



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Rafael Bettencourt Pereira Cerqueira

Filmes Nanoestruturados de Niquelites de Terras Raras

**Filmes Nanoestruturados de Niquelites
de Terras Raras**

Rafael Bettencourt Pereira Cerqueira

UMinho | 2021

Dezembro 2021



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Rafael Bettencourt Pereira Cerqueira

Filmes Nanoestruturados de Niquelites de Terras Raras

Dissertação de Mestrado
Física

Trabalho efetuado sob a orientação de
Doutor Bernardo Gonçalves Almeida

Dezembro de 2021

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição
CC BY**

Agradecimentos

O duas vezes laureado com o Nobel da Física, John Bardeen (1908-1991), afirmou que a ciência é um esforço colaborativo. Deste modo vou usar este espaço para agradecer a quem me acompanhou ao longo deste trabalho bem como na minha vida.

Agradeço profundamente ao Professor Bernardo Almeida pela oportunidade dada na realização deste desafio e por me ter dado a conhecer a Bruna da Silva e o João Oliveira. Graças à vossa orientação, disponibilidade, partilha e bons momentos esta caminhada foi possível de ser realizada.

Expresso a minha gratidão à Professora Ana Rita Dantas que me auxiliou a compreender a Física e que foi uma pessoa exemplar e fulcral na escolha da minha Licenciatura.

O meu Muito Obrigado aos meus colegas, docentes, Centro de Física da Universidade do Minho e respetivos funcionários pelo vosso apoio no meu processo de aprendizagem ao longo da Licenciatura e deste Mestrado.

Um agradecimento de honra à humanidade e à comunidade científica. Com os vossos sacrifícios e contributos construíram as fundações para um mundo cada vez melhor.

Para finalizar gostaria de expressar a minha maior gratidão aos meus familiares, amigos e companheiros de quatro patas por me ajudarem aos vários níveis a tornar-me na pessoa que sou hoje.

“Por que planto? Porque quando nasci já existiam árvores” - Belarmino Cerqueira

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

Ao longo dos anos tem existido uma constante procura para solucionar os diversos desafios que o quotidiano apresenta. Os filmes finos, devido a aliarem a funcionalidade a reduzidas dimensões, são muito utilizados no dia-a-dia desde riscos rígidos a revestimentos em ótica. Com o propósito de potenciar as propriedades elétricas de filmes finos pretende-se tirar partido da Transição Metal Isolador das Niquelites de Terras Raras.

Deste modo o propósito deste trabalho foi depositar filmes finos de niquelite de neodímio (NdNiO_3), por ablação a laser, em substratos de titanato de estrôncio (SrTiO_3) ou de aluminato de lantânio (LaAlO_3). O objetivo é estudar as condições de deposição para um crescimento epitaxial e caracterizar as propriedades estruturais, as propriedades morfológicas e as propriedades elétricas.

Aliando o conhecimento das condições de deposição e os dados obtidos pela Difração de Raio X (XRD) verificou-se que a utilização de 700°C como temperatura do substrato e 400mJ de energia do laser foram as melhores condições para ter filmes com orientação cristalográfica bem definida. As orientações obtidas foram (001) e (010) tendo sido mais facilmente obtidas quando a pressão do oxigénio foi de $0,05\text{ mbar}$.

Recorrendo à técnica SEM/EDS foi possível observar que os filmes produzidos são lisos e sem impurezas tendo uma estequiometria de Nd/Ni maior que 1,5 sendo o 1 o valor esperado.

Os difratogramas XRD recolhidos mostraram a presença de óxidos nas amostras tendo influenciado nos gráficos da resistividade em função da temperatura. Pela observação da ordem de grandezas é evidente que a presença dos óxidos faz com que exista um intervalo muito acentuado entre resistividades de baixas temperaturas com a temperatura ambiente. Relativamente ao comportamento da transição metal isolador, ela depende da espessura do filme, tendo-se observado que aumenta com o aumento da espessura. Assim, os valores da temperatura de transição estão compreendidos entre os 161K e os 199K , de tal modo que se aproximam do valor “bulk” para as espessuras mais altas, onde o efeito mecânico do substrato sobre o filme se torna pequeno.

Abstract

Over the years there has been a constant demand to solve the various challenges that daily life presents. Thin films, due to the ally functionality and tiny dimensions, are widely used in the day-to-day from hard drives to optical coatings. With the proposition of enhancing the electrical properties of thin films it is intended to take advantage of the Transition Metal Insulator of Rare Earth Nickelites.

Thus, the purpose of this work was to deposit thin films of neodymium nickelites (NdNiO_3) by laser ablation, on substrates of strontium titanate (SrTiO_3) or lanthanum aluminate (LaAlO_3). The objective was to study the deposition conditions for epitaxial growth and characterize structural properties, morphological properties and electrical properties.

Combining the knowledge of the deposition conditions and the data obtained by X-Ray Diffraction (XRD) it was found that the use of 700°C as substrate temperature and 400mJ of laser energy were the best conditions to have films with well-defined crystallographic orientation. The orientations obtained were (001) and (010) and were more easily obtained when the oxygen pressure was 0.05 mbar.

Using the SEM/EDS technique it was possible to observe that the films produced are smooth and without impurities with an Nd/Ni stoichiometry greater than 1.5 being 1 the the expected value.

The XRD diffractograms collected showed the presence of oxides in the samples having influenced the resistivity graphs as function of temperature. By observing the orders of magnitudes, it was evident that the presence of oxides causes a very sharp interval between low temperature resistivity with room temperature. Regarding the behavior of the metal insulator transition, it depends on the thickness of the film, and it has been observed that it increases with the increase of thickness. Thus, the transition temperature values are between 161K and 199K, so that they approach the bulk value for the higher thicknesses, where the mechanical effect of the substrate on the film becomes small.

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	1
Abstract.....	2
Capítulo 1 - Introdução e Estrutura da Tese.....	12
1.1 - Introdução.....	12
1.2 - Estrutura do Trabalho.....	14
Capítulo 2 - Fundamentação Teórica.....	15
2.1 - Terras raras.....	15
2.2 - Niquelites de Terras Raras e sua estrutura.....	17
2.3 – Transição Metal e Isolador nas Niquelites.....	19
2.4 - Niquelite de Neodímio.....	23
2.5- Substratos utilizados.....	24
2.5.1 - Titanato de Estrôncio.....	24
2.5.2 - Aluminato de Lantânio.....	24
Capítulo 3 - Técnicas Experimentais.....	26
3.1 - Técnica de Produção de Filmes Finos por Ablação Laser.....	26
3.1.1 - Vantagens e Desvantagens:.....	29
3.1.2 - Condições de Deposição.....	29
3.1.3 - Crescimento do Filme.....	31
3.1.4 - Tipos de Crescimento do filme.....	32
3.2 - Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS).....	33
3.3 - Difração de raios-X.....	36
3.4 - Medição da Resistência Elétrica.....	38
3.5 – Amostras preparadas.....	41
Capítulo 4 - Resultados.....	43
4.1 - Análise de difração de raios-X (XRD).....	43
4.1.1 - Análise Qualitativa.....	43
4.1.2 - Análise Quantitativa.....	53
4.2 - Análise SEM e Análise EDX.....	57
4.2.1 – Análise EDX.....	57

4.2.2 - Análise SEM	58
4.3 - Medidas da Resistividade	63
Capítulo 5 - Conclusão	73
Bibliografia	75

Índice de Figuras

Figura 1 - Tabela Periódica com os elementos dos lantanídeos destacado a azul escuro [5]....	15
Figura 2 - Abundancia dos diferentes elementos químicos na crosta terrestre [5].	16
Figura 3 - Lente sem Didímio (esquerda) e com Didímio (Direita).	17
Figura 4 - Representação da estrutura pervoskite ortorrômbica (esquerda) e da monoclinica (direita). As esferas roxas representam as terra rara e as esferas vermelhas os Oxigénios [4].	18
Figura 5 - Estrutura monoclinica das niquelites $RNiO_3$, com octaedros grandes a azul e pequenos a vermelho [3]. (a) grupo NiO_6 de ligação curta cercadas por unidades de NiO_6 de ligação comprida. (b) Esquema da configuração eletrónica correspondente ao dois sítios não-equivalentes de Ni, indicando a distribuição de carga e spin.	18
Figura 6 – Ciclo de histerese e transição metal-isolador de um gráfico da resistividade elétrica de um filme de $NdNiO_3$ depositado em $LaAlO_3$ em função da temperatura. A azul representa o ciclo de arrefecimento e a vermelho o de aquecimento [9].	19
Figura 7 - Demonstração da distribuição dos eletrões no níquel quando colocado num octaedro [10].	20
Figura 8 - Gráfico a indicar as diferentes temperaturas da transição metal isolador (esferas cinzentas), as temperaturas de transição magnética (esferas azuis) e os ângulos de Ni-O-Ni de cada Niquelite de terra rara [11].	22
Figura 9 - Representação da estrutura cristalina da Niquelite de Neodímio: esferas douradas (Neodímio), esferas brancas (Níquel) e esferas vermelhas (Oxigénio). A figura situada à direita a cinzento estão os octaedros Ni-O e a laranja estão os octaedros de Nd-O [13].	23
Figura 10 - Estrutura Pervoskite: o Estrôncio está localizado nos vértices do cubo, o Titânio no centro do cubo a formar um octaedro com o oxigénio nas faces centradas[15].	24
Figura 11 - Estrutura R3c do LAO representando o oxigénio a verde, o alumínio a vermelho e o lantânio a preto [18].	25
Figura 12 - Câmara de vácuo utilizada na deposição de filmes finos localizada no Laboratório de Filmes Finos II no CFUM [19].	26
Figura 13 - Esquema da Câmara de Ablação a Laser: O feixe de laser é emitido em direção ao alvo onde produz uma pluma do material com posterior deposição das partículas sobre o substrato [20].	27

Figura 14 - Esquema da formação do plasma: a) Um laser incide no alvo. b) Sendo bastante energético origina a vaporização explosiva do material do alvo transitando diretamente do estado líquido para o estado gasoso criando uma pluma de plasma. c) A pluma sofre um processo de excitação, ionização e de decomposição dos constituintes devido ao pulso irradiado ser da ordem dos nanos segundos, tempo 1000 vezes superior ao do início da formação da pluma do plasma (~ 1 ps). d)O pulso termina e existe uma expansão adiabática em direção ao substrato [21]..... 27

