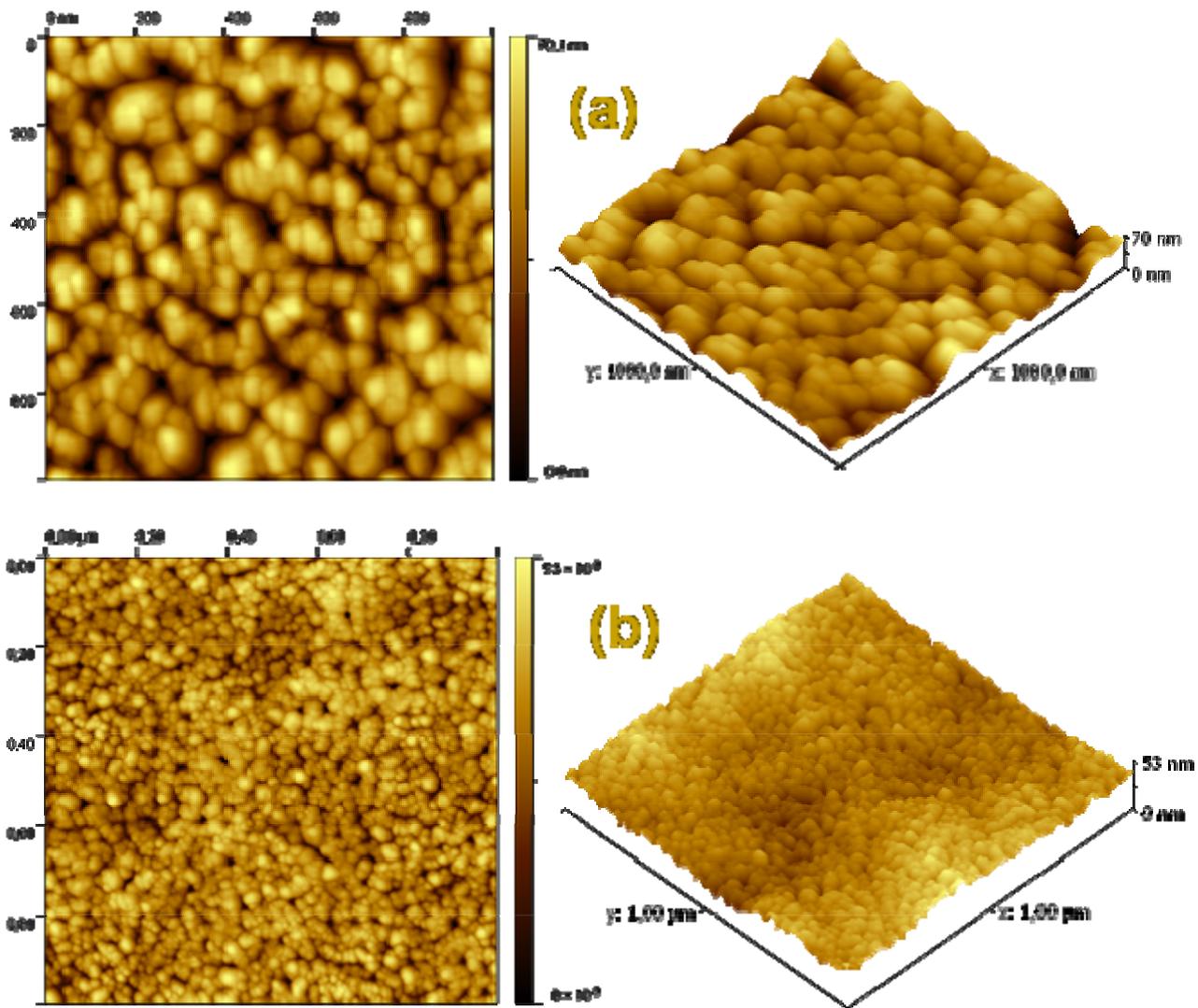


FIGURA 3.15 – Micrografia de Força Atômica para os filmes de eletrodos óxidos: (a) LNO/Pt em 2D e 3D, (b) LSCO/Pt em 2D e 3D

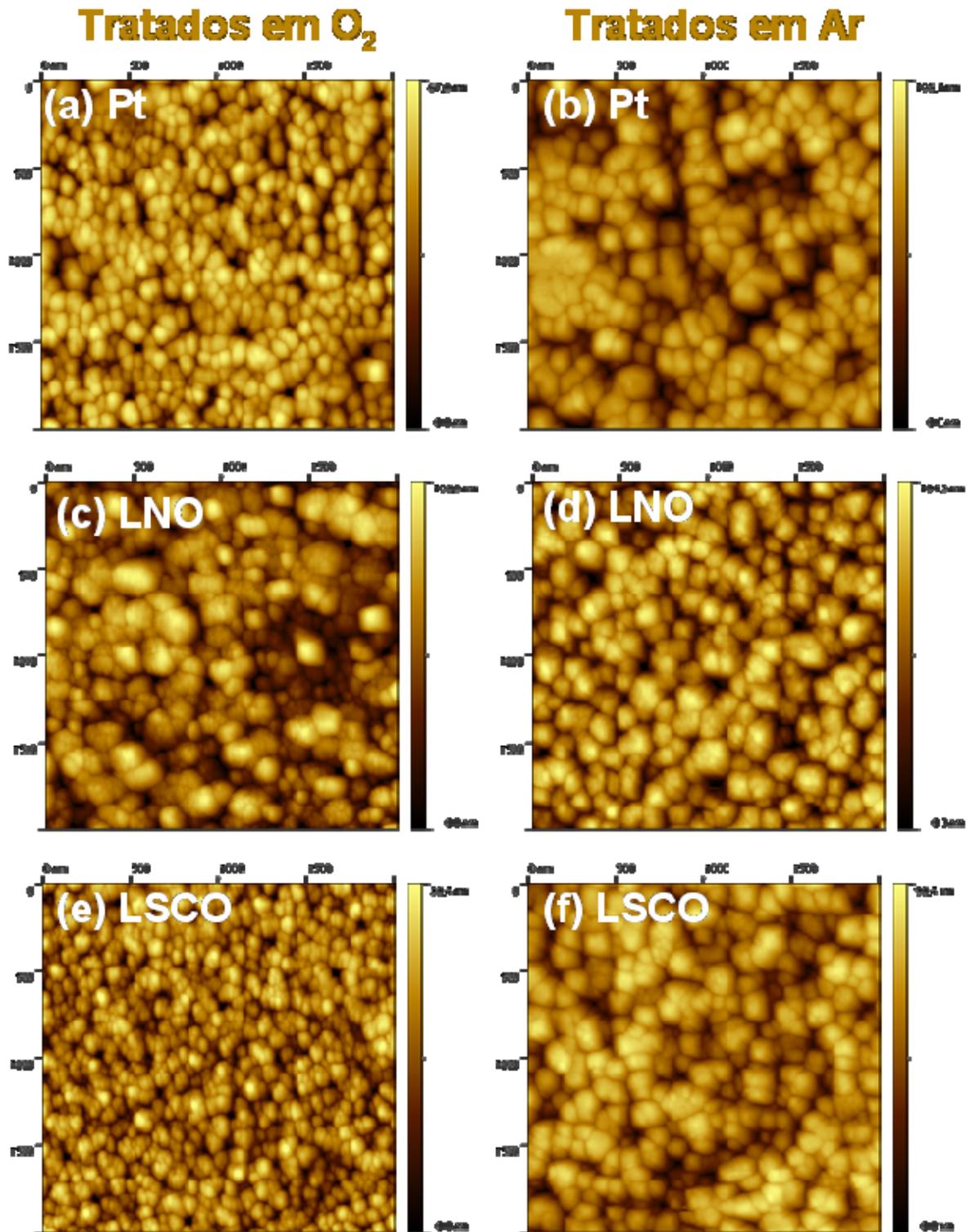


FIGURA 3.16 - Micrografia de Força Atômica 2D de ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) para os filmes de PCT10: (a) PCT10/Pt/ O_2 , (b) PCT10/Pt/ar, (c) PCT10/LNO/ O_2 , (d) PCT10/LNO/ar, (e) PCT10/LSCO/ O_2 e (f) PCT10/LSCO/ar

Tratados em O₂

Tratados em Ar

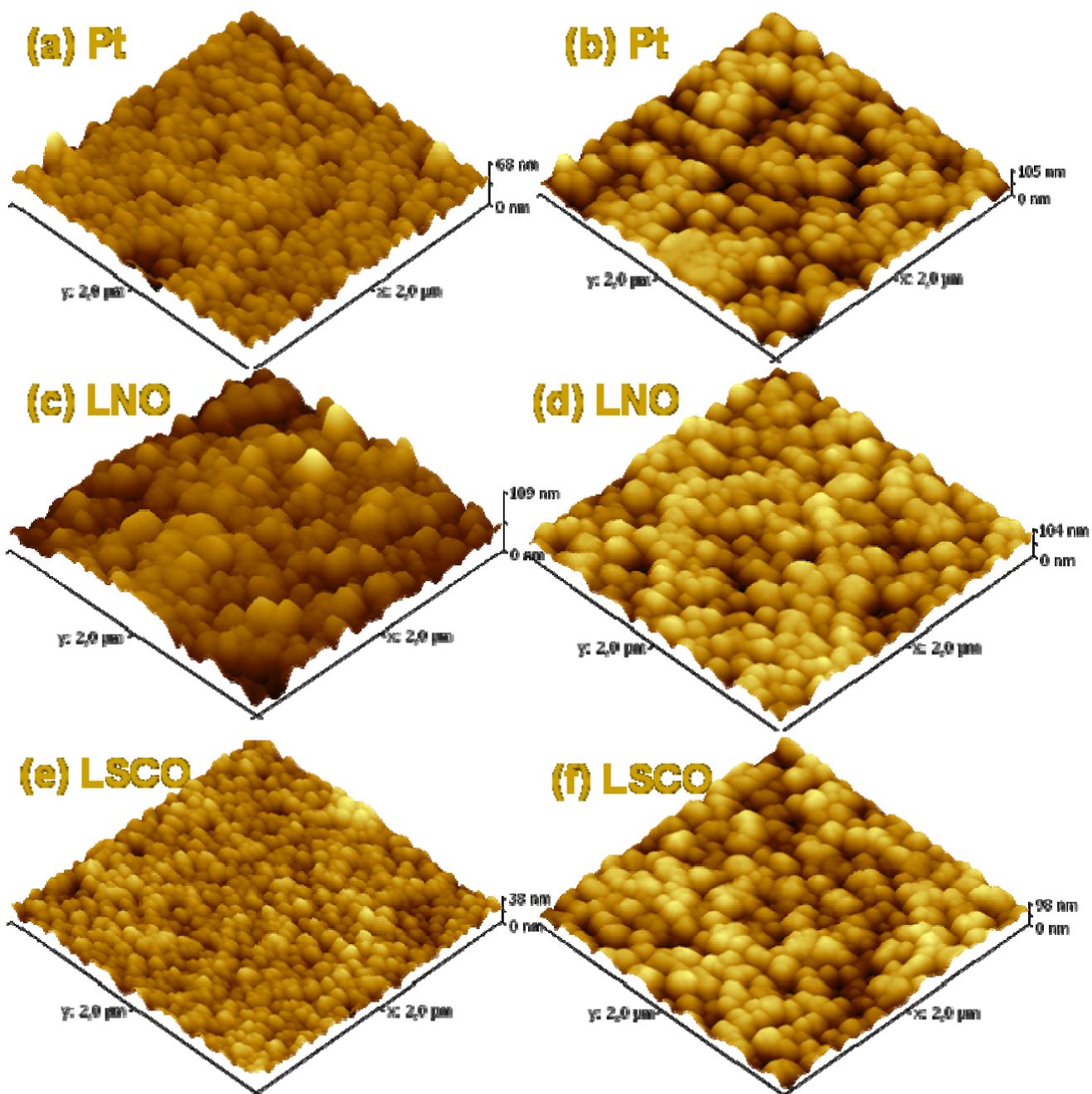


FIGURA 3.17 - Micrografia de Força Atômica 3D de (2μm x 2μm) para os filmes de PCT10: (a) PCT10/Pt/O₂, (b) PCT10/Pt/ar, (c) PCT10/LNO/O₂, (d) PCT10/LNO/ar, (e) PCT10/LSCO/O₂ e (f) PCT10/LSCO/ar

4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.1 Medidas de resistividade para os eletrodos óxidos

As medidas de resistividade para os filmes de LNO e LSCO foram realizadas utilizando-se um multímetro marca HP modelo 34401A. Estas medidas foram feitas à temperatura ambiente ≈ 25 °C, uma vez que a eficiência dos filmes ferroelétricos depositados sobre esses eletrodos foi determinada a essa mesma temperatura.