Figura 15- Fotografia da pluma de plasma a ser enjectado do alvo em direção ao substrato. ... 28

Figura 16 - Esquema ótico, apresentando o divisor de feixe, os espelhos, a lente e por fim a janela da câmara onde o feixe incide [25]. 30

Figura 17 - Esquema do crescimento do filme e das várias interações entre partículas: A pluma de partículas, contendo partículas do alvo, incide no substrato, existindo quantidade suficiente de partículas começa-se a formar o filme [26]..... 32

Figura 18 - Crescimento por ilhas (Volmer-Weber): Existe fraca interação das partículas do substrato e do filme existindo formação de clusters [27]. 32

Figura 19 - Crescimento Bidimensional (Frank Van der Merwe): A interação de partículas e do substrato é bastante boa, não existindo clusters [27]. 33

Figura 20 - Crescimento Misto (Stranski-Krastonov): A interação entre partículas perde-se ao longo do tempo possui alguns clusters [27]. 33

Figura 21 - Esquema SEM- EDS: Os eletrões são enviados em direção à amostra, os eletrões secundários e o raio-X emitidos vão para os respetivos detetores [28]. 34

Figura 22 - Esquema das radiações a libertadas no sistema EDX/EDS (eletrões Auger, eletrões secundários, eletrões retro difundidos, raios-X) a diferentes profundidades da amostra [25].... 35

Figura 23- Esquema da formação de raio-X: Emite-se eletrões para um elemento criando uma lacuna, um eletrão de uma orbital diferente preenche essa lacuna formando o raio-X [28]..... 35

Figura 24 - Esquema da Difração de Raios-X. 36

Figura 25 - Esquema ilustrativo das medidas w, L e a espessura num filme fino com 2 contactos elétricos na superfície (círculos cinzentos)..... 38

Figura 26 - Esquema ilustrativo da amostra ligada ao medidor de temperatura, criostato e ohmímetro/gerador de corrente D.C 39

Figura 27- Difractograma XRD do substrato STO (100) 43

Figura 28 - Difratoograma XRD do substrato LAO (100).....	43
Figura 29 - Difratoograma XRD da amostra STONNO5 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade relativa das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	44
Figura 30 - Difratoograma XRD da amostra STONNO6(preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e de NiO ₂	44
Figura 31 - Difratoograma XRD da amostra STONNO8 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (Verde), NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	45
Figura 32 - Difratoograma XRD da amostra STONNO9 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD e o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	46
Figura 33 - Difratoograma XRD da amostra STONNO10 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde), NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	46
Figura 34 - Difratoograma XRD da amostra STONNO11 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	47
Figura 35 - Difratoograma XRD da amostra STONNO12 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (Verde), NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	47
Figura 36 - Difratoograma XRD da amostra STONNO15 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a	

intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	49
Figura 37 - Difratograma XRD da amostra STONNO16 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (Verde) NiO(castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	49
Figura 38 - Difratograma XRD da amostra STONNO17 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	50
Figura 39 - Difratograma XRD da amostra STONNO18 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	51
Figura 40 - Difratograma XRD da amostra LAONNO1 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	51
Figura 41 - Difratograma XRD da amostra LAONNO2 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd ₂ O ₃ (verde) NiO (castanho) e NiO ₂ (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd ₂ O ₃ , NiO e NiO ₂	52
Figura 42 - Gráfico da taxa de deformação em função do tempo de deposição. Foi analisado o pico (020) das amostras STONNO15, 17 e 18 e o pico (002) das amostras LAONNO1 e 2.	55
Figura 43 - Gráfico da distância bem função da taxa de deformação das amostras STONNO 15, 17 e 18.	56
Figura 44 - Gráfico da distância c em função da taxa de deformação das amostras LAONNO1 e 2 e STONNO15 e 17.	56
Figura 45 - Gráfico da percentagem atômica do oxigênio (azul-escuro), estrôncio (laranja), titânio (cinzento), neodímio (amarelo) e níquel (azul-claro) das amostras STONNO15, STONNO16 STONNO17 e STONNO18.	57

Figura 46 - Gráfico da percentagem atômica do oxigênio (azul-escuro), estrôncio (laranja), titânio (cinzento), neodímio (amarelo) e níquel (azul-claro) das amostras LAONNO1 e LAONNO2	57
Figura 47 - Gráfico de barras com os valores obtidos da estequiometria Nd/Ni das amostras STONNO15, 16, 17 e 18 e da LAONNO1 e 2.....	58
Figura 48 - Imagem topológica da Análise SEM das amostras STONNO15 (esquerda) e STONNO16 (direita).....	58
Figura 49 - Imagem topológica da Análise SEM das amostras STONNO17 (esquerda) e STONNO18 (direita).....	59
Figura 50 - Imagem topológica da Análise SEM das amostras LAONNO1 (esquerda) e LAONNO2 (direita)	59
Figura 51 - Imagem da Secção Transversal da Análise SEM das amostras STONNO15 (esquerda) e STONNO16 (direita).....	60
Figura 52 - Imagem da Secção Transversal da Análise SEM das amostras STONNO17 (esquerda) e STONNO18 (direita).....	60
Figura 53 - Imagem da Secção Transversal da Análise SEM das amostras LAONNO1 (esquerda) e LAONNO2 (direita).....	61
Figura 54 - Gráfico da espessura em função do tempo de deposição das amostras STONNO15, STONNO16, STONNO17, STONNO18, LAONNO1 e LAONNO2.....	61
Figura 55 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO15. A azul apresenta-se a curva obtida na fase de arrefecimento e a vermelho na fase de aquecimento.	63
Figura 56 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medido na amostra STONNO16. A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento.	63
Figura 57 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO17. A A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento.	64
Figura 58 - Gráfico da resistividade em função da temperatura da medido na amostra STONNO18a. A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento.....	64

Figura 59 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medido na amostra LAONNO1. A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento. 65

Figura 60 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medido na amostra LAONNO2a. A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento. 65

Figura 61 - Gráfico da resistividade/resistividade à temperatura ambiente em função da temperatura das amostras: STONNO15 (azul), STONNO17 (vermelho), STONNO18 (verde), LAONNO1 (roxo) e LANONNO2 (preto). 66

Figura 62 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO15 e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 199 K. 67

Figura 63 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO15 e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 199 K. 67

Figura 64 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO17 e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 176 K. 68

Figura 65 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO17 e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 176 K. 68

Figura 66 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra LAONNO1 e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 170 K. 69

Figura 67 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra LAONNO1 e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 170 K. 69

Figura 68 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO18a e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 162 K. 70

Figura 69 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO18a e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 162 K. 71

Figura 70 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra LAONNO2a e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 161 K. 71

Figura 71 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra LAONNO2a e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 161 K. 72

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Correspondência das várias aplicações com os vários tipos de niquelites de terras raras [3].	13
Tabela 2 - Correspondência dos diferentes valores fatores de tolerância para as diferentes estruturas [3].	17
Tabela 3 - Diferenças estruturais, de grupo, temperatura e resistividade entre a fase metálica e a fase isoladora das niquelites de Terras Raras [8].	19
Tabela 4 – Lista das diversas condições fixas e variáveis utilizadas na deposição dos filmes	41
Tabela 5 -Parâmetros de deposição variáveis das amostras de NNO com os substratos de STO e LAO.	42
Tabela 6 - Comparação da presença de óxidos nas amostras STONNO9 a 12. As diferentes colunas indicam a temperatura do substrato, tempo de deposição, pressão de deposição e energia do laser, respetivamente.	48
Tabela 7 - Comparação das orientações das amostras STONNO15 a 18 e LAONNO1 e 2. As diferentes colunas indicam a temperatura do substrato, tempo de deposição, pressão do oxigênio e a orientação, respectivamente.	52
Tabela 8 - Análise quantitativa XRD: com o cálculo do tamanho de grão, da tensão de deformação das amostras STONNO15, STONNO17, STONNO18, LAONNO1 e LAONNO2. Entre parêntesis abaixo do nome de cada amostra pode ser consultado o correspondente tempo e pressão do oxigênio utilizadas na deposição.	54
Tabela 9 - Parâmetros de rede e volume das células cristalinas das amostras STONNO15,17 e 18 e LAONNO1 e 2	55
Tabela 10 - Dados do tempo de deposição, espessura, mudança do laser e taxa de deposição das amostras STONNO15, STONNO17, STONNO18, LAONNO1 e LAONNO2a	62
Tabela 11 - Correspondência das amostras STONNO15, STONNO17, STONNO18a, LAONNO1 e LAONNO2a com a temperatura de transição com as respetivas espessuras.	72

Capítulo 1 - Introdução e Estrutura da Tese

1.1 - Introdução

Nos últimos anos tem havido uma constante evolução tecnológica para solucionar problemas do cotidiano. Entre as abordagens desenvolvidas refira-se a integração e miniaturização de dispositivos, em microeletrônica, que tem permitido desenvolver novos equipamentos, em telecomunicações e sensores. Nesse âmbito, os filmes finos, por serem funcionais e pequenos, poderão apresentar soluções para uma qualidade de vida melhor, sendo, por isso, utilizados em grande escala, numa gama alargada de aplicações, desde discos rígidos de computadores a revestimentos em ótica [1].

O que torna os filmes finos interessantes é a sua espessura da ordem dos nanómetros (10^{-9} m) que quando são depositados num substrato possuem diversas propriedades físicas (metais, semicondutores, isoladores ...) que podem ser alteradas mudando, por exemplo, a espessura do filme, a forma ou a constituição dos respetivos materiais.

Com o propósito de tirar o máximo partido dos filmes existe uma aposta nas niquelites de terras raras que possuem uma Transição Metal - Isolador (MIT) tendo potencialidades, nomeadamente, na área dos sensores, revestimentos termocroicos e memórias não voláteis [2].

Sendo os filmes finos compostos pelo filme e pelo substrato, neste trabalho utilizou-se a niquelite de neodímio (NdNiO_3), como filme, e o titanato de estrôncio (SrTiO_3) e aluminato de lantânio (LaAlO_3), como substratos. Estes três compostos partilham a estrutura cristalina perovskite. As possíveis aplicações que cada umas das niquelites de terras raras podem ser consultadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Correspondência das várias aplicações com os vários tipos de niquelites de terras raras [3].

Application field	Application	Investigated material
Electrode material	Anode	LaNiO _{3-δ}
	Supercapacitor	LaNiO ₃ /NiO
	In heterostructures	LaNiO ₃
	Buffer layer in HTS	LaNiO ₃
Opto-electronics	Tunable photonics	SmNiO ₃
	Photodetection	GdNiO ₃
	Thermochromism	SmNiO ₃ , NdNiO ₃
	Photovoltaics	NdNiO ₃
Ion-conduction/catalysis	Fuel cell, SOFC	SmNiO ₃
	Oxygen reduction	LaNiO ₃
Resistance switching	Neuromorphic device	SmNiO ₃ , NdNiO ₃
	Neuromimetic circuits	SmNiO ₃
	Synaptic transistor	SmNiO ₃
	Transistor	LaNiO ₃ /Si
	Mott transistor	NdNiO ₃
	Proton-gated transistor	SmNiO ₃
Sensing	Gas sensing	LaNiO ₃
Magnetism	Magnetotransport	SmNiO ₃
	Multiferrocity	SmNiO ₃ , NdNiO ₃

A classe das niquelites de terras raras (RNiO₃) tem recebido pouca atenção na investigação científica, uma vez que a estabilização do ião de níquel, Ni³⁺, requer altas pressões (200 bar) e altas temperaturas (1000 °C). Deste modo a produção deste tipo de materiais é feita através do crescimento de filmes finos, sendo este o propósito deste trabalho [4]. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a síntese, estrutura, morfologia e a transição metal-isolador da niquelite de neodímio (NdNiO₃), produzida sob a forma de filmes finos e preparados por ablação laser com diferentes condições de deposição. Pretende-se ainda conhecer as condições de preparação otimizadas para o crescimento epitaxial e o respetivo surgimento da transição metal-isolador nas amostras bem como a temperatura à qual ocorre esse fenómeno. A produção dos filmes finos e o estudo da transição metal-isolador foi feita no Centro de Física da Universidade do Minho (CFUM) – Campus de Gualtar, enquanto a caracterização estrutural e morfológica dos materiais foi feita nos Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT).

1.2 - Estrutura do Trabalho

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos.

O Capítulo 1, denominado por Introdução, teve como propósito introduzir os objetivos e os motivos da realização deste trabalho.

O segundo capítulo alusivo à Fundamentação Teórica pretende dar a conhecer as bases teóricas e experimentais das niquelites e dos materiais utilizados;

O capítulo 3 apresenta as técnicas e experimentais e o procedimento adotado na conceção das amostras bem como das várias técnicas de caracterização utilizadas neste projeto.

Relativamente aos resultados obtidos, estes são apresentados no capítulo 4. Estes dizem respeito à caracterização dos materiais estudados e sua discussão.

Por fim, as conclusões são apresentadas no último capítulo da tese.

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica

2.1 - Terras raras

Terras raras são os elementos químicos que pertencem no grupo dos lantanídeos da tabela periódica mais concretamente situados entre o grupo 57 e 71 no período 6 como se pode ver a destacado na Figura 1.

Rare Earth Elements

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Lanthanides

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Lr														

Figura 1 - Tabela Periódica com os elementos dos lantanídeos destacado a azul escuro [5].

Apesar de estes elementos terem sido batizados de “raros” é possível encontrar com uma relativa frequência na crosta terrestre o que permite a sua utilização nos mais diversos dispositivos sem comprometer a sustentabilidade geológica. Os elementos mais abundantes são o lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd), os quais representam 80% da quantidade existente de terras raras. Como se pode verificar na Figura 2 os elementos lantanídeos mais comuns são ligeiramente menos abundantes que o cobre, um elemento químico bastante explorado e utilizado em ligações elétricas [5].

Devido à constante necessidade de reduzir a pegada carbónica, o uso das terras raras tem crescido com o intuito de criar catalisadores, imanes, lâmpadas fluorescentes eficazes e baterias recarregáveis [5].

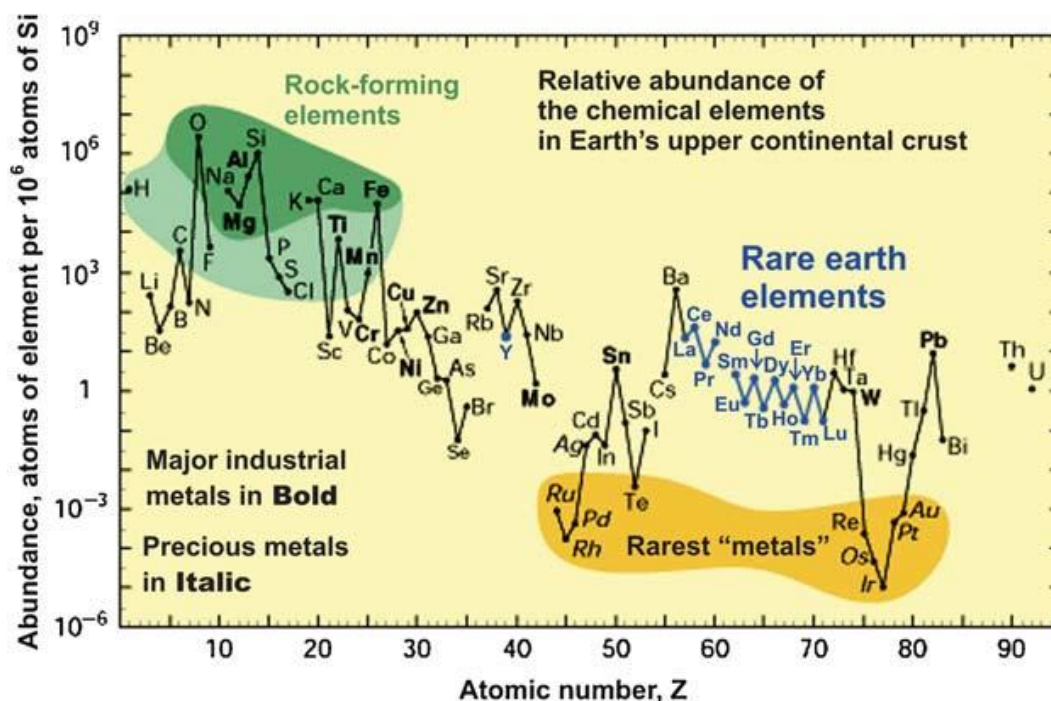


Figura 2 - Abundância dos diferentes elementos químicos na crosta terrestre [5].

Uma das terras raras mais usadas em aplicações magnéticas é o neodímio. Estes elementos químicos, juntamente com boro e ferro, originam o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a partir do qual se produzem os ímãs permanentes mais fortes disponíveis comercialmente e é por isso que são usados em abundância nos motores dos carros elétricos, nos telemóveis, microfones/altifalantes, instrumentos musicais, limpa para-brisas e nas turbinas eólicas. O vidro com neodímio é útil na fabricação de lasers utilizados em operação oculares, no tratamento de cânceros derivados na pele e em cirurgias cosméticas [6].

Existem alguns casos onde são produzidos compostos de duas terras raras diferentes. Por exemplo, o Didímio (Neodímio + Praseodímio) com o intuito de produzir óculos com capacidade de filtrar a luz emitida pelo Sódio e a radiação Infravermelha. Esta propriedade física melhora a qualidade das lentes de óculos de proteção por permitir ao utilizador ter a capacidade de ver melhor as peças que estão a ser soldadas ou trabalhadas, como é apresentado na Figura 3 [6].



Figura 3 - Lente sem Didímio (esquerda) e com Didímio (Direita).

2.2 - Niquelites de Terras Raras e sua estrutura

As niquelites de terras raras possuem a estrutura perovskite, RBO_3 , sendo R o elemento de terras raras e B o níquel. No estudo das estruturas perovskite o fator t , de tolerância da distorção estrutural, é útil de modo a ter conhecimento da estrutura ou da distância entre as respectivas ligações nesta classe de materiais. Para o cálculo deste fator pode-se usar o fator de Goldschmidt descrito na equação (1) [7].

$$t = \frac{d_{R,E-O}}{\sqrt{2}d_{Ni-O}} \quad (1)$$

Sendo $d_{R,E-O}$ a distância da ligação iônica entre a terra rara e o oxigênio e d_{Ni-O} a distância da ligação iônica entre o níquel e o oxigênio.

A correspondência dos valores de t para a respectiva estrutura pode ser consultada na Tabela 2.

Tabela 2 - Correspondência dos diferentes valores fatores de tolerância para as diferentes estruturas [3].

Valor do Fator de Tolerância	Estrutura
>1	Hexagonal ou Tetragonal
Entre 0.9 e 1	Cúbica
Entre 0.71 e 0.9	Ortorrômica/Romboédrica
<0.71	Outras

As niquelites de terras raras sofrem transformações na sua estrutura com as diferentes temperaturas. Sendo que a temperaturas altas, superiores à temperatura de transição metal-isolador, possuem a estrutura ortorrômica (fase metálica) e a baixas temperaturas, temperaturas inferiores à temperatura de transição, a estruturas monoclinica (fase isoladora), à

exceção de LaNiO_3 que a altas temperaturas é romboédrica [8]. Na Figura 4 é visível a estrutura ortorrômbica e monoclinica das niquelites com os respectivos octaedros constituídos por 6 átomos de oxigénios (esferas vermelhas) ligados a 1 Níquel. Entre octaedros é observável a presença da terra rara (esferas roxas).

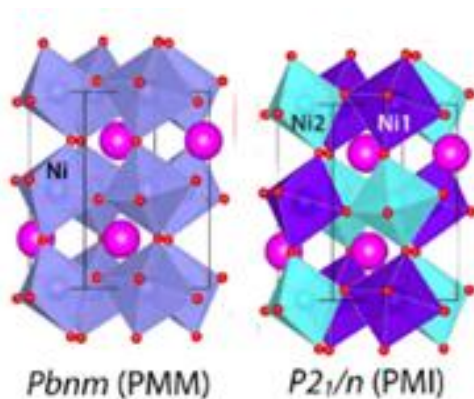
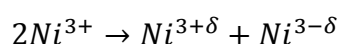


Figura 4 - Representação da estrutura perovskite ortorrômbica (esquerda) e da monoclinica (direita). As esferas roxas representam as terra rara e as esferas vermelhas os Oxigénios [4].