Inicialmente, os eletrodos de LNO e LSCO foram depositados sobre substrato de Si(100) e tratados a 700°C, por 2h em atmosfera de O₂. No entanto, somente os eletrodos de LNO apresentaram resistividade satisfatória para a deposição de filmes ferroelétricos, pois os filmes de LSCO apresentaram resistividade extremamente alta para sua utilização como eletrodo de base. ^[60] A Tabela 4.1 apresenta os valores de resistividade para os filmes de LNO e LSCO depositados de uma a seis camadas sobre Si(100).

Como não se obteve resistividade satisfatória para os filmes de LSCO depositados sobre Si(100), buscou-se então um outro substrato de baixo valor comercial (quando comparado aos substratos monocristalinos), que possibilitasse a obtenção da resistividade desejada para os eletrodos.

Uma opção foi a utilização do substrato de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100), que apresenta valor comercial razoável e já foi bastante utilizado em trabalhos como eletrodo de base para filmes ferroelétricos. [62]

Com a deposição dos eletrodos de LNO e LSCO sobre Pt(111) obteve-se então valores de resistividade extremamente baixos (Tabela 4.1), além de boa morfologia superficial e baixa rugosidade para os filmes, o que possibilitou a deposição de filmes ferroelétricos.

TABELA 4.1 – Valores de resistividade em (Ω), para os eletrodos depositados sobre Si(100) e Pt(111)

Eletrodos /Nº de camadas	2ª Camada resistividade (Ω)	3ª Camada resistividade (Ω)	4ª Camada resistividade (Ω)	5ª Camada resistividade (Ω)	6ª Camada resistividade (Ω)
LSCO/Si(100)	72 K	25 K	15 K	10 K	9 K
LNO/Si(100)	1,10 K	0,59 K	0,35 K	0,150 K	0,080 K
LSCO/Pt	0,09 K	0,013 K	0,018 K	0,011 K	0,012 K
LNO/Pt	0,31 K	0,006 K	0,003 K	0,003 K	0,004 K

4.2 Constante dielétrica e fator de dissipação ($\tan \delta$), para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt

Os valores de constante dielétrica e fator de dissipação ($\tan \delta$) foram medidos em função da frequência de 0,1 Hz a 12 MHz, para todos os filmes de PCT10, depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt tratados em atmosfera de O_2 e Ar.

Os filmes depositados sobre Pt e tratados em atmosfera de O_2 e ar Figura 4.1, apresentaram valores de constante dielétrica e o fator de dissipação ($\tan \delta$) iguais a 627 e 0,0315 para os filmes tratados em O_2 , e 166 e 0,0185 para os filmes tratados em ar. O valor do PCT10 tratado em O_2 está próximo do valor medido por Pontes et al. para o PCT24.^[24] É importante ressaltar que o valor da constante dielétrica depende de vários fatores como temperatura de tratamento, eletrodo de base e de topo, composição do filme, entre outros. Entretanto, o valor de constante dielétrica para o filme de PCT10 depositado sobre Pt e tratado em atmosfera de O_2 está acima do valor apresentado na literatura por Sirera et al.^[64] que obtiveram valores de constante dielétrica e ($\tan \delta$) para o PCT10 sintetizado pelo método Sol-Gel de 330 e 0,032, respectivamente.

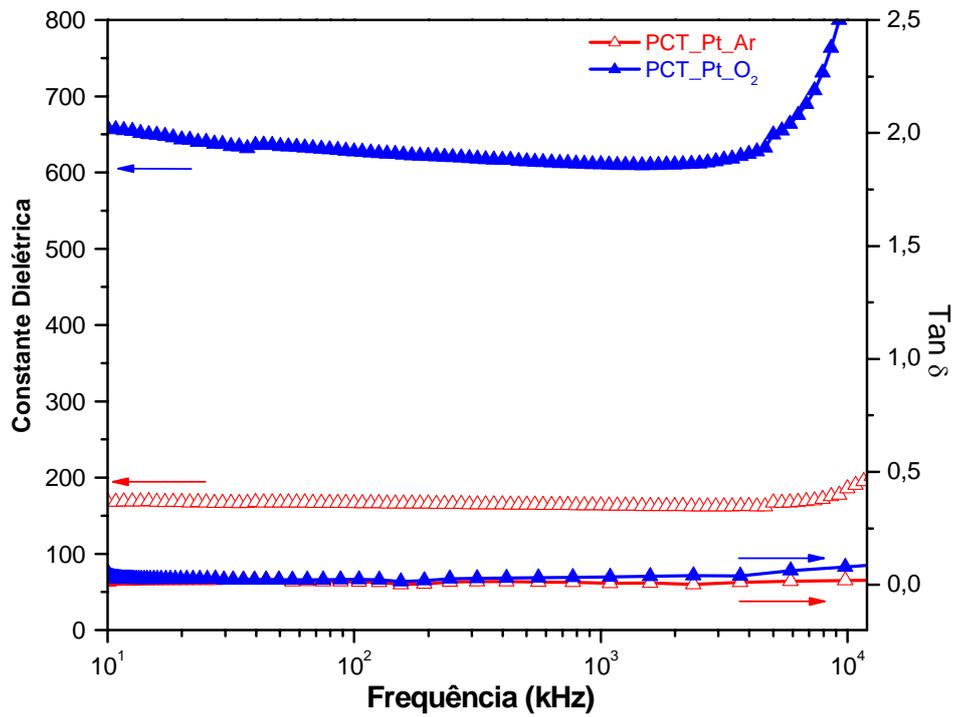


FIGURA 4.1 – Constante dielétrica e fator de dissipação em função da frequência aplicada para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt e tratados a 700°C, por 2h em atmosfera de O₂ e ar

4.2.1 Constante dielétrica e fator de dissipação (Tan δ), para os filmes de PCT10 depositados sobre LNO/Pt

Os valores de constante dielétrica e fator de dissipação para os filmes depositados sobre LNO/Pt e tratados em atmosfera de O₂ e ar Figura 4.2, foram 503 - 0,0891 e 189 – 0,023 medidos a 100 kHz, respectivamente. Existe uma diminuição do valor da constante dielétrica para os filmes tratados em ar, em relação aos tratados em O₂. Por outro lado, pode-se destacar a diminuição da constante dielétrica e o aumento do fator de dissipação em frequências muito altas como pode-se observar no gráfico da Figura 4.2. Esse efeito pode estar relacionado à interação existente entre o filme e o eletrodo de LNO que pode causar uma distorsão na estrutura do filme. Deve-se salientar também que a variação da constante dielétrica, em função da frequência, para o filme cristalizado em ar, não é grande indicando uma boa interface filme/eletrodo. Já para o filme cristalizado em atmosfera de O₂, a variação da constante dielétrica foi maior, indicando efeitos de cargas superficiais na interface.

Um resultado importante é que os filmes depositados sobre eletrodo óxido de LNO apresentaram valores de constante dielétrica menores que os depositados sobre Pt, mas ainda são considerados relativamente altos quando comparados aos encontrados para o PCT10 na literatura.

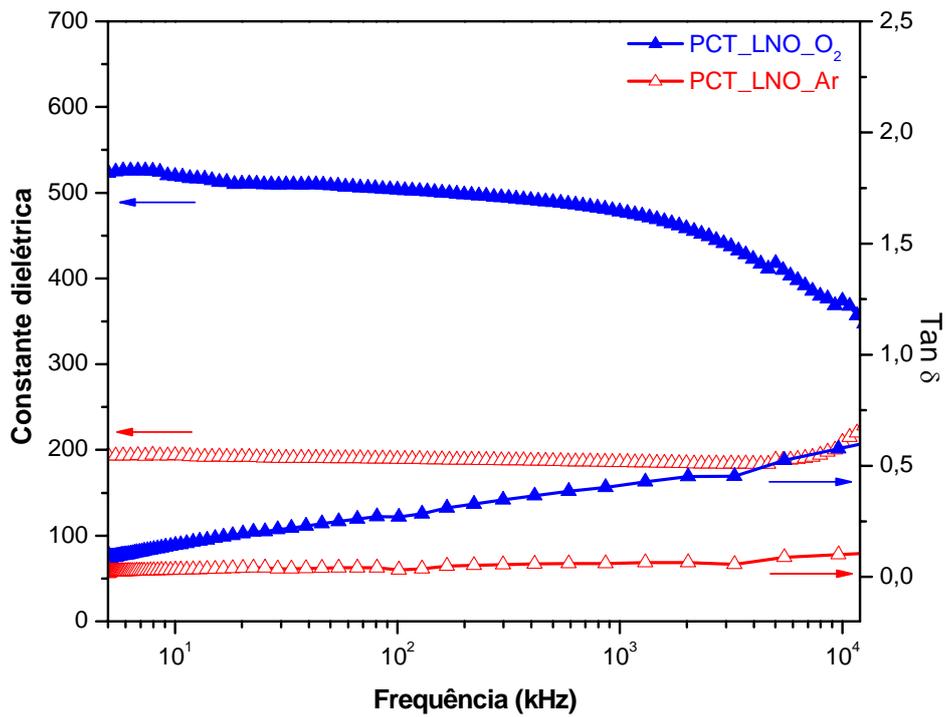


FIGURA 4.2 – Constante dielétrica e fator de dissipação em função da frequência aplicada para os filmes de PCT10 depositados sobre LNO/Pt, e tratados a 700°C por 2h, em atmosfera de O₂ e ar

4.2.2 Constante dielétrica e fator de dissipação ($\tan \delta$), para os filmes de PCT10 depositados sobre LSCO/Pt

De acordo com a Figura 4.3, filmes depositados sobre LSCO/Pt e tratados em atmosfera de O_2 e ar, apresentaram valores de constante dielétrica e o fator de dissipação ($\tan \delta$) iguais a 534 e 0,1228 para os tratados em O_2 , e 112 e 0,1893 para os tratados em ar.

O filme de PCT10 depositado sobre LSCO/Pt e tratado em O_2 apresenta característica muito parecida com o do PCT10 depositado sobre Pt. No entanto, o valor de fator de dissipação encontra-se bem acima do observado para a Pt e isso pode ser atribuído ao fato da variação do eletrodo de base alterar a microestrutura do PCT10.

Como foi observada para o LNO/Pt, também para o LSCO/Pt a variação da constante dielétrica, em função da frequência para o filme cristalizado em ar, não é grande, indicando uma boa interface filme/eletrodo. Já para o filme cristalizado em O_2 , a variação da constante dielétrica foi maior, indicando efeitos de cargas superficiais na interface.