Esta mudança estrutural origina dois tipos de ligações Ni-O [8], de acordo com a transformação:



- As mais curtas ($\text{Ni}^{3-\delta}$), “Short Bonds” (S.B), com o spin $S=0$;
- As mais compridas ($\text{Ni}^{3+\delta}$), “Long Bonds” (L.B), com o spin $S=1$.

Deste modo originam-se dois tipos de octaedros os grandes e os pequenos tal como a Figura 5 o demonstra.

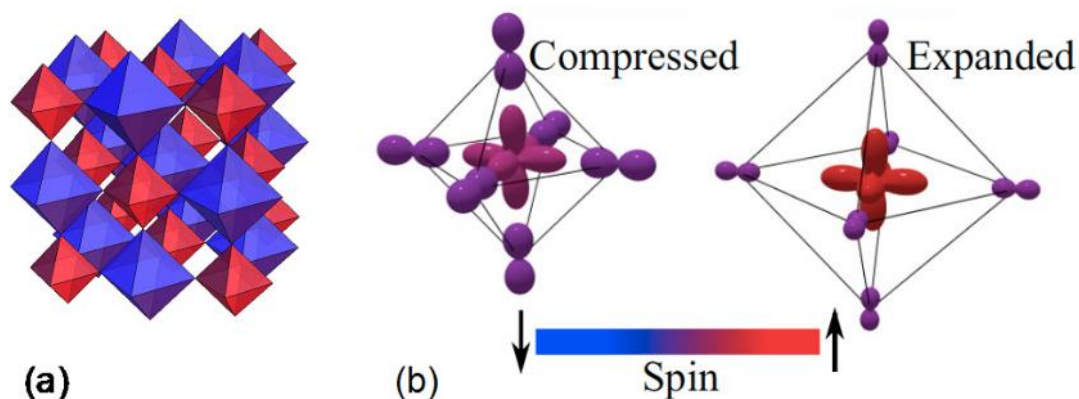


Figura 5 - Estrutura monoclinica das niquelites RNiO_3 , com octaedros grandes a azul e pequenos a vermelho [3]. (a) grupo NiO_6 de ligação curta cercadas por unidades de NiO_6 de ligação comprida. (b) Esquema da configuração eletrónica correspondente ao dois sítios não-equivalentes de Ni, indicando a distribuição de carga e spin.

2.3 – Transição Metal e Isolador nas Niquelites

Um metal é conhecido por a sua resistividade aumentar com o aumento da temperatura, enquanto num isolador se verifica o oposto, ou seja, a resistividade diminui com o aumento da temperatura. Quando um material é submetido a uma temperatura e existe uma transição entre estas duas fases, a este fenómeno chama-se de Transição Metal Isolador (MIT) e as niquelites de terras raras possuem-na. O intuito deste trabalho é de estudar estas niquelites, a sua transição bem como a temperatura quando ocorre a transição (T_{MIT}). Na Figura 6 mostra um gráfico da transição metal isolador.

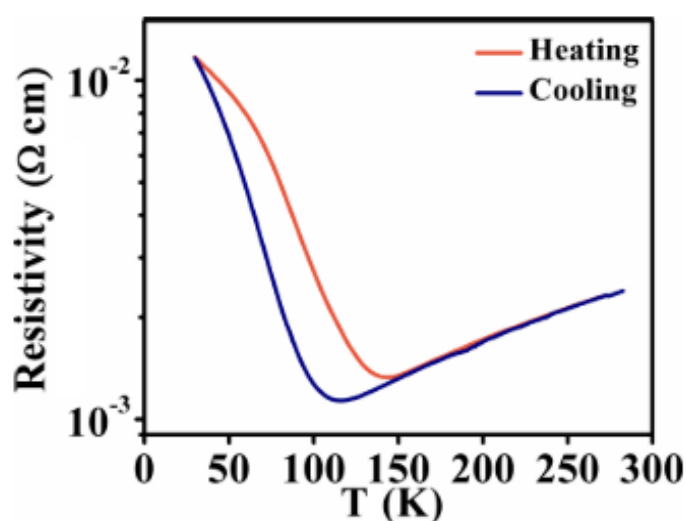


Figura 6 – Ciclo de histerese e transição metal-isolador de um gráfico da resistividade elétrica de um filme de NdNiO₃ depositado em LaAlO₃ em função da temperatura. A azul representa o ciclo de arrefecimento e a vermelho o de aquecimento [9].

A Tabela 3 mostra os diferentes comportamentos físicos e estruturais destas niquelites.

Tabela 3 - Diferenças estruturais, de grupo, temperatura e resistividade entre a fase metálica e a fase isoladora das niquelites de Terras Raras [8].

Fase	Metálica	Isoladora
Tipo de Estrutura	Ortorrômbica	Monoclínica
Grupo	Pbnm	P21/n
Temperaturas	Altas	Baixas
Resistividade	$\frac{d\rho}{dT} > 0$	$\frac{d\rho}{dT} < 0$

A literatura sugere a utilização do Hamiltoniano de *Hubbard* como ferramenta indicada para descrever as propriedades elétricas e magnéticas das niquelites [3][11][7]. O Hamiltoniano de *Hubbard* é dado pela equação (2):

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (2)$$

O t é o termo de salto (*hopping*) entre vizinhos e U é a repulsão Coulombiana. Temos os operadores $c_{i,\sigma}^\dagger$ e $c_{j,\sigma}$ de criação e destruição num determinado estado, caracterizado por sítios i e j e spin σ enquanto $n_{i,\uparrow}$ e $n_{i,\downarrow}$ são operadores de número de spin *up* e *down* relativos a um determinado octaedro i . [3] [7] [11].

As niquelites possuem a transição metal isolador porque, com a ajuda das terras raras, cada Níquel fica situado em octaedros de seis átomos de oxigênio, transformando-se em Ni (3+) ficando com o tipo de orbital d^7 . Nesta configuração, as bandas t_{2g} são totalmente preenchidas e as bandas e_g possuem 1 elétron, como é visível na Figura 7, adotando um comportamento metálico [10].

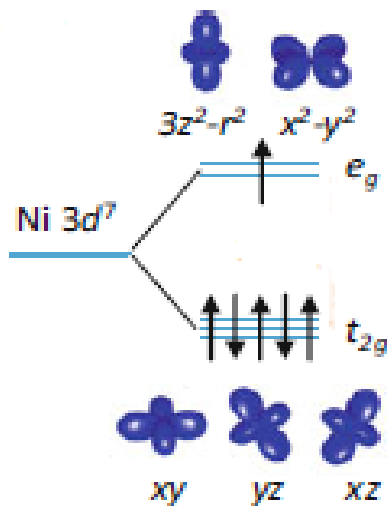


Figura 7 - Demonstração da distribuição dos elétrons no níquel quando colocado num octaedro [10].

Com a diminuição da temperatura, a transição estrutural provoca uma alteração dos tamanhos das ligações e dos ângulos Ni-O-Ni, que acabam por ficar reduzidos. Com estas alterações o valor de U/t sofre um crescimento, fazendo com que esta niquelite se transforme num isolador.

Como referido na equação 2, U resulta da força de repulsão de Coulomb, que se assume invariável, enquanto o t representa a força do salto (*hopping*) entre octaedros [7].

Com o intuito de caracterizar mais detalhadamente as propriedades destes materiais foi considerado a possibilidade de transferência de carga entre o Níquel e Oxigénio. Essa transferência é caracterizada por uma energia Δ , correspondente à transições de um eletrão da orbital p do oxigénio para a orbital d do Níquel. Segundo a literatura este delta é nulo ou negativo, indicando uma sobreposição de bandas do oxigénio e as bandas do níquel. Os eletrões ao transitarem originam a formação de vazios (\underline{L}) nas bandas do oxigénio [7][4]. Desta forma pode-se visualizar estes fenómenos através da relação:

$$d^8 \underline{L} + d^8 \underline{L} \rightarrow d^8 + d^8 \underline{L}^2$$

A transição metal-isolador aplicada às niquelites, sendo algo emergente, tem originado uma contante procura pela influência relativa e pela correlação entre a repulsão de Coulomb, as regras de Hund, a degenerescência das orbitais e a transição estrutural [8].

No caso em que o parâmetro de ordem muda de forma abrupta na transição, então pode-se dizer que ela é de 1ª ordem. Neste caso a niquelite apresenta a temperatura de transição magnética, temperatura de Néel (T_N) igual à de MIT. No caso de o parâmetro de ordem variar continuamente ao longo da transição, então considera-se de 2ª ordem e neste caso a temperatura de transição magnética é diferente da temperatura de MIT.

Como indica a Figura 8 nestas niquelites o LaNiO_3 é metálico e não magnético na sua temperatura mais baixa enquanto o PrNiO_3 e NdNiO_3 submetem-se a uma transição para um estado de antiferromagnético quando as temperaturas decrescem. Quando a niquelite é composta por iões mais pequenos (além do Samário) a fase paramagnética de temperaturas altas primeiro transita para uma outra fase paramagnética, com estrutura diferente, e só depois se torna antiferromagnética a temperaturas mais baixas [8].

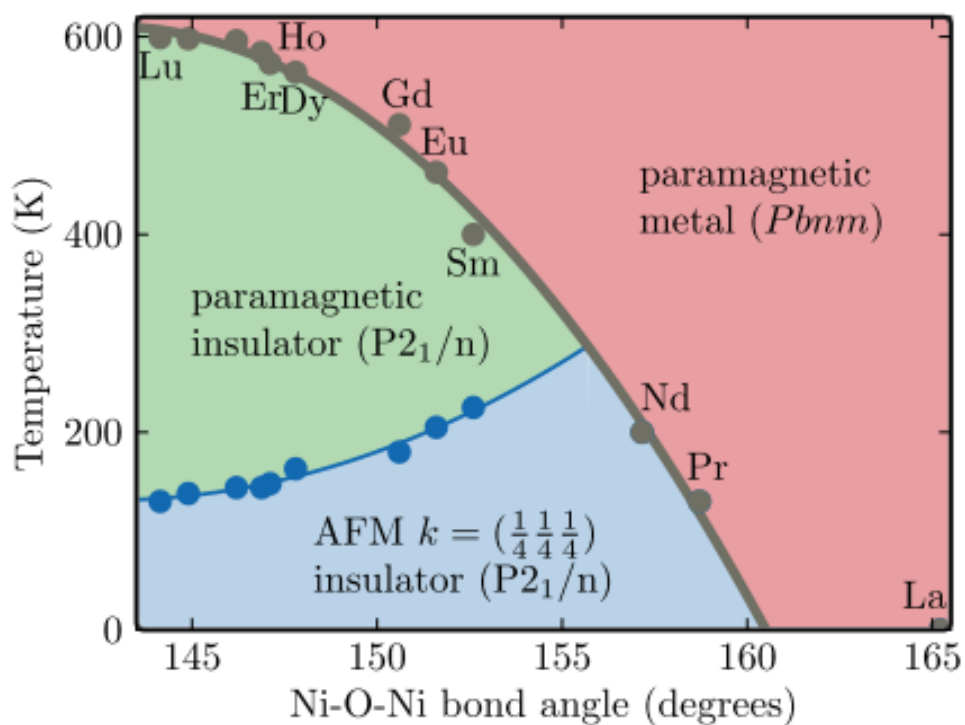


Figura 8 - Gráfico a indicar as diferentes temperaturas da transição metal isolador (esferas cinzentas), as temperaturas de transição magnética (esferas azuis) e os ângulos de Ni-O-Ni de cada Niquelite de terra rara [11].

Para alterar as propriedades físicas das niquelites é possível alterar a terra rara (alterando o termo t), induzir tensão filme/substrato (por alteração do substrato) para alterar os ângulos dos octaedros e variar a estequiometria. Neste trabalho pretende-se analisar as propriedades dos filmes finos de niquelite de neodímio e respetivas condições de preparação.

2.4 - Niquelite de Neodímio

Neste trabalho a terra rara escolhida na niquelite foi a de Neodímio. A niquelite de neodímio (NdNiO_3) possui uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial Pnma 62, à temperatura ambiente [4]. A Figura 9 mostra a estrutura (célula unitária) da niquelite de Neodímio, com os parâmetros de rede $a=5.3891 \text{ \AA}$, $b=5.816 \text{ \AA}$ e $c=7.6101 \text{ \AA}$. Relativamente aos ângulos associados aos parâmetros de rede, eles são $\alpha=\beta=\gamma=90.000^\circ$. O fator de tolerância deste material é de 0,9711 [12].

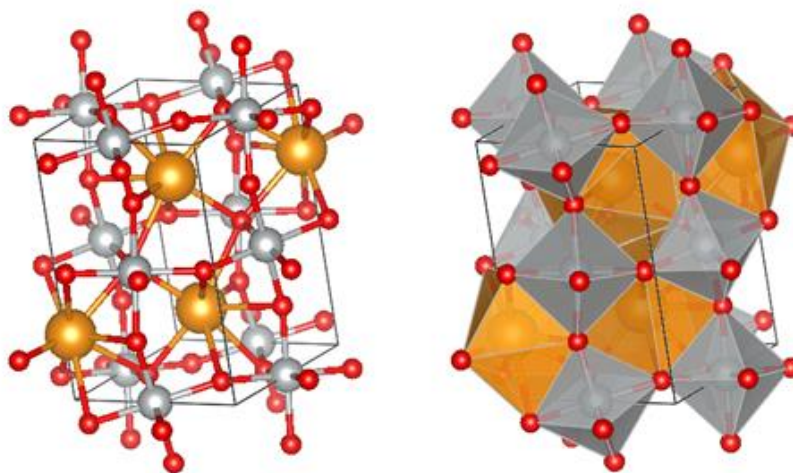


Figura 9 - Representação da estrutura cristalina da Niquelite de Neodímio: esferas douradas (Neodímio), esferas brancas (Níquel) e esferas vermelhas (Oxigênio). A figura situada à direita a cinzento estão os octaedros Ni-O e a laranja estão os octaedros de Nd-O [13].

Sob a forma de cristal macroscópico, a niquelite de neodímio apresenta uma temperatura de transição metal isolador de 200 K (-73.15 °C), como se vê na

Figura 8. Como este material possui uma transição de 1ª ordem, a T_M é idêntica à Temperatura MIT. A transição estrutural da célula cristalina passa de ortorrômbica para monoclinica. Quanto às suas propriedades magnéticas, este material é antiferromagnético na sua fase isolador ($T < T_{MIT}$) e paramagnético quando é um metal ($T > T_{MIT}$). A utilização do Neodímio distingue-se por ser a terra rara com a temperatura de transição mais próxima dos 273.15 K (0 °C).

A niquelite de neodímio (NdNiO_3) já foi anteriormente depositada em vários substratos, sendo eles: óxido de magnésio (MgO), óxido de neodímio-gálio (NdGaO_3), titanato de estrôncio (SrTiO_3) e aluminato de lantânio (LaAlO_3) [14]. Os substratos utilizados neste trabalho foram o SrTiO_3 e LaAlO_3 .

2.5- Substratos utilizados

2.5.1 - Titanato de Estrôncio

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) destina-se a induzir crescimento orientado e com aplicação de tensão mecânica no filme, de modo a mudar distâncias interatômicas ou ângulos de ligação, com conseqüente mudança das propriedades físicas (magnéticas, elétricas). O SrTiO_3 (STO), tem uma estrutura cubica perovskite ABO_3 , à temperatura ambiente, sendo A o estrôncio (Sr^{2+}) e B o titânio (Ti^{4+}), tendo parâmetro de rede de $a=b=c=0.3905$ nm. Desta forma, por ter parâmetro de rede menor que os parâmetros a e b do filme, aplica tensões de compressão nele. A estrutura do STO está representada na Figura 10. A baixas temperaturas, $T \sim 108$ K, o STO apresenta uma transição de fase para uma estrutura tetragonal. A estrutura perovskite do STO é considerada ideal com $t=1$. Os valores dos raios atômicos correspondentes são $r_{\text{Sr}}=1,44$ Å (Sr), $r_{\text{Ti}}=1,40$ Å (Ti) e $r_{\text{O}}=0,605$ Å (O).

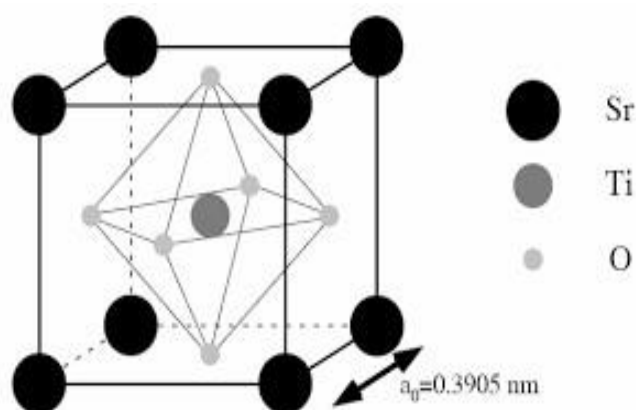


Figura 10 - Estrutura Perovskite: o Estrôncio está localizado nos vértices do cubo, o Titânio no centro do cubo a formar um octaedro com o oxigênio nas faces centrais[15].

A baixas temperaturas possui propriedades piezoelétricas e de supercondutividade [8]. Este composto é bastante isolador tendo o seu hiato de bandas de energia (*bandgap*) o valor de 3.2 eV, propriedade desejada num substrato que é utilizado para estudar as propriedades MIT [16][15].

2.5.2 - Aluminato de Lantânio

O aluminato de lantânio (LaAlO_3), aqui denominado LAO, é utilizado como substrato para obter um filme com crescimento orientado, tal como o STO, e com aplicação de tensão mecânica no filme, de modo a mudar as propriedades físicas (magnéticas, elétricas). Este material encontra-

se representado na Figura 11. Quando submetido a altas temperaturas a sua estrutura é cúbica, com grupo espacial $Pm\bar{3}m$, tendo a sua célula cristalina as dimensões $a=b=c=3,778 \text{ \AA}$. Desta forma, por ter um parâmetro de rede menor que os parâmetros a e b do filme, aplica tensões de compressão nele (embora diferentes das do STO). À temperatura ambiente é romboédrico com grupo espacial $R\bar{3}c$, com as dimensões $a=b=5.393 \text{ \AA}$ tendo todos os seus ângulos o valor de 60.223° . O seu hiato de banda de energia é 5.6 eV o que faz com que seja um bom isolador [17][16].

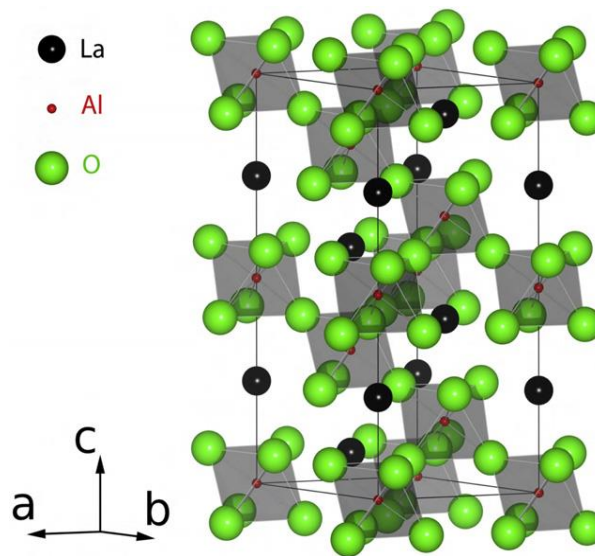


Figura 11 - Estrutura $R\bar{3}c$ do LAO representando o oxigênio a verde, o alumínio a vermelho e o lantânio a preto [18].

Capítulo 3 - Técnicas Experimentais

3.1 - Técnica de Produção de Filmes Finos por Ablação Laser

Neste trabalho a técnica experimental utilizadas para de síntese de filmes finos foi a “*Pulsed Laser Deposition*” (PLD) ou ablação a Laser, em português. Esta técnica tem como base incidir um laser num alvo colocado numa câmara em vácuo, como representado na Figura 12 e Figura 13, referente ao sistema de PLD localizado no Laboratório de Filmes Finos II no Centro de Física da Universidade do Minho (CFUM). Devido à elevada energia de cada pulso laser, é retirado o material do alvo, direcionando-se para um substrato, tal como esquematizado na Figura 13. Para um melhor aproveitamento e preservação do alvo, o porta-alvos sofre uma rotação, como se pode observar na Figura 13. Especificamente, neste trabalho, utilizou-se um alvo de niquelite de neodímio (NNO) e substratos constituídos por titanato de estrôncio (STO) e o aluminato de lantânio (LAO), referidos anteriormente.