Os valores de constante dielétrica e fator de dissipação para todos os filmes sintetizados estão colocados na Tabela 4.2, e todos os gráficos estão ilustrados nas Figuras 4.4 e 4.5.

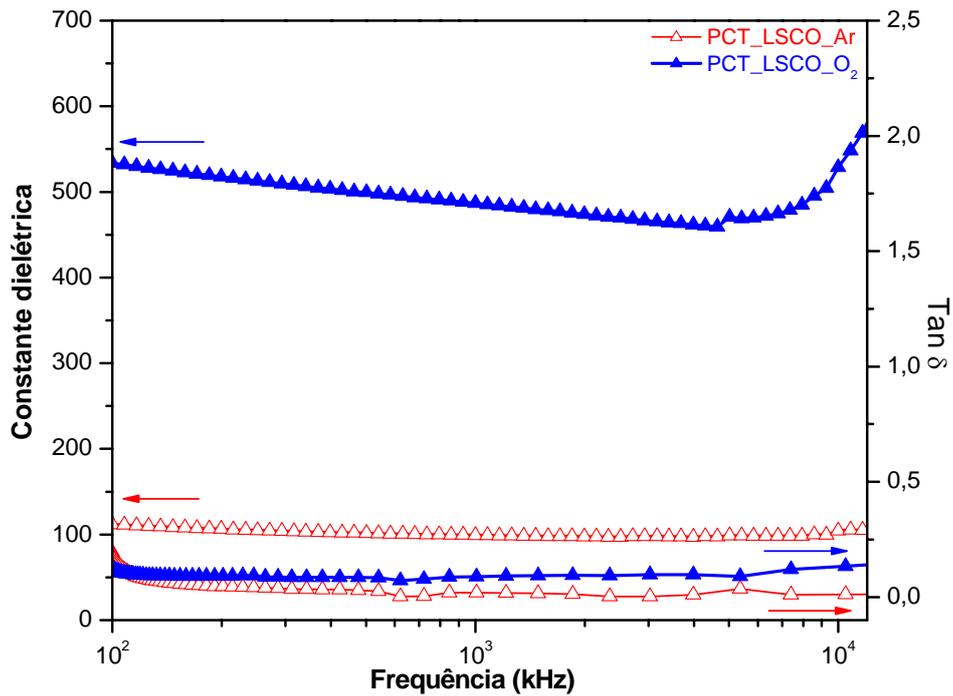


FIGURA 4.3 – Constante dielétrica e fator de dissipação, em função da frequência aplicada, para os filmes de PCT10, depositados sobre LSCO/Pt, e tratados a 700°C por 2h em atmosfera de O₂ e ar

TABELA 4.2 – Valores de constante dielétrica e perda dielétrica medidas a 100kHz para os filmes de PCT10 depositados em Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt em O₂ e ar

Filmes tratados em O ₂			Filmes tratados em ar		
Filme	Constante dielétrica	Perda dielétrica	Filme	Constante dielétrica	Perda dielétrica
PCT_Pt_O ₂	627	0,0315	PCT_Pt_ar	166	0,0185
PCT_LNO_O ₂	503	0,0891	PCT_LNO_ar	189	0,0230
PCT_LSCO_O ₂	534	0,1228	PCT_LSCO_ar	112	0,1893

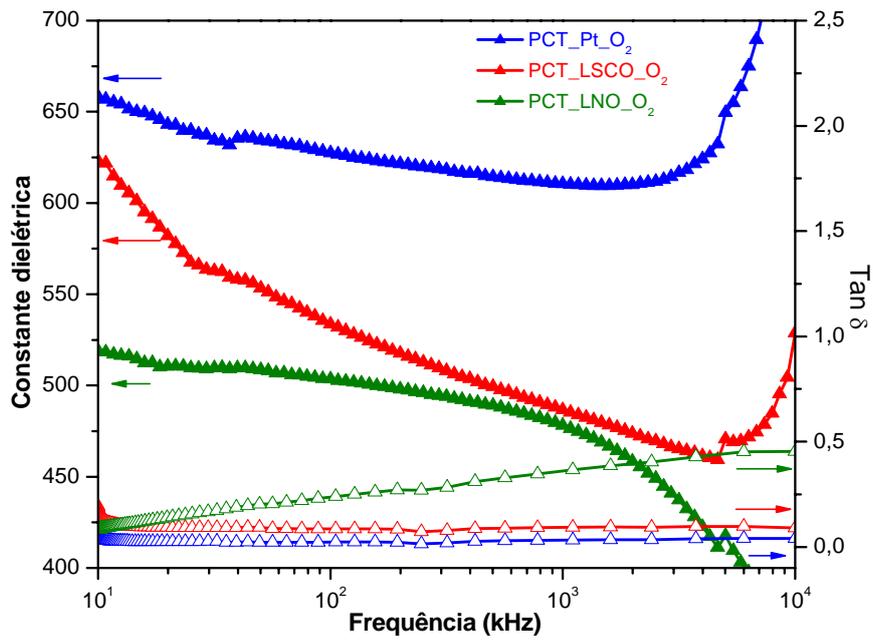


FIGURA 4.4 – Constante dielétrica e perda dielétrica para os filmes tratados em O₂

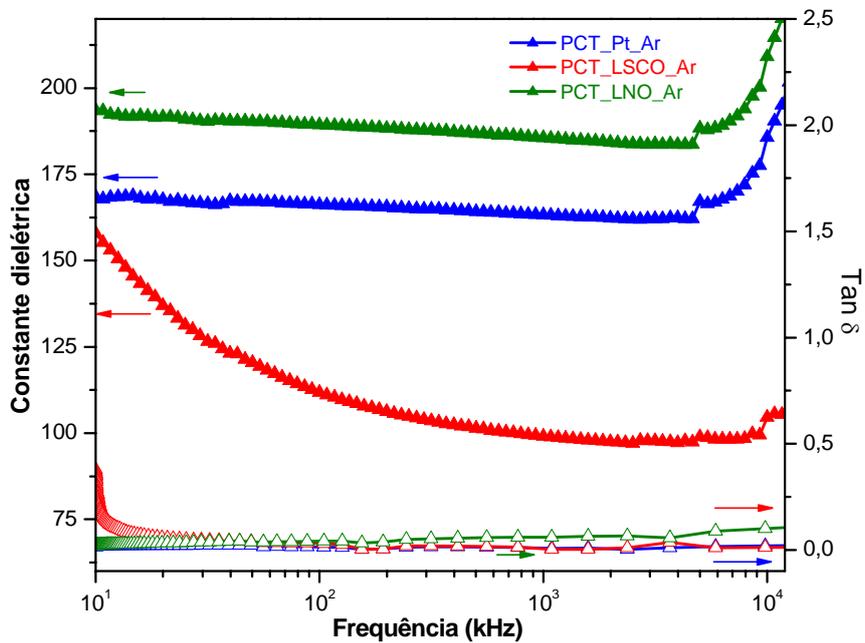


FIGURA 4.5 – Constante dielétrica e perda dielétrica para os filmes tratados em ar

4.3 Medidas de capacitância versus voltagem

Este estudo possibilitou verificar o comportamento não-linear da capacitância, em função do campo aplicado. A presença de dois picos é característica de um material ferroelétrico e pode ser atribuída à inversão dos domínios ferroelétricos. Esse comportamento pôde ser observado para todos os filmes analisados.

Os resultados de C-V para os filmes tratados em O₂ e ar estão ilustrados nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente.

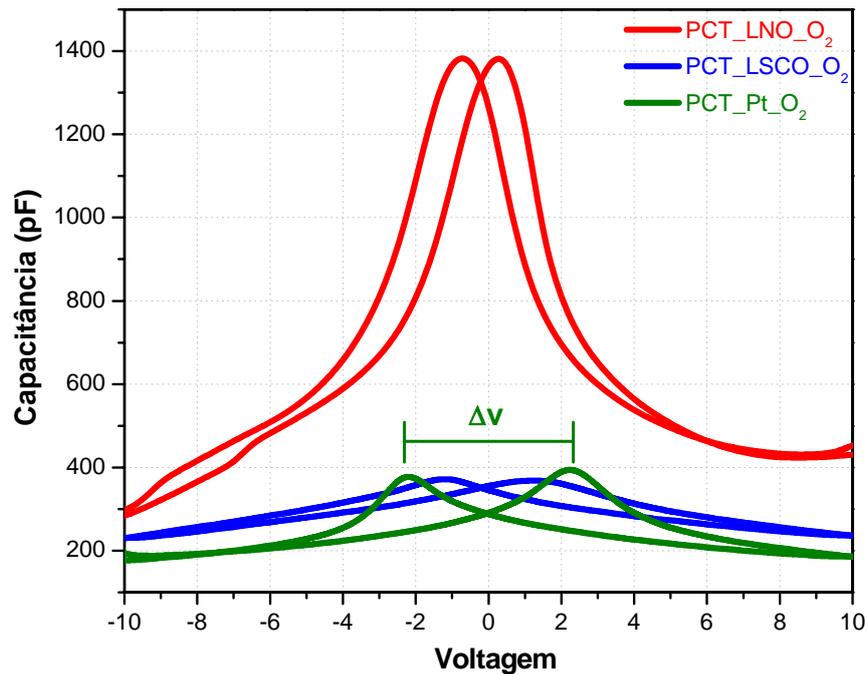


FIGURA 4.6 – Curva C-V característica para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt tratados em O₂

Pode-se observar que a capacitância (pF), variou de 193 para 395 no filme de PCT10 depositado sobre Pt, de 235 para 395 no filme de PCT10 depositado sobre LSCO/Pt e a principal variação ocorreu para o filme de PCT10 depositado sobre LNO/Pt, que foi de 296 para 1390. Quando se observa, também, a variação da voltagem (ΔV), em que é medida a variação entre os picos de capacitância máxima para inversão de polarização de acordo com a Figura 4.6, é possível verificar que, para os filmes depositados sobre LNO/Pt esse valor é de 1,0V, enquanto que, para os filmes depositados sobre LSCO/Pt e Pt são de 2,5V e 4,5V, respectivamente.

TABELA 4.3 – Valores de variação da capacitância e variação da voltagem (ΔV), para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt e tratados em atmosfera de O_2

Filmes	Variação capacitância (pF)	Variação voltagem (ΔV)
PCT10_Pt_ O_2	193 – 395	4,5 V
PCT10_LSCO_ O_2	235 – 325	2,5 V
PCT10_LNO_ O_2	296 – 1390	1,0 V

Esses valores mostram-se extremamente coerentes com o modelo proposto no capítulo 3, em que os parâmetros de rede são calculados apresentando a tendência dos filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, de terem uma mudança de fase, em função da interação filme/eletrodo, indo da fase tetragonal ferroelétrica para a fase pseudocúbica paraelétrica, na qual a tetragonalidade diminui para os diferentes tipos de eletrodos, de acordo com Pt>LSCO/Pt>LNO/Pt.

Para os filmes de PCT10 depositados sobre os eletrodos de Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, e tratados em atmosfera de ar (Figura 4.7), observa-se uma forte similaridade com os resultados obtidos para os filmes tratados em O_2 . Porém, os valores de capacitância para os filmes tratados em atmosfera de ar são menores que os tratados em atmosfera de O_2 .