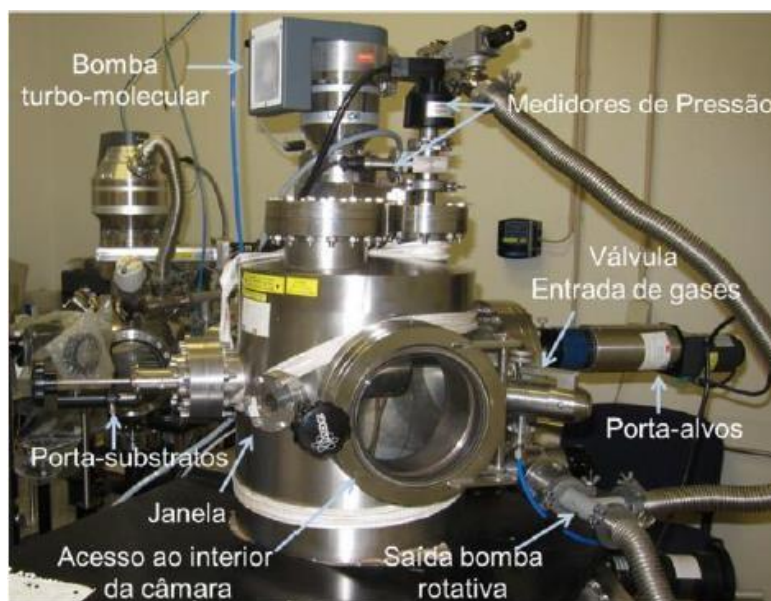


Figura 12 - Câmara de vácuo utilizada na deposição de filmes finos localizada no Laboratório de Filmes Finos II no CFUM [19].

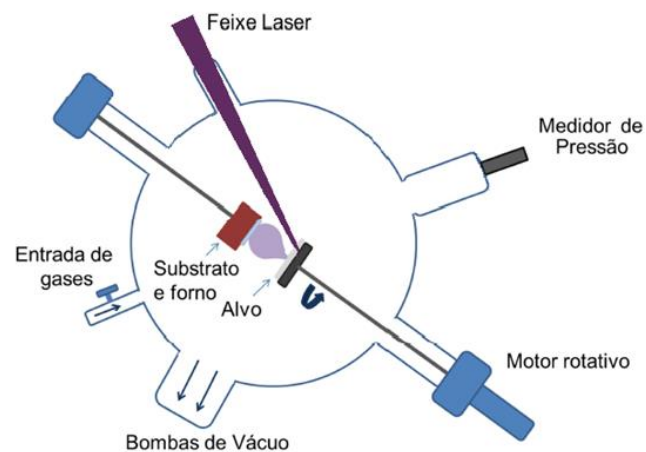


Figura 13 - Esquema da Câmara de Ablação a Laser: O feixe de laser é emitido em direção ao alvo onde produz uma pluma do material com posterior deposição das partículas sobre o substrato [20].

A interação laser-alvo quando um pulso atinge a sua superfície é apresentada na Figura 14.

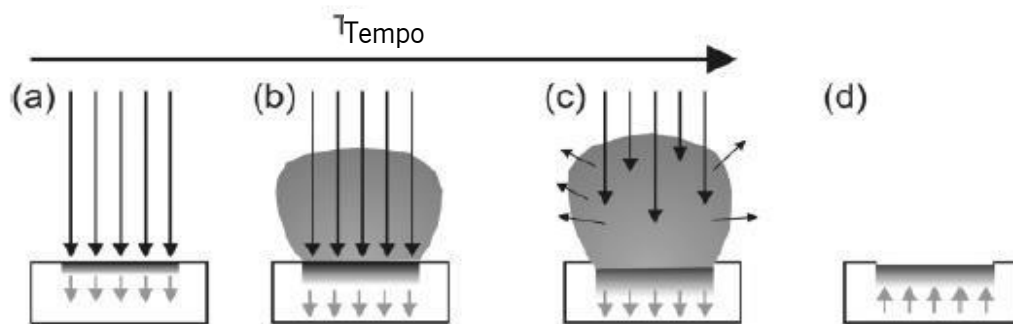


Figura 14 - Esquema da formação do plasma: a) Um laser incide no alvo. b) Sendo bastante energético origina a vaporização explosiva do material do alvo transitando diretamente do estado líquido para o estado gasoso criando uma pluma de plasma. c) A pluma sofre um processo de excitação, ionização e de decomposição dos constituintes devido ao pulso irradiado ser da ordem dos nanos segundos, tempo 1000 vezes superior ao do início da formação da pluma do plasma (~ 1 ps). d) O pulso termina e existe uma expansão adiabática em direção ao substrato [21].

A Figura 15 mostra a fotografia de uma pluma de material ejetada do alvo no equipamento de ablação laser utilizado.

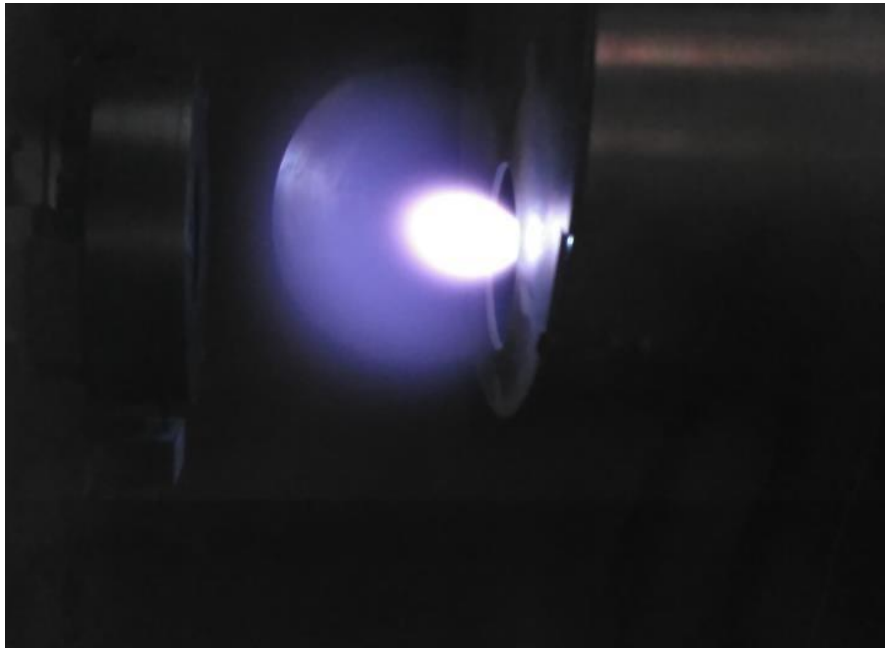


Figura 15- Fotografia da pluma de plasma a ser enjectado do alvo em direção ao substrato.

Para determinar o perfil de temperatura do alvo recorre-se a equação (3) onde, neste caso, considera-se somente o eixo dos z [22], perpendicular ao alvo:

$$c\rho \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = I(z, t)A\alpha e^{-\alpha z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(k(T) \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right) \quad (3)$$

O c representa a capacidade calorífica, o ρ a densidade do alvo, α o coeficiente de absorção ótica pela matéria, $I(z, t)$ e $T(z, t)$ são respetivamente a intensidade do laser e a temperatura e são funções que dependem da profundidade z em relação à superfície e do tempo t . O comprimento de penetração do calor produzido pelo laser no alvo é obtido pela equação (4):

$$L = 2(Dt_p)^{1/2} \quad (4)$$

Sendo D o coeficiente de difusão de calor, $D = \kappa/C\rho$, enquanto t_p o tempo do pulso do laser. Relativamente ao transporte da pluma até ao substrato, é possível conhecer algumas das suas propriedades, nomeadamente a velocidade média das partículas. A propagação da pluma faz-se na direção perpendicular à superfície do alvo. As velocidades das espécies da pluma seguem uma distribuição maxwelliana caracterizada pela velocidade média de propagação da pluma, a partir da seguinte equação:

$$f(v_z)dv_z = Nv_z e^{-\frac{m}{2k_B T}[(v_z-u)^2]} dv_z \quad (5)$$

Neste caso v_z é a velocidade no eixo dos z , m a massa da partícula, T a temperatura, k_B a constante de Boltzmann e u a velocidade de propagação da pluma na direção perpendicular ao alvo [23].

3.1.1 - Vantagens e Desvantagens:

Na escolha de qualquer técnica ou instrumentação é relevante a análise das vantagens e desvantagens da mesma. A ablação laser apresenta as seguintes vantagens [24]:

- Ter um comprimento de onda flexível;
- Permite que a deposição seja feita com um intervalo de pressão bastante grande;
- Como o laser está no lado de fora é possível ter vários graus de liberdade;
- O uso de um pulso laser permite um maior controlo da deposição, pois consegue-se controlar o crescimento e o número de camadas com maior eficácia;
- Está técnica é útil na produção de filmes com bastante variedade na combinação dos materiais;
- Com o PLD é possível preservar a estequiometria do filme.

Esta técnica tem também algumas desvantagens:

- Elementos leves requerem demasiado cuidado na deposição devido à distribuição angular;
- Se a energia do laser não for suficientemente homogénea provoca, por conseguinte, uma distribuição angular da energia não homogénea;
- A emissão de plumas bastante energéticas pode provocar danos no substrato bem como prejudicar o crescimento homogéneo.

Considerando as vantagens e desvantagens desta técnica e assinalando que a mesma alia o controlo de espessura de deposição com a preservação da estequiometria, esta foi utilizada na produção dos filmes neste trabalho.

3.1.2 - Condições de Deposição

De forma a obter filmes finos com as propriedades pretendidas, é imperativo estudar e otimizar as condições de deposição. No caso da técnica PLD, os parâmetros mais relevantes são:

temperatura do substrato, parâmetro do laser (Energia e Frequência do Pulso), pressão do gás de trabalho e o alvo.

3.1.2.1 - Instrumentação e Equipamentos utilizados

O laser utilizado foi o “Lambda Physik LPXpro 210” com energia máxima do laser, por pulso, de 800 mJ enquanto a frequência máxima é de 100 Hz. O feixe do laser tem um comprimento de onda de 248 nm e a duração de 20 ns. A área de secção do feixe é $75 \times 24 \text{ mm}^2$. O divisor de feixe utilizado para direcionar o feixe para o alvo apresenta uma reflexão de 99%. O esquema ótico utilizado neste trabalho pode ser visualizado na Figura 16.

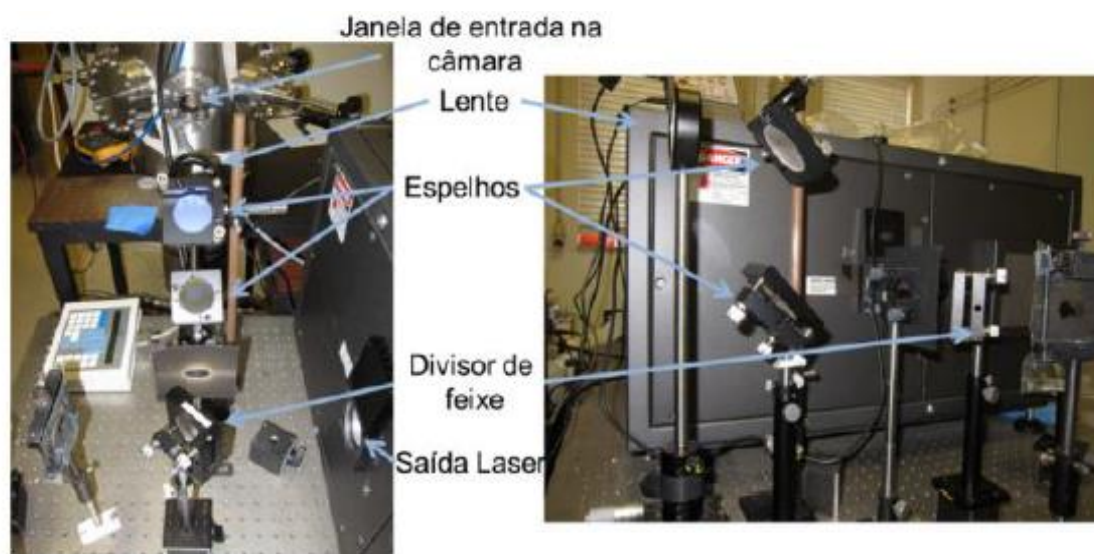


Figura 16 - Esquema ótico, apresentando o divisor de feixe, os espelhos, a lente e por fim a janela da câmara onde o feixe incide [25].

Com o objetivo de minimizar as impurezas na atmosfera de deposição foram utilizadas duas bombas de vácuo. Numa primeira fase é utilizada uma bomba rotativa “Alcatel Pascal 2010 I rotary pump”, com a capacidade de bombear $9.7 \text{ m}^3/\text{h}$, permitindo atingir um médio vácuo (10^{-3} mbar). Posteriormente, é acionada uma segunda bomba, turbo molecular “Alcatel ADP80” tendo uma velocidade de rotação de 27000 rpm. A sua capacidade de bombeamento é de $288 \text{ m}^3/\text{h}$. Este aparelho atinge pressões na ordem dos $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar [25].

Para preservar a estequiometria, é necessária uma atmosfera gasosa de fundo. Neste trabalho utilizou-se o oxigênio como gás de trabalho de forma a reagir com as partículas e assegurar o transporte alvo-substrato com a estequiometria correta. A pressão obtida neste processo é denominada por pressão de trabalho.

3.1.2.2 - Temperatura do substrato

Na produção de filmes finos homogêneos e sem aglomerados é fundamental aliar os parâmetros do laser com a temperatura do substrato. Para este efeito recomenda-se temperaturas de substrato elevadas com o laser a aliar frequências baixas com pulsos bastante energéticos. Esta combinação permite que os átomos/iões que atingem o substrato tenham tempo e mobilidade de se agregarem de modo a formar um filme. Quanto às temperaturas do substrato, é necessário ter atenção os valores máximos do composto químico do filme e do substrato de modo a evitar desagregações. Para obter a temperatura pretendida utilizou-se um porta-substratos com aquecedor resistivo, controlado por um termopar.

3.1.2.3 - Alvo

A PLD é uma técnica bastante versátil pois permite usar diferentes tipos de alvos. Os alvos podem ser cerâmicos, cristais ou folhas metálicas tendo por sua vez diferentes propriedades, constituintes e densidades o que obriga sempre a ter mais cuidado na hora de escolher as condições de deposição. É preferível alvos com maior densidade com o propósito de se evitar que grandes aglomerados sejam enviados para o substrato. É recomendável ter atenção ao desgaste do alvo, lixando-o periodicamente entre deposições com o intuito de retirar as partes que sofreram maior erosão pelo laser uniformizando a sua superfície [20].

3.1.3 - Crescimento do Filme

O crescimento do filme por ablação laser consiste em quatro fases, sendo elas:

1. O laser incide no alvo formando uma pluma de material que se deposita no substrato;
2. Os iões atingem o substrato e movem-se ao longo do mesmo;
3. Surgem ligações e interações químicas;
4. O filme cresce na superfície do substrato.

Para um crescimento epitaxial do filme é necessário que o substrato se encontre na temperatura adequada e deposição ocorra com uma baixa taxa de deposição. Deste modo, as partículas têm mais tempo para se posicionar (difundir) no substrato e formar a rede cristalina do filme. Caso contrário existe maior probabilidade de se formar um filme amorfo.

Quando as partículas se aglomeram, possuindo pouca interação com o substrato, formam-se agregados (“*clusters*”). Este processo encontra-se esquematizado a Figura 17.

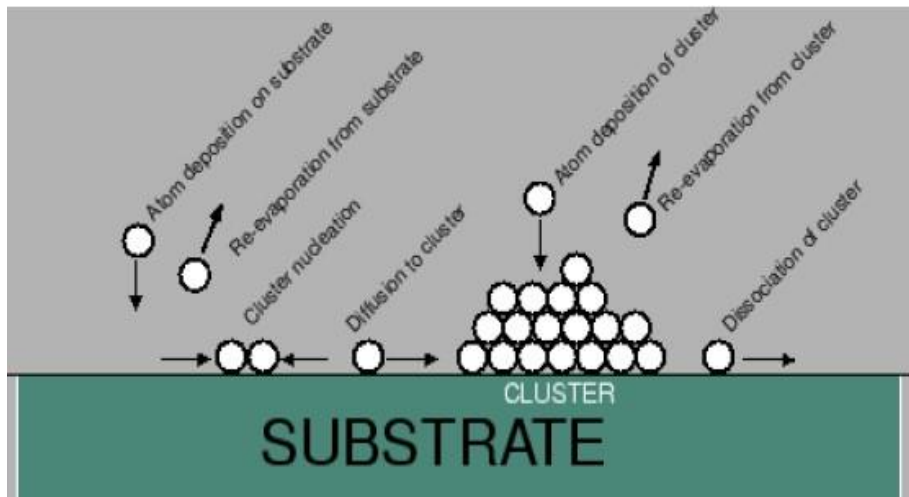


Figura 17 - Esquema do crescimento do filme e das várias interações entre partículas: A pluma de partículas, contendo partículas do alvo, incide no substrato, existindo quantidade suficiente de partículas começa-se a formar o filme [26].

3.1.4 - Tipos de Crescimento do filme

Devido aos variados tipos de interações entre partículas ou energias do substrato, existem três principais tipos de crescimento de filme, sendo eles:

1. Crescimento por ilhas (Volmer-Weber) - Existem zonas sem filme devido a uma ligação preferencial das partículas entre si próprias em relação ao substrato, existindo formação de agregados. Neste tipo de crescimento os átomos ficam com mobilidade reduzida, o que pode influenciar as propriedades do material. Neste crescimento a energia de superfície do substrato é baixa. A Figura 18 mostra um esquema de um crescimento deste tipo.

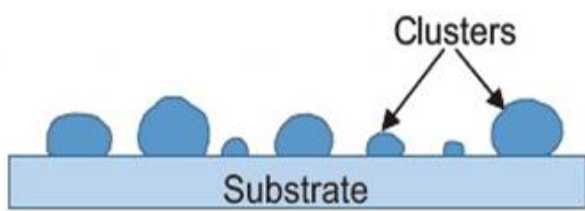


Figura 18 - Crescimento por ilhas (Volmer-Weber): Existe fraca interação das partículas do substrato e do filme existindo formação de clusters [27].

2. Crescimento bidimensional (Frank Van der Merwe) - É o mais homogêneo dos três tipos de crescimento, o que indica uma interação preferencial entre o filme-substrato e filme-filme possuindo uma energia de substrato alta. A Figura 19 mostra um esquema de um crescimento deste tipo.

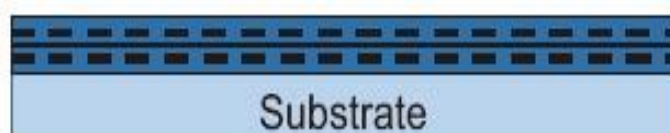


Figura 19 - Crescimento Bidimensional (Frank Van der Merwe): A interação de partículas e do substrato é bastante boa, não existindo clusters [27].

3. Crescimento Misto (Stranski-Krastonov) – Este crescimento altera-se no decorrer do tempo. No início existe uma coesão preferencial filme/substrato que se acaba por se perder, começando a formar-se, posteriormente, agregados. A Figura 19 mostra um esquema de um crescimento deste tipo.

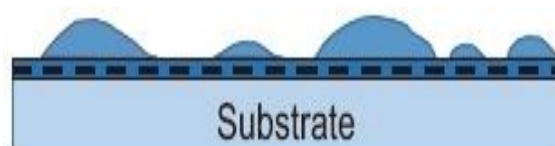


Figura 20 - Crescimento Misto (Stranski-Krastonov): A interação entre partículas perde-se ao longo do tempo possui alguns clusters [27].

3.2 - Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

As técnicas de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS) são técnicas de caracterização morfológica e química de materiais. O EDS permite obter informações da estequiometria da amostra, enquanto o SEM permite uma análise topográfica.