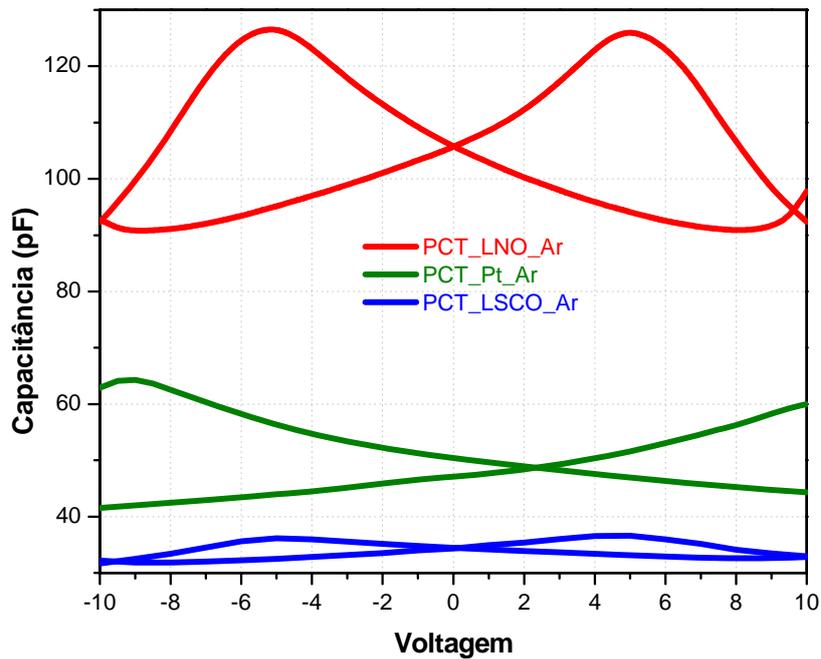


FIGURA 4.7 – Curva C-V característica para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de ar 100K.

TABELA 4.4 – Valores de variação da capacitância e variação da voltagem (ΔV), para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt, tratados em atmosfera de ar

Filmes	Variação capacitância (pF)	Variação voltagem (ΔV)
PCT10_Pt_ar	44 - 64	19 V
PCT10_LSCO_ar	33 - 36	10 V
PCT10_LNO_ar	97 - 127	10 V

Os resultados apresentados para os filmes de PCT10 tratados em ar (Tabela 4.4) apresentam uma similaridade com os resultados dos filmes tratados em O₂, mas vale ressaltar que os valores de capacitância foram inferiores aos valores para filmes tratados em atmosfera de O₂. Observa-se também que o valor de (ΔV) aumentou muito e talvez esse fato também possa estar relacionado aos valores de c/a calculados no capítulo 3. Essa relação pode ser pensada, pois os valores para filmes tratados em ar são bem maiores que os tratados em O₂, e os valores para os filmes depositados em Pt ($c/a = 1,051$) e LSCO/Pt ($c/a = 1,047$) estão bem mais próximos que para o valor dos depositados em LNO/Pt ($c/a = 1,030$), mostrando uma alta tetragonalidade e ferroeletricidade para os dois primeiros e uma diminuição para o último, o que reflete nos valores de capacitância para os filmes tratados em atmosfera de ar.

4.4 Histerese Ferroelétrica

4.4.1 Histerese Ferroelétrica – resultados obtidos para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em atmosfera de O₂

Os filmes de PCT10 depositados sobre os eletrodos de Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt e tratados em atmosfera de O₂ foram medidos usando uma voltagem de 5V e frequência de 100 kHz.

Os valores de polarização remanescente (P_r) apresentados nos filmes foram muito próximos (Tabela 4.5), porém, observa-se uma diminuição nesses valores com a mudança de eletrodo: o filme depositado sobre Pt apresenta valor de $P_r = 11,23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o filme depositado sobre LSCO/Pt valor de $P_r = 9,90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e o filme depositado sobre LNO/Pt valor de $P_r = 7,56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Esses resultados podem ser atribuídos à variação das propriedades elétricas dos filmes que tendem a passar de ferroelétrico para paraelétrico com a variação dos eletrodos. Esse efeito influencia também os valores de campo coercitivo (E_c), que são de 187,38 kV/cm para o filme depositado sobre Pt, de $E_c = 143,90 \text{ kV}/\text{cm}$ para o filme depositado sobre LSCO/Pt e de $E_c = 89,00 \text{ kV}/\text{cm}$ para o filme depositado sobre LNO/Pt. A Figura 4.8 apresenta os gráficos para os filmes descritos acima.

TABELA 4.5 - Valores de polarização remanescente (P_r) e campo Coercitivo (E_c) para os filmes depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em atmosfera de O_2

Filmes	Polarização Remanescente (P_r) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Campo Coercitivo (E_c) (kV/cm)
PCT10_Pt_ O_2	11,23	187,38
PCT10_LSCO_ O_2	9,90	143,90
PCT10_LNO_ O_2	7,56	89,00

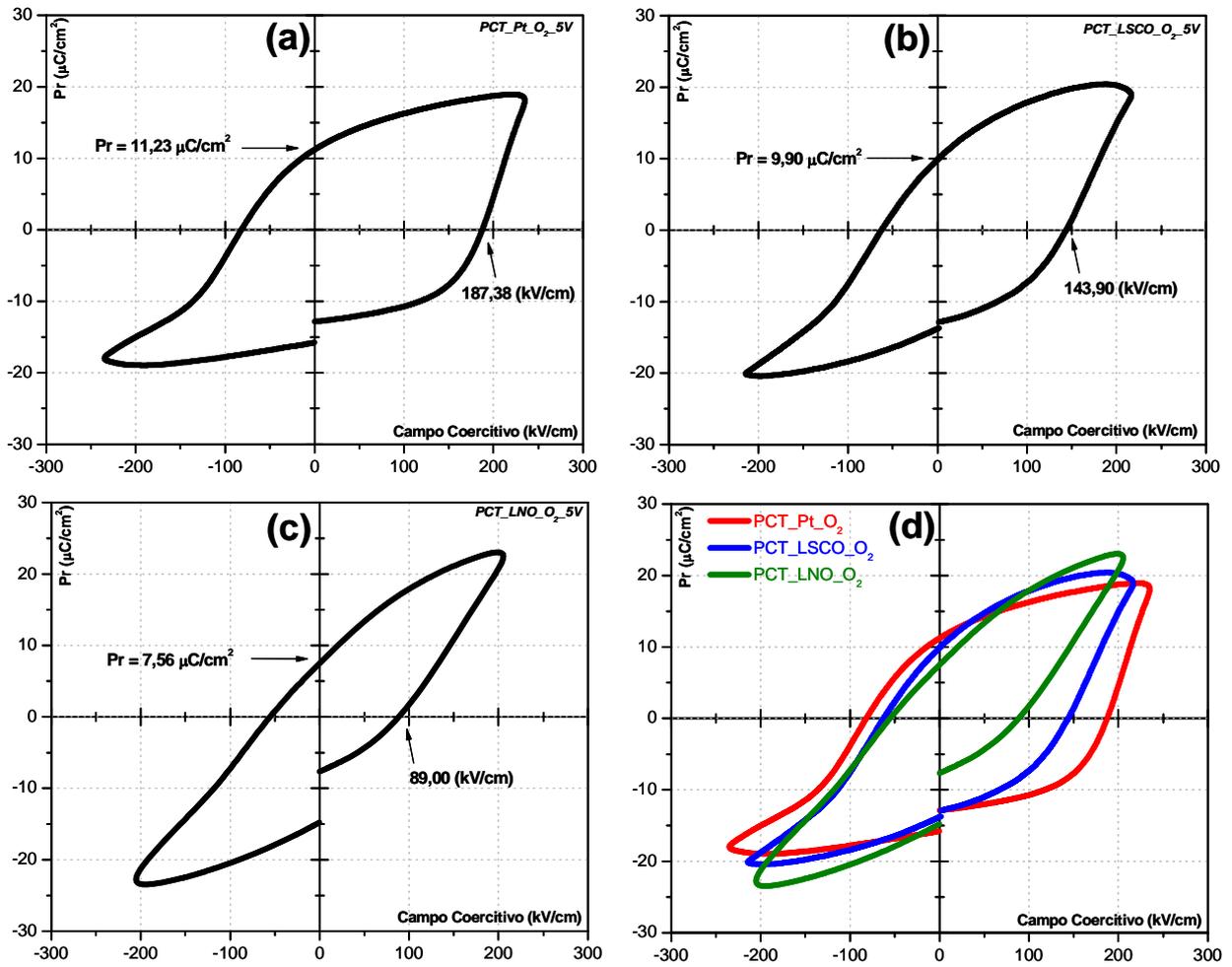


FIGURA 4.8 – Curva de Histerese para os filmes de PCT10 tratados em atmosfera de O_2 e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt e (d) sobreposição das curvas

4.4.2 Histerese Ferroelétrica – resultados obtidos para os filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em atmosfera de ar

Os filmes de PCT10 depositados sobre os eletrodos de Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt e tratados em atmosfera de ar foram medidos usando-se uma voltagem de 20V e frequência de 100 kHz.

O comportamento para os valores de polarização remanescente (P_r) para os filmes tratados em ar (Tabela 4.6), apresentam um comportamento diferente dos tratados em O_2 .

É bom ressaltar, inicialmente, que nas medidas de histerese para os filmes tratados em ar, foi aplicada uma voltagem de 20V, bem maior que para os tratados em O_2 cuja voltagem foi de 5V. Mesmo com o aumento da voltagem os valores de polarização remanescente para os filmes tratados em ar foram: Pt ($P_r = 11,38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), LSCO/Pt ($P_r = 11,35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) e LNO/Pt ($P_r = 7,69 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), ficando próximos aos valores obtidos para os filmes tratados em O_2 .

Contudo, essa variação não se aplica aos valores de campo coercitivo (E_c), que apresenta menor valor para o filme de LSCO/Pt ($E_c = 187,11 \text{ kV}/\text{cm}$) e valores mais altos para o filme sobre LNO/Pt ($E_c = 217,18 \text{ kV}/\text{cm}$) e para o filme depositado sobre Pt ($E_c = 257,18 \text{ kV}/\text{cm}$). A Figura 4.9 apresenta os gráficos para os filmes descritos acima.

De modo geral, deve-se destacar que os filmes de PCT10 depositados sobre eletrodo de LSCO/Pt tratados tanto em ar como em O₂, foram os que apresentaram as melhores propriedades ferroelétricas, com valores de polarização remanescente próxima aos dos filmes depositados sobre Pt, mas com valor de campo coercitivo bem menor, o que possibilita um melhor desempenho do filme.

TABELA 4.6 - Valores de polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) para os filmes depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt tratados em atmosfera de ar

Filmes	Polarização Remanescente (P_r) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Campo Coercitivo (E_c) (kV/cm)
PCT10_Pt_ar	11,38	257,18
PCT10_LSCO_ar	11,35	187,11
PCT10_LNO_ar	7,69	217,18

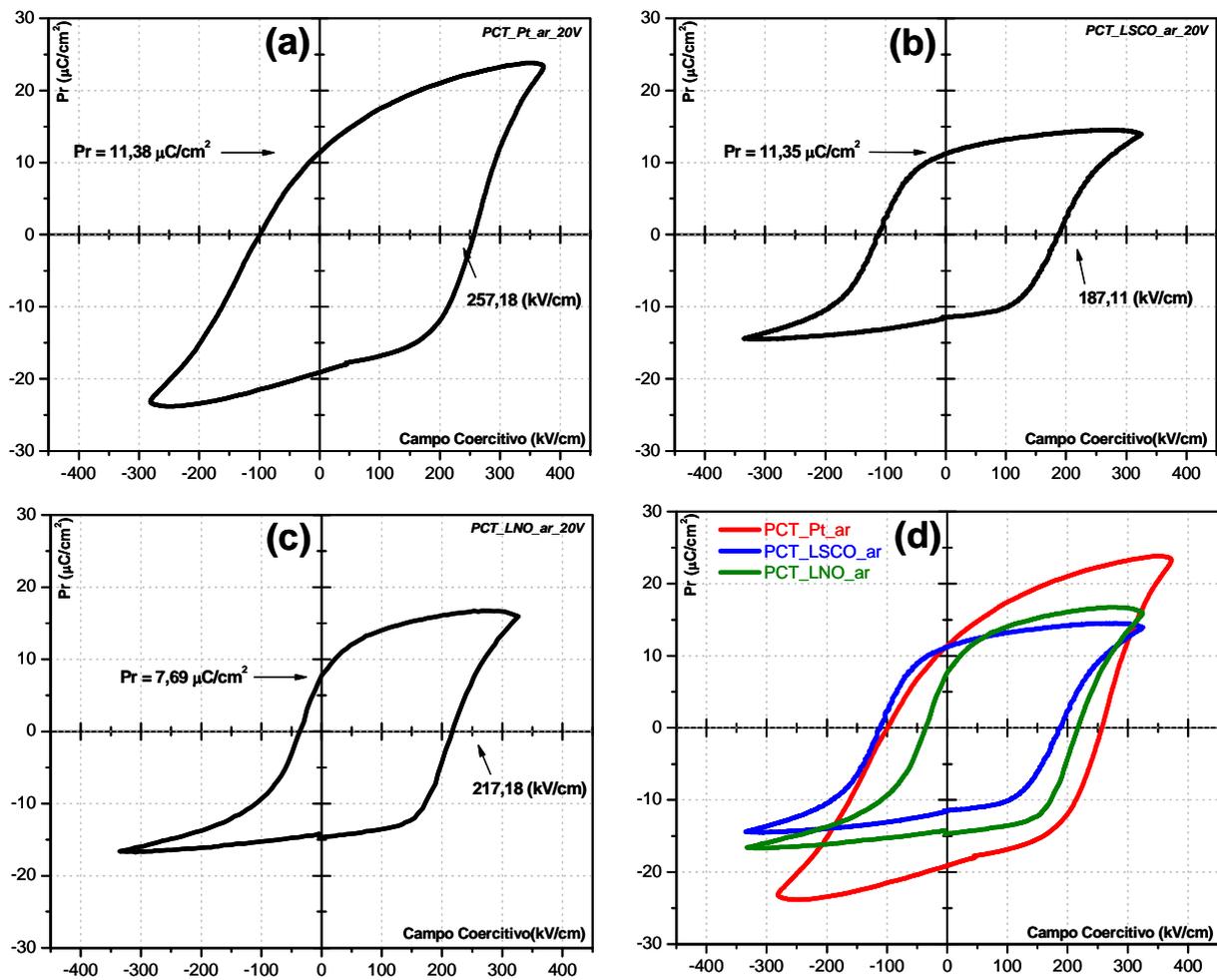


FIGURA 4.9 – Curva de Histerese para os filmes de PCT10 tratados em atmosfera de ar e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt e (d) sobreposição das curvas

Por último, vale destacar que os filmes de PCT10 tratados em ar apresentaram uma resistividade à aplicação de altas voltagens (acima de 60V), sem que ocorresse a degradação do capacitor, diferente do que ocorreu com filmes tratados em O₂, que resistiram no máximo a 15V.

A Figura 4.10 apresenta curvas de histerese em diferentes voltagens para os filmes depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em ar.

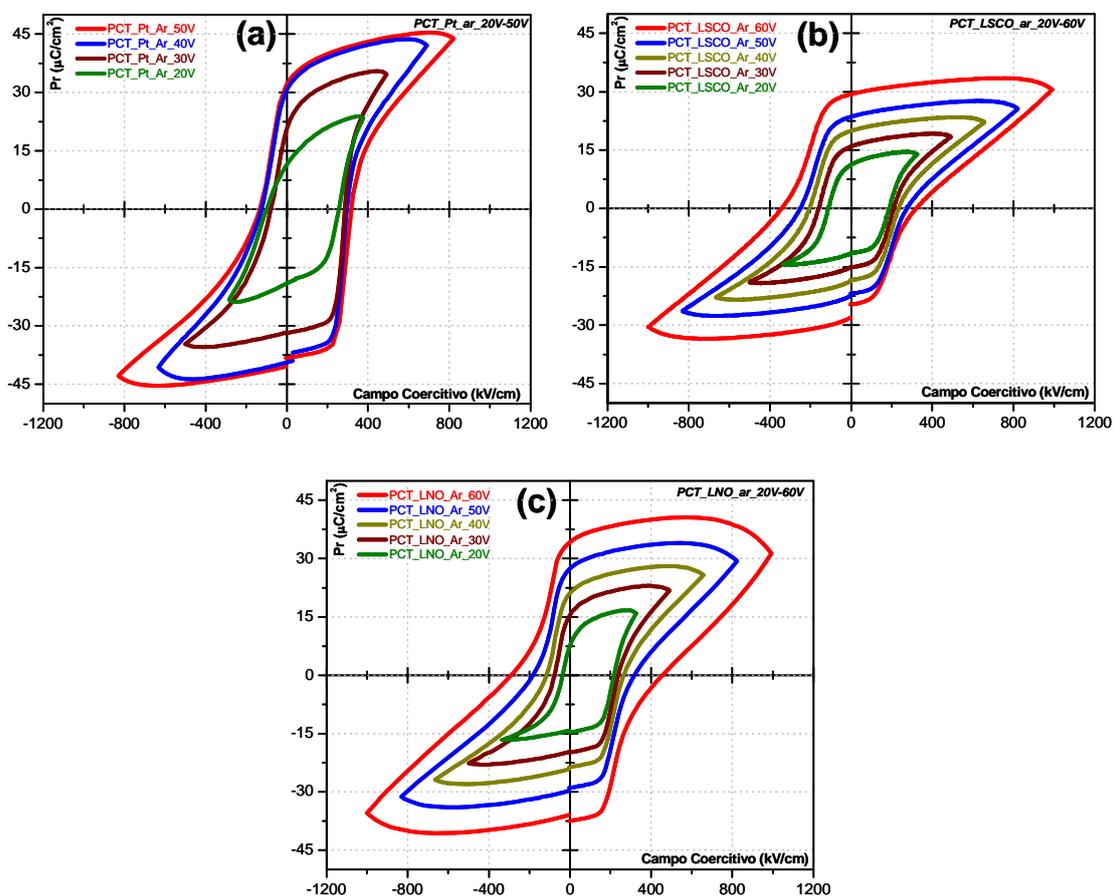


FIGURA 4.10 - Curvas de Histerese ($P-E$) medidas em diferentes voltagens para os filmes depositados sobre Pt, LSCO/Pt e LNO/Pt, tratados em ar

4.5 Medidas de Tensão-Corrente

A Figura 4.17 ilustra os gráficos de $(I-V)$ para os filmes tratados em O_2 , que estão apresentados na forma de densidade de corrente de fuga *versus* a voltagem aplicada (V), numa escala de $\log(J)$ por $\log(V)$. Na Figura 4.11 é possível destacar dois pontos distintos: na região de baixa voltagem a densidade de corrente de fuga é proporcional à voltagem aplicada, enquanto que na região de voltagem um pouco mais alta (entre 2 e 3V) a densidade de corrente de fuga aumenta exponencialmente.

Pontes et al. atribui essa transição de linear para exponencial à passagem de uma região ôhmica para uma outra região com caráter não ôhmico.^[24] Os valores de densidade de corrente de fuga estão na ordem de 10^{-7} A/cm², duas ordens de grandeza acima dos valores obtidos no trabalho citado acima. No entanto, os valores medidos por Pontes et al. são para o PCT24, o que impossibilita uma comparação mais detalhada.

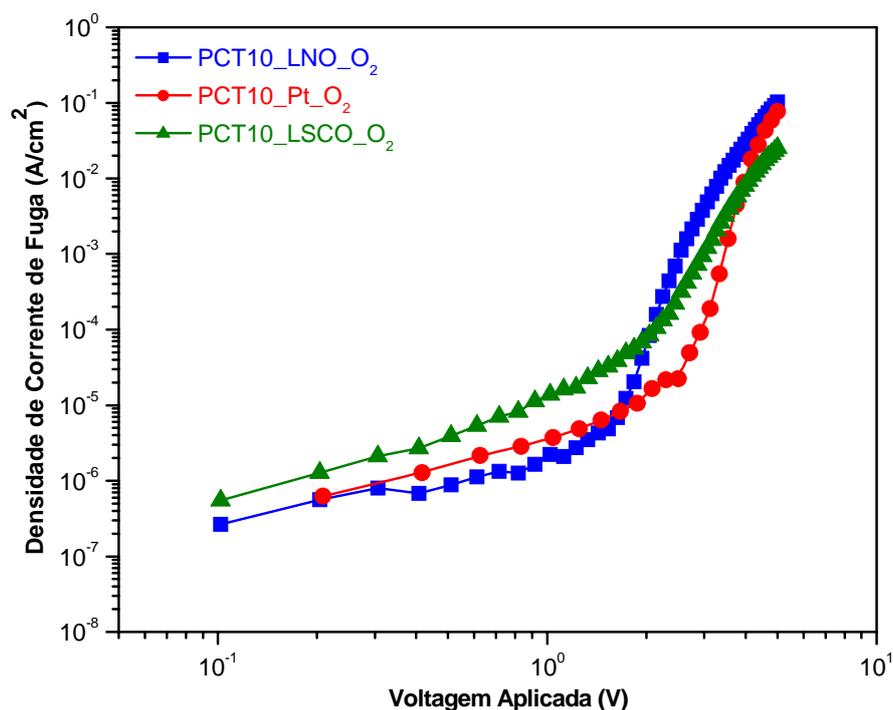


FIGURA 4.11 – Logaritmo da densidade de corrente de fuga $\log(J)$, em função da voltagem aplicada $\log(V)$ para filmes de PCT10, tratados em O₂

Para o filme de PCT10 depositado sobre Pt e tratado em ar Figura 4.12 observa-se um comportamento parecido com o do filme tratado em O₂. Porém, nesse caso a região de transição de linear (ôhmica) para exponencial (não ôhmica), ocorre em uma região de voltagem bem acima da anterior próxima de 9V. Já os filmes depositados sobre LNO/Pt e LSCO/Pt não apresentam um ponto de inflexão visível, mantendo o caráter ôhmico em voltagem superior a 15V.

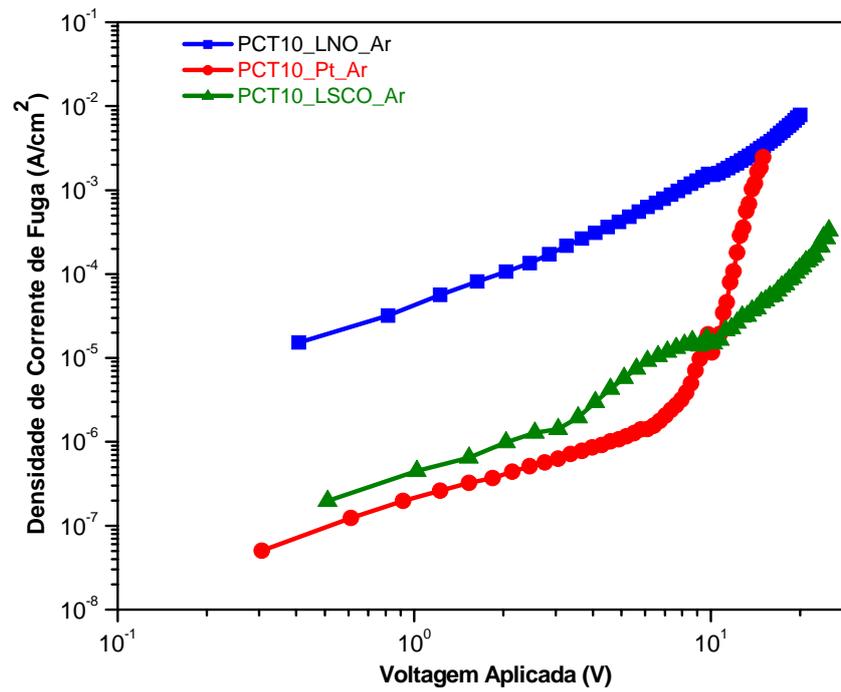


FIGURA 4.12 – Logaritmo da densidade de corrente de fuga $\log(J)$, em função da voltagem aplicada $\log(V)$ para filmes de PCT10, tratados em ar

4.6 Resistência à Fadiga

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.13, para os filmes tratados em O₂, o melhor desempenho foi do filme de PCT10, depositado sobre LNO/Pt, que não apresentou nenhuma fadiga por polarização após 10⁸ ciclos. A Figura 4.14 (c) ilustra a Histerese antes e após a fadiga.

Para esse filme, destaca-se também, o fato do mesmo apresentar, tanto para polarização positiva, como para a polarização negativa, um aumento de 6% e 4% da polarização inicial, respectivamente. Isso pode ser explicado, provavelmente, por uma alteração na mobilidade dos domínios, ou seja, alguns domínios estavam imobilizados ("pinned") e após um certo número de ciclos de polarização e despolarização ocorreu a mobilização desses domínios ("unpinning") e estes passaram a contribuir para a polarização remanescente. Esse mesmo fenômeno foi observado por Zanetti para filmes ferroelétricos de SrBi₂Ta₂O₉ (SBT).

Para o filme de PCT10 tratado em O₂ e depositado sobre Pt, o ensaio de fadiga por polarização apresentou uma variação não uniforme da degradação, no qual o lado positivo sofreu uma degradação de 6%, que pode ser considerada baixa, e o lado negativo sofreu uma degradação bem maior, o equivalente a 27%, o que mostra uma maior deficiência para a polarização

negativa. A Figura 4.13 (a) apresenta a Histerese antes e após a Fadiga para o filme de PCT10 depositado sobre Pt.

Já para o filme de PCT10 depositado sobre LSCO/Pt era esperado um resultado parecido com o do filme depositado sobre LNO/Pt. No entanto, podemos ver na Figura 4.13 (b), que o filme sofreu uma degradação de 29% para a polarização positiva e 24 % para a polarização negativa. Tais comportamentos podem estar relacionados à fácil polarização do filme depositado sobre LSCO/Pt a baixas voltagens, e o valor de 5V pode estar muito próximo do limite suportado pelo filme, enquanto os outros filmes suportam voltagens maiores. A Figura 4.14 (b), mostra a Histerese antes e após a Fadiga para o filme depositado sobre LSCO/Pt.

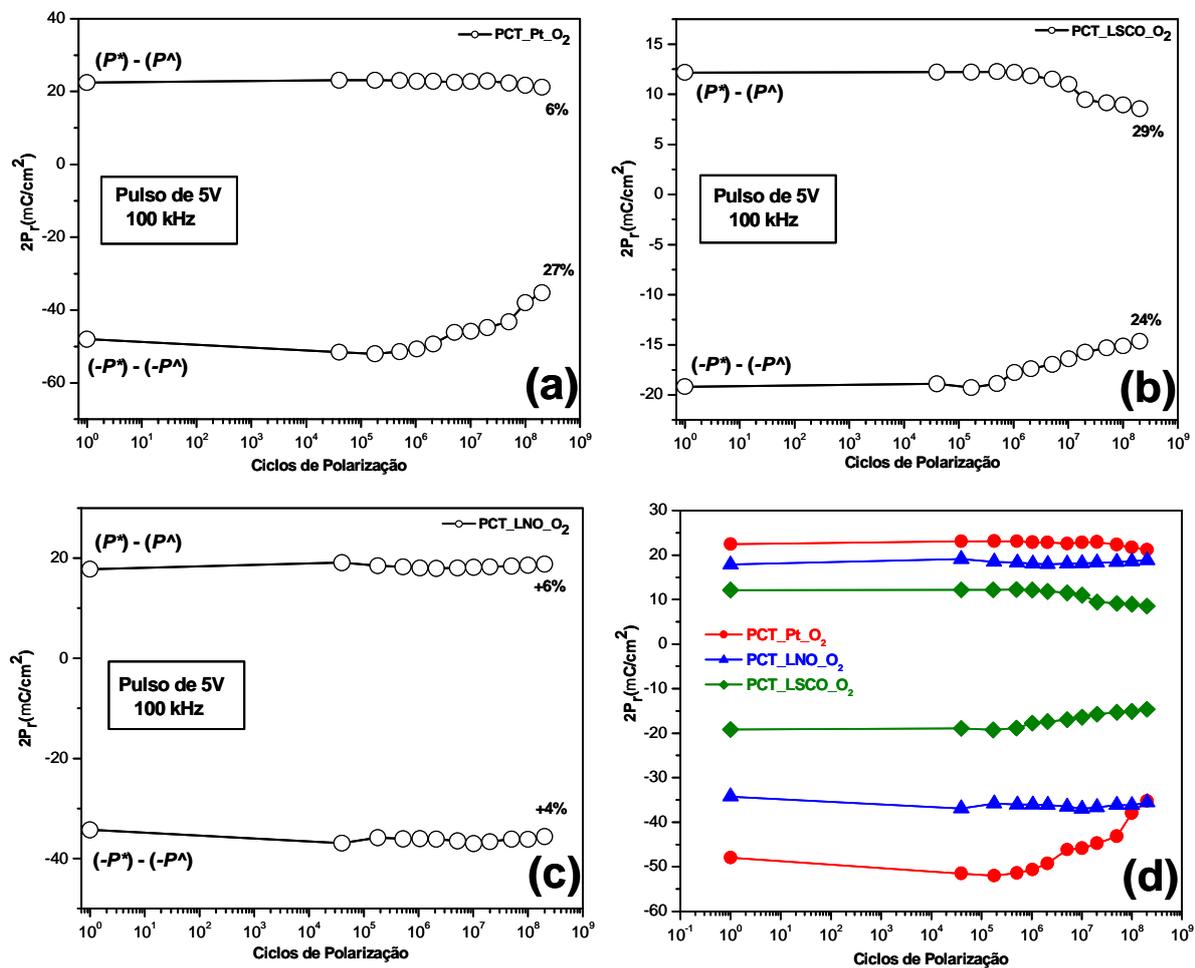


FIGURA 4.13 – Curva de Fadiga por Polarização para filmes de PCT10 tratados em O₂ e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt e (d) sobreposição das curvas

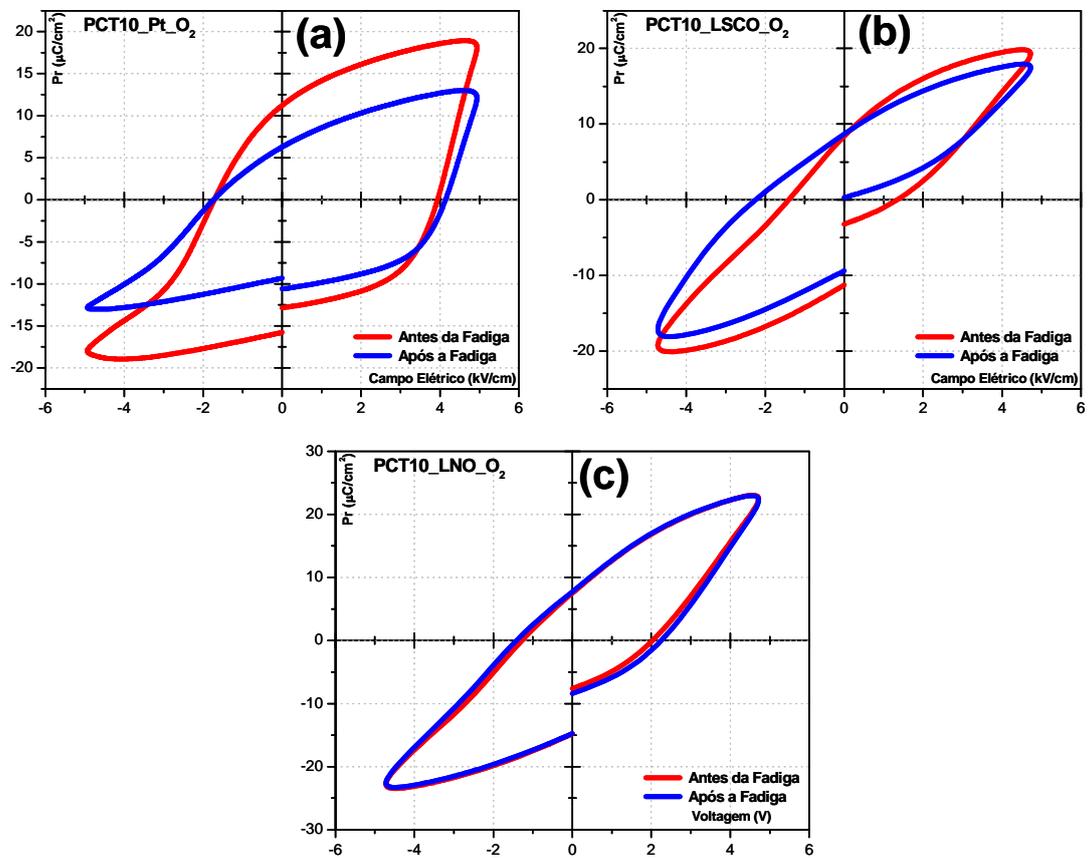


FIGURA 4.14 – Curvas de Histerese antes e após Fadiga para filmes de PCT10 tratados em O₂ e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt

Diferentemente dos resultados obtidos para os filmes tratados em O₂, os filmes tratados em ar apresentaram alto grau de degradação para as medidas de Fadiga por Polarização. O pior resultado foi obtido para o filme de PCT10 depositado sobre Pt (Figura 4.15 (a)), em que a degradação da polarização remanescente foi total. A Figura 4.16 (a) comprova essa degradação.

O filme de PCT10 depositado sobre LSCO/Pt (Figura 4.15 (b)) também apresentou grau de degradação elevado com valores finais de 11% para polarização positiva e 18% para polarização negativa. Essa degradação também pode ser visualizada na Figura 4.16 (b).

De acordo com a Figura 4.15 (c), o filme de PCT10 depositado sobre LNO/Pt sofreu menor degradação da polarização remanescente que os outros dois. Entretanto, os valores de 27% para polarização positiva e 31% para polarização negativa, podem ser considerados altos se comparados com a eficiência desse eletrodo quando o filme é tratado em O₂. A Figura 4.16 (c) mostra a Histerese para esse filme antes e após a Fadiga.

Vale destacar também que o filme depositado sobre LNO/Pt apresentou algumas variações na curva de Fadiga, onde para valores até 10⁴ ciclos de polarização o filme apresentou degradação da polarização remanescente, após isso o filme teve um aumento de polarização na região de 10⁵ até 10⁷ ciclos de polarização, e após 10⁷ ciclos ele voltou a sofrer degradação. Simões et al. observaram mecanismo semelhante para filmes de Niobato de Lítio (LiNbO₃)

depositados sobre Pt(111). Os autores atribuem esse fenômeno a um aumento do mecanismo de polarização, o que conduz a um aumento local de condutividade do filme na região acerca dos sítios de nucleação. Nesta região, a Fadiga é dependente da amplitude do campo e da duração total dos pulsos de Fadiga. Após 10^7 ciclos o aumento da corrente local, eventualmente, destrói localmente a interface do filme/eletrodo, levando a uma redução do mecanismo de polarização dos ciclos. [65]

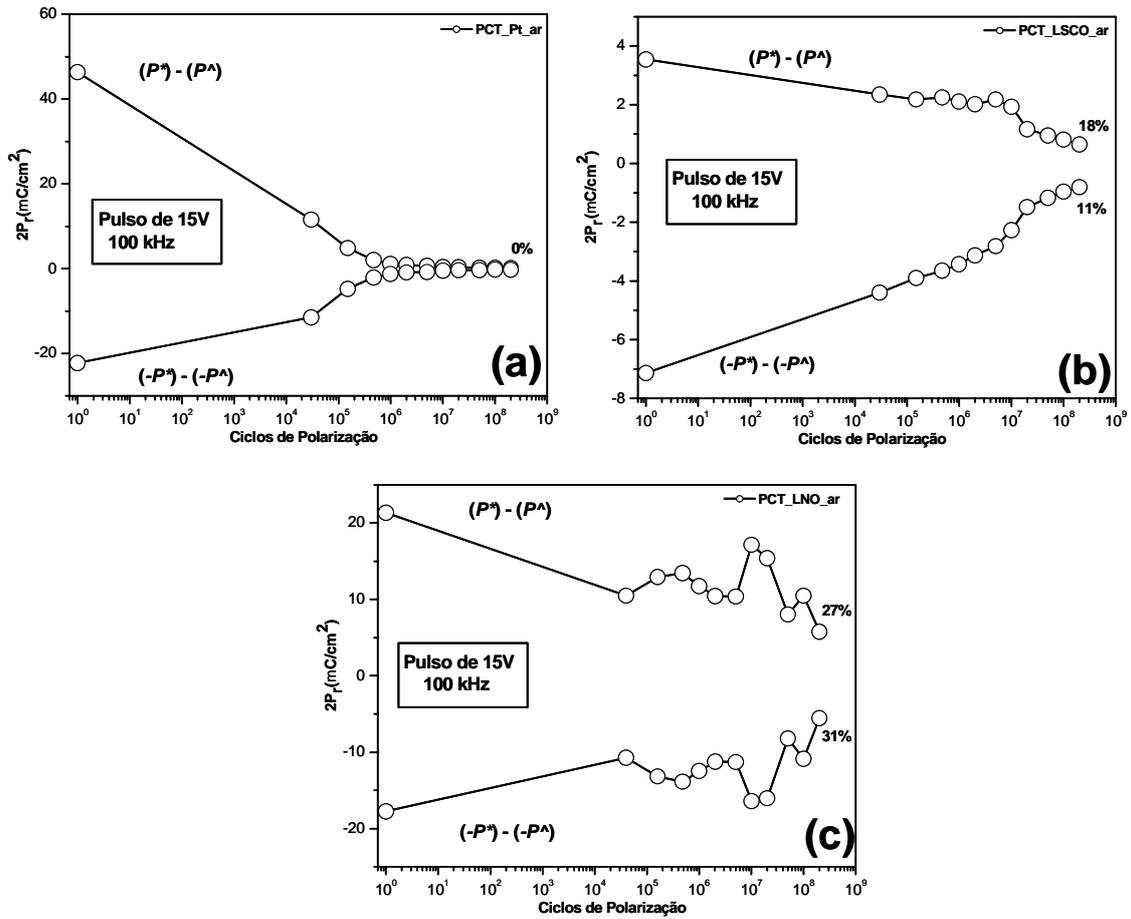


FIGURA 4.15 – Curva de Fadiga por Polarização para filmes de PCT10 tratados em ar e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt

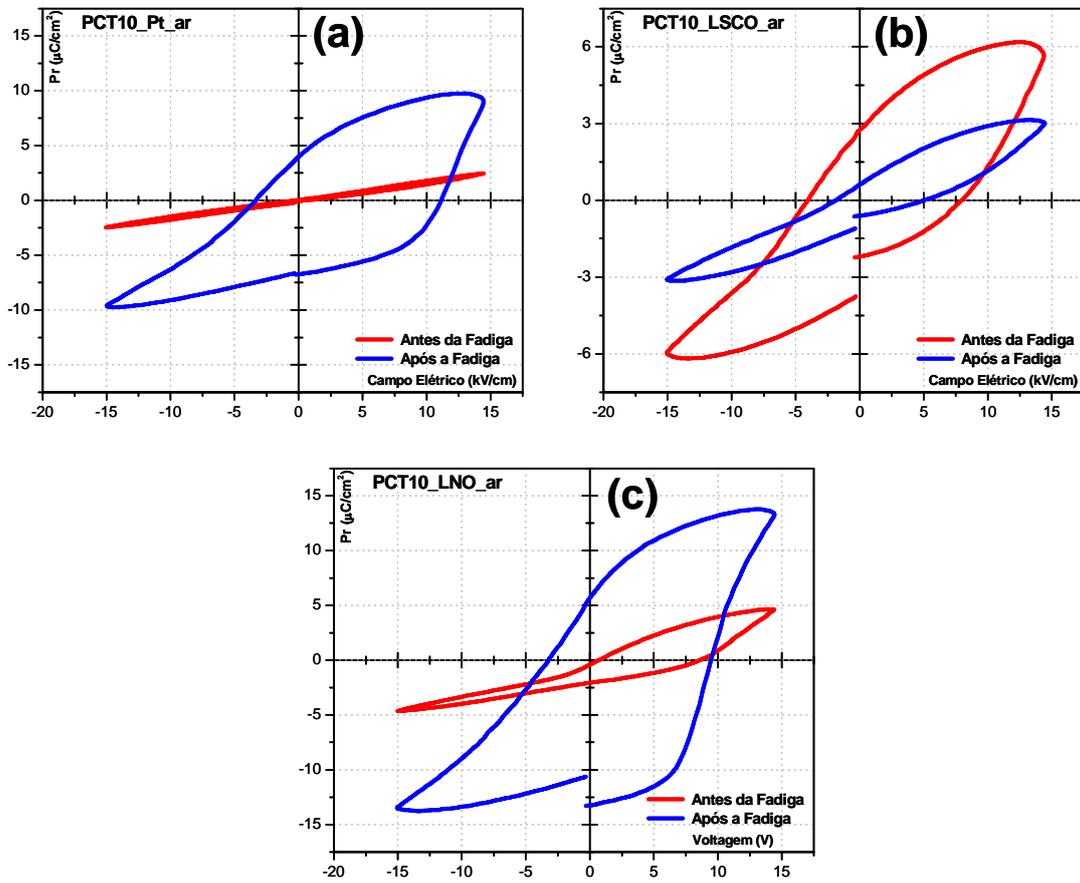


FIGURA 4.16 – Curvas de Histerese antes e após Fadiga para filmes de PCT10 tratados em ar e depositados sobre: (a) Pt, (b) LSCO/Pt, (c) LNO/Pt

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho preparou-se filmes finos de LaNiO_3 e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{COO}_{3-\delta}$ para aplicação como eletrodo óxido e o composto $\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$ para aplicação como filme ferroelétrico. Esses filmes foram sintetizados por meio do Método dos Precursores Poliméricos, pelo fato deste método permitir uma síntese em condições ambientes, utilizando-se reagentes de baixo custo como óxidos, carbonatos ou nitratos, em meio aquoso.

Os filmes obtidos foram estudados estrutural e microestruturalmente e, tanto os eletrodos de LNO e LSCO, como o filme ferroelétrico de PCT10 apresentaram estrutura monofásica e policristalina. A partir do cálculo de parâmetro de rede e estudos de Micro-Raman observou-se que com a variação do eletrodo de base, partindo da Pt passando pelo LSCO/Pt e chegando ao LNO/Pt, observou-se uma transição da fase de tetragonal ferroelétrica para uma fase pseudocúbica paraelétrica.

Estudos das propriedades elétricas mostraram que os filmes tratados em atmosfera de O_2 , apresentaram melhores propriedades elétricas que os filmes tratados em ar. Entre as propriedades medidas pode-se destacar o alto valor de constante dielétrica dos filmes de PCT10 depositados sobre Pt, LNO/Pt e LSCO/Pt tratados em O_2 , que foram de 627, 503 e 534, respectivamente. Deve-se ressaltar também as boas propriedades obtidas para as medidas de

Histerese dos filmes, que apresentaram valores de polarização remanescente de $11,23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para filmes depositados sobre Pt, $9,90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, para filmes depositados sobre LSCO/Pt e $7,56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e para filmes depositados sobre LNO/Pt.

Os testes de Fadiga por Polarização apresentaram os melhores resultados para filmes tratados em O_2 , em que o filme de PCT10 depositado sobre LNO/Pt apresentou o melhor resultado, pois não sofreu nenhuma degradação da polarização remanescente após 10^8 ciclos de polarização.

De um modo geral, pode-se dizer que os filmes tratados em ar apresentaram propriedades inferiores aos tratados em O_2 , tornando-se inviável sua utilização como dispositivo para memória ferroelétrica.

Como principal inovação esse trabalho apresentou uma nova forma de variação do fator de tetragonalidade em função do eletrodo de base, e não da variação da concentração de íons Cálcio, como é observado em vários trabalhos da literatura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VALASEK J. "Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt" *Phys. Rev.* **17**: 475, 1921.
- [2] HAERTLING, G. H. "Ferroelectric ceramics: History and technology". *J. Am. Ceram. Soc.* **82**(4): 797, 1999.
- [3] LUCENA, P.R. "Novo enfoque no estudo da transição de fase composicional da solução sólida ferroelétrica (Pb,Ca)TiO₃". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2006. *Tese de Doutorado*, 12p.
- [4] ZANETTI, S.M. "Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de SrBi₂Nb₂O₉ e SrBi₂Ta₂O₉ Obtidos por Método Químico". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. *Tese de Doutorado*, 100p.
- [5] PONTES, F.M.L.; "Filmes Finos de (Ba,Sr)TiO₃ para Capacitores de Alta Densidade em Memórias". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. *Tese de Doutorado*, 151p.
- [6] FOX, G.R. & DAVENPORT, T. "Current and future ferroelectric nonvolatile memory technology". *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**(5):1967, 2001.
- [7] AUCIELLO, O. & RAMESH, R. "Laser-Ablation deposition and characterization of ferroelectric capacitors for nonvolatile memories" *MRS Bull.* **21**(6): 31, 1996.
- [8] KUO, C.Y. "Electrical applications of thin-films produced by metallo-organic deposition". *Solid State Technol.*, **17**: 49, 1974.
- [9] BRAUNSTEIN, G.; PAZPUJALT, G.R.; MASON, M.G.; BLANTON, T.; BARNES, C.L.; MARGEVICH, D. "The Processes of Formation and Epitaxial Alignment of SrTiO₃ Thin-Films Prepared by Metallo-organic Decomposition". *J. Appl. Phys.*, **73**(2): 961, 1993.

- [10] KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6**(7): 55, 1996.
- [11] PECHINI, M.P., U.S. Patent. n° 3, 330 (1967) 697.
- [12] KAKIHANA, M. and ARIMA, M.; "Spectroscopic Characterization of Precursors Used in the Pechini-Type Polymerizable Complex Processing of Barium Titanate." *Cem. Mater.*, **11**: 438, 1999.
- [13] KUMAR, S. & MESSING, G.L. "Synthesis of barium titanate by a basic pH Pechini process". *Better Ceramics Through Chemistry V*, MRS Symp. Proc., **271**: 95, 1992.
- [14] KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **6**: 5, 1996.
- [15] CHO, S.G.; JOHNSON, P.F.; CONDRETE SR, R.A.; "Thermal Decomposition of (BaTi) organic precursors during the Pechini process", *J. Mat. Sci.*, **25**: 4738, 1990.
- [16] TAI, L.-W. & LESSING, P.A. "Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors". *J. Mater. Res.*, **7**: 502, 1992.
- [17] ZAMPIERI, M.; LAZARO S.R.; PASKOCIMAS, C.A.; FERREIRA, A.G.; LONGO, E.; VARELA, J.A. "Structural analysis of Ti and Pb citrate using NMR and FT-Raman signals and quantum mechanics simulations". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **37**(1): 9, 2006.
- [18] SIMÕES, A.Z.; GONZALEZ, A.H. M.; CAVALCANTE, L.S.; RICCARDI, C.S.; LONGO, E. AND VARELA, J.A. "Ferroelectric characteristics of BiFeO₃ thin films prepared via a simple chemical solution deposition". *Journal of Applied Physics*, **101**: 2007.
- [19] SIMÕES, A.Z.; AGUIAR, E.C.; REIS, A.; LONGO, E.; VARELA, J.A. "Niobium doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics obtained by the polymeric precursor method". *Materials Letters*, **61**: 588, 2007.

[20] 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.

[21] RANGEL, J.H.G.; PONTES, F.M.L.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. "Filmes finos de Titanato de Chumbo e Lantânio - PLT: influência do pH". *Cerâmica*, **46**(300): 181, 2000.

[22] PONTES, F.M.; PONTES, D.S. L.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; SANTOS, E.M.S.; MERGULHÃO, S.; CHIQUITO, A.; PIZANI, P.S.; LANCIOTTI, F.JR.; BOSCHI, T.M.; VARELA, J.A. "Influence of Ca concentration on the electric, morphological, and structural properties of $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin films". *Journal of Applied Physics*, **91**(10): 6650, 2002.

[23] PONTES, F.M.; PONTES, D.S. L.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; CHIQUITO, A.J.; MACHADO, M.A.C.; PIZANI,; VARELA, J.A. "A Raman and dielectric study of a diffuse phase transition in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ thin films". *Appl. Phys. A*, **00**: 1, 2003.

[24] PONTES, D.S.L.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; LONGO, E.; VARELA, J.A. "Microstructural, dielectric and ferroelectric properties of calcium modified lead titanate thin films derived by chemical processes". *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 1107, 2001.

[25] SÉRGIO RICARDO DE LÁZARO; POTY RODRIGUES DE LUCENA; JÚLIO RICARDO SAMBRANO; PAULO SÉRGIO PIZANI; ARMANDO BELTRÁN; JOSÉ ARANA VARELA AND ELSON LONGO. " $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solution ($x=0.0, 0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$): A theoretical and experimental approach". *PHYSICAL REVIEW B*. **75**: 144111, 2007.

[26] SIMÕES, A.Z.; RAMÍREZ, M.A.; RICCARDI, C.S.; LONGO, E.; AND VARELA, J.A. "Ferroelectric properties and leakage current characteristics of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by the polymeric precursor method". *Journal of Applied Physics*, **98**: 114, 2005.

[27] WU, W.; WONG, K.H.; CHOY, C.L. "A comparative study of in situ annealing effects on the electrical transport behavior of epitaxial $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{3.0}\text{Sr}_{7.0}\text{MnO}_{3.3}$ thin films". *Ž . Thin Solid Films*, **385**: 298, 2001.

- [28] WAKIYA, N.; AZUMA, T.; SHINOZAKI, K. & MIZUTANI, N. “Lowtemperature epitaxial growth of conductive LaNiO_3 thin films by RF magnetron sputtering”. *Thin Solid Films*, **410**: 114, 2002.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31]. 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.
- [32]. 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.
- [33]. 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.

- [37]. 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 Pb(Zr,Ti)O₃ thin film capacitors" *Applied Physics Letters*, **63**(1): 27, 1993.
- [38] HE, S.M.; LI, D.H.; DENG, X.W.; LIU, X.Z.; ZHANG, Y. & LI, Y.R. "The dielectric properties of pulsed laser deposited SrTiO₃ thin films". *Microelectronic Engineering*, **66**: 891, 2003.
- [39] 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 (BaSr)TiO₃ thin films with metallic LaNiO₃ electrode". *Thin Solid Films*, **336**: 172, 1998.
- [40] LING, Y.; REN, W.; WU, X.Q.; ZHANG, L.Y. & YAO, X. "Preparation and properties of conductive LaNiO₃ thin films by a thermal decomposition of water-based solutions". *Thin Solid Films*, **311**: 128, 1997.
- [41] MIYAKE, S.; FUJIHARA, S. & KIMURA, T. "Characteristics of oriented LaNiO₃ thin films fabricated by the sol-gel method". *Journal of the European Ceramic Society*, **21**: 1525, 2001.
- [42] SHAO-YI WU; "Theoretical explanations to the EPR g factors for Er³⁺ ion in La_{2-x}Sr_xCuO₄ superconductor". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **268**: 399, 2004.
- [43] CILLESSEN, J.F.M.; WOLF, R.M. & VEIRMAN, A.E.M. "Hetero-epitaxial oxidic conductor La_{1-x}Sr_xCoO₃ prepared by pulsed laser deposition". *Applied Surface Science*, **69**: 212, 1993.
- [44] 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.
- [45] CHEUNG, J.T.; MORGAN, P.E.D.; LOWNDES, D.H.; ZHENG, X.Y. & BREEN, J. "Structural and electrical properties of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ epitaxial films". *Applied Physics Letters*, **62**(17): 2045, 1993.

- [46] GUERRERO, C.; SÁNCHEZ, F.; FERRATER, C.; ROLDÁN, J.; GARCÍACUENCA, 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.
- [47] 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.
- [48] DAM, T.V.A.; OLTHUIS, W.; BERGVELD, P.; “Sensing properties of perovskite oxide $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ obtained by using pulsed laser deposition”. *Sensors and Actuators B*, **13**: 245, 2004.
- [49] RINGUEDÉ, A. AND FOULETIER J.; “Oxygen reaction on strontium-doped lanthanum cobaltite dense electrodes at intermediate temperatures”. *Solid State Ionics*, **139**(3-4): 167, 2001.
- [50] JEFFREY, T.C. AND PETER, E.O.M.; “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.
- [51] CHUN-SHU HOU; CHEN-CHIA CHOU; HSIU-FUNG CHENG; “Effect of processing parameters on structure of pulsed laser deposited $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin films”. *Applied Surface Science* **113/114**: 207, 1997.
- [52] MEIYA LI; ZHONG-LIE WANG; SHOUSHAN FAN; QING-TAI ZHAO; GUANGCHENG XIONG; “Influences of substrates and substrate temperatures on characteristics of epitaxial $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin films”. *Thin Solid Films* **323**: 304, 1998.
- [53] CHEN, X.; WANG, S.; YANG, Y.L.; SMITH, L.; WU, N.J.; KIM, B.-I.; PERRY, S.S.; JACOBSON, A.J. “A. Ignatiev a Electrical conductivity relaxation studies of an epitaxial $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin film”. *Solid State Ionics*, **146**: 405, 2002.
- [54] WANG, G.S.; LAI, Z.Q.; YU, S.L.; GUO, J.H.; CHU, G. LI; LU, Q.H.; “Preparation and properties of lanthanum strontium cobalt films on Si(100) by metallorganic chemical liquid deposition”. *Jornal of Crystal Growth*, **233**: 512, 2001.

- [55] KYOUNG-TAE KIM, CHANG-ILKIM, TAE-HYUNG KIM. "Characteristics of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin films fabricated by a simple metal-organic decomposition technique". *Vacuum*, **74**: 671, 2004
- [56] SONALEE C.; SEEMA S.; GOEL, T.C.; RATNAMALA C; MENDIRATTA, R.G. "Comparison of Ca-doped and La-doped PT films for pyroelectric sensors". *Computational Materials Science*. **37**: 134, 2006.
- [57] KHOLKIN, A.L.; BDIKIN, I.; YUZYUK, Y.I.; ALMEIDA, A.; CHAVES, M.R.; CALZADA, M.L. & MENDIOLA, J. "Raman scattering in sol-gel derived PbTiO_3 films modified with Ca". *Mater. Chem. Phys.*, **85**(1): 176, 2004.
- [58] DOBAL, P.S.; BHASKAR, M.S.; & KATIYAR, S.B.R.S. "Short range structural disorder in lanthanum doped lead titanate thin films". *Integ. Ferroelec.*, **29**(1-2): A21-A31, 2000.
- [59] FREIRE, J.D. & KATIYAR, R.S. "Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO_3 structure". *Phys. Rev. B*, **37**(4): 2074, 1988.
- [60] MAMBRINI, G.P. "Filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2004. *Dissertação de Mestrado*.
- [61] SUZUKI, M. "Review on future ferroelectric nonvolatile memory: FeRAM - from the point of view of epitaxial oxide thin films" *J. Cer. Soc. of Japan*, **103**(11): 1088, 1995.
- [62] SIMÕES, A.Z.; CRUZ, M.P.; REIS, A.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; RAMESH, R. "Ferroelectric and piezoelectric properties of bismuth titanate thin films grown on different bottom electrodes by soft chemical solution and microwave annealing". *Materials Research Bulletin*, **42**: 975, 2007.
- [63] LIU, B.T.; ZHANG, X.; ZHANG, W.T.; YAN, Z.; CHENG,; LI, C.S.F.; LI, L.; ZHAO Q.X. "Comparison of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ capacitors sandwiched with conductive $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ and non-conductive $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ layers". *Materials Letters*, **61**: 3045, 2007.
- [64] SIRERA, R.; CALZADA, M.L.; CARMONA, F.; and JIMÉNEZ, B. "Ferroelectric thin films of calcium modified lead titanate by sol-gel processing". *J. Mater Sci. Lett.*, **13**: 1804, 1994.

[65] SIMÕES, A.Z.; ZAGHETE, M.A.; STOJANOVIC, B.D.; GONZALEZ, A.H.; RICCARDI, C.S.; CANTONI, M.; VARELA, J.A. “Influence of oxygen atmosphere on crystallization and properties of LiNbO₃ thin films”. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**: 1607, 2004.

[66] YOO, Y.J.; YU, K.K.; KIM, J.Y.; LEE, Y.P.; KIM, K.W.; HONG, K.P. “Physical properties of La_{1-x}Sr_xCoO₃”. *Physica B*, **385**: 411, 2006.

[67] ESCOTE, M.T.; PONTES, F.M.; MAMBRINI, G.P.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. “Improvement of the ferroelectric properties of ABO₃ (A = Pb, Ca, Ba; B = Ti, Zr) films”. *Journal of the European Ceramic Society* **25**: 2341, 2005.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo da eficiência dos eletrodos óxidos variando-se a concentração de cálcio em relação ao chumbo para o PCT em (0,2, 0,3, 0,4 e 0,5).

- Utilizar o LNO e o LSCO como eletrodo de base para outros materiais ferroelétricos, livres de chumbo na sua composição.

- Realizar medidas elétricas em função da temperatura para os filmes sintetizados nesse trabalho.