O SEM, esquematizado na Figura 21, consiste em acelerar e enviar um feixe de elétrons, em direção ao filme detetando os elétrons retro difundidos. A voltagem de aceleração mais comum nesta técnica é de 1-30 kV, para o caso de voltagens menores utilizam-se valores compreendidos entre 1 e 5 kV. Para que os elétrons sejam diretamente direcionados para a amostra recorre-se a lentes eletromagnéticas [28].

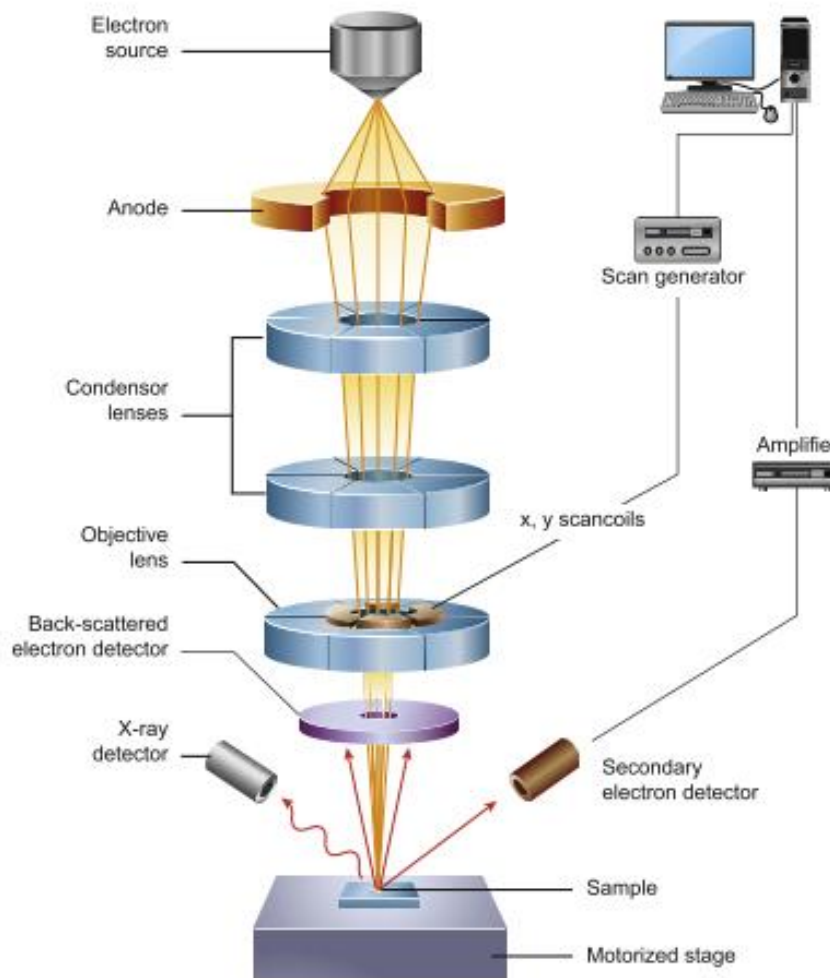


Figura 21 - Esquema SEM- EDS: Os elétrons são enviados em direção à amostra, os elétrons secundários e o raio-X emitidos vão para os respectivos detetores [28].

Após os elétrons incidirem na amostra, dão-se interações com o meio gerando raios-X e vários tipos de elétrons, sendo eles os de Auger, os retro difundidos e os secundários. Este último tipo de elétrons é utilizado no SEM enquanto os raios-X é utilizado no EDS. Estes fenômenos físicos estão esquematizados na Figura 22 e Figura 23.

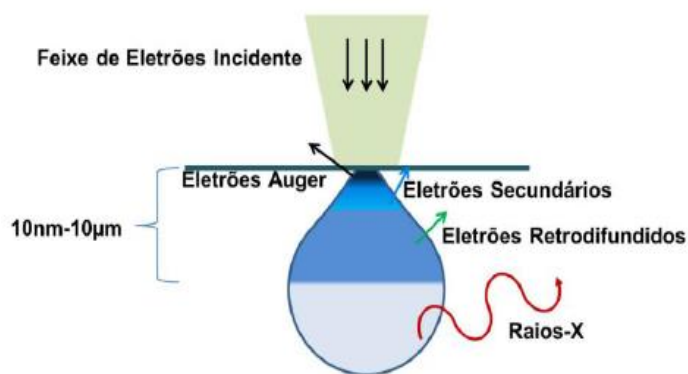


Figura 22 - Esquema das radiações a libertadas no sistema EDX/EDS (elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, raios-X) a diferentes profundidades da amostra [25].

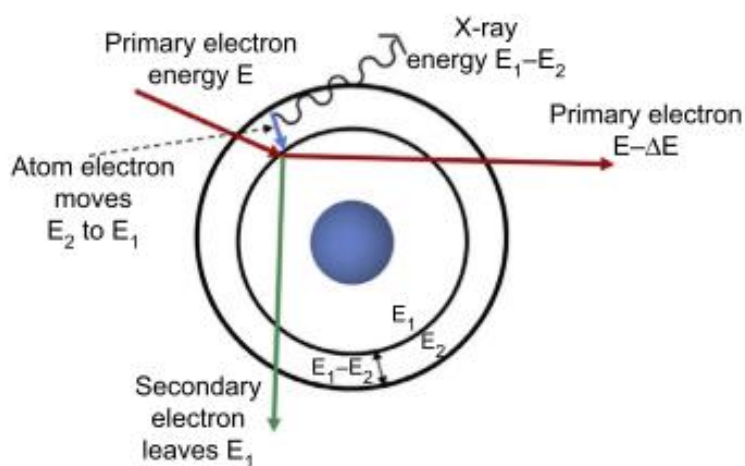


Figura 23- Esquema da formação de raio-X: Emite-se elétrons para um elemento criando uma lacuna, um elétron de uma orbital diferente preenche essa lacuna formando o raio-X [28].

O microscópico eletrónico permite obter imagens de qualidade superior quando comparadas com o microscópico ótico pois o comprimento de onda de De Broglie dos elétrons é mais baixo, resultando numa maior resolução e ampliação. Uma vez que os elétrons podem interagir e serem absorvidos pelo meio envolvente, como o ar, isso origina a necessidade de fazer vácuo com pressões a rondar os 10^{-4} e 10^{-7} Pa [28].

3.3 - Difração de raios-X

A difração de raios-X (XRD) é uma técnica de caracterização grande relevância, principalmente nas áreas da Geologia, na Engenharia dos Materiais e na Física, devido ao facto de o comprimento de onda dos raios-X ser da ordem das distâncias interatómicas da rede cristalina. Neste trabalho, a difração de raio-X tem como objetivo determinar a estrutura dos filmes, nomeadamente a distância entre planos cristalinos (d), o tamanho de grão ou as tensões mecânicas que estejam presentes. A Figura 24 mostra um esquema simplificado da interação (difração) dos raios-X com a rede cristalina do material.

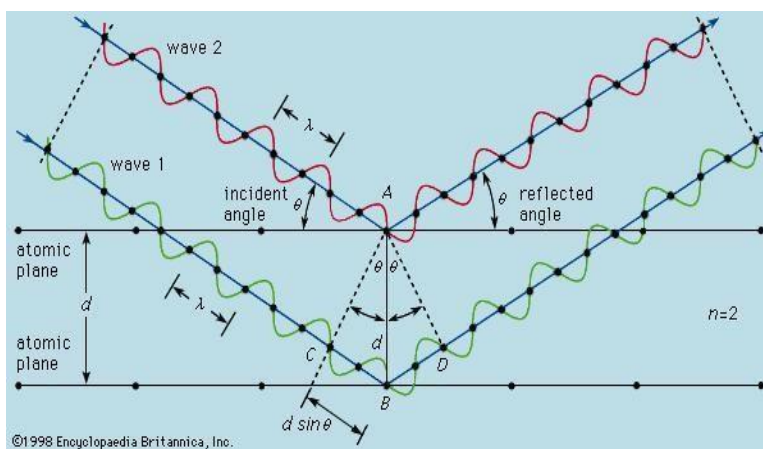


Figura 24 - Esquema da Difração de Raios-X.

Quando o feixe de raios-X incide na amostra, os raios incidentes em planos diferentes adquirem uma diferença de fase. Quando ela é múltipla do comprimento de onda dá-se interferência construtiva e observam-se picos de difração. A equação de Bragg (equação (6)) relaciona a posição desses picos com a distância interatómica dos planos atômicos que lhe deram origem [29]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (7)$$

onde o d é a distância entre planos cristalinos, o λ o comprimento de onda do feixe de raio-X, θ é o ângulo entre o feixe de raio-X e o plano atômico da amostra em estudo. A equação (7) é permite determinar a distância entre planos, d , na estrutura ortorrômbica sendo que h , k e l

são os índices de miller enquanto a , b , e c são os parâmetros de rede. No cálculo do tamanho de grão, L , é usada a equação Scherrer (9) [29]:

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta 2\theta \cos(\theta_B)} \quad (8)$$

onde θ_B é a posição dos picos de Bragg, $\Delta 2\theta$ é a largura a meia altura do pico, K é uma constante que depende morfologia dos grãos que compõem a amostra. O valor utilizado foi de $K=0,9$ (grãos esféricos), o λ é o comprimento de onda da onda dos raios-X da ampola de cobre utilizada, com um valor de $\lambda = 0,154184$ nm.

No cálculo da deformação residual, ε , utilizou-se a equação (10) que após manipulação matemática, resulta na equação (10)[15]:

$$\varepsilon = \frac{(d_i - d_o)}{d_i} \quad (9)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{\sin \theta_o}{\sin \theta_i} \right) - 1 \quad (10)$$

onde d_o é a distância entre planos atômicos sem deformação, retirada da ficha padrão de raios-X do material, enquanto d_i é o valor determinado experimentalmente. Com o intuito de encontrar a orientação dos planos atômicos do filme (hkl) é fundamental considerar a posição e orientação dos picos tabelados e comparar com os obtidos experimentalmente. No caso de serem próximos então significa que o filme tem a orientação atribuída ao respectivo pico. O θ_o representa o ângulo dos picos tabelados da ficha padrão enquanto o θ_i representa o ângulo obtido experimentalmente.

A partir da equação 10 consideram-se três situações possíveis:

- $\theta_o > \theta_i$ - o filme tem uma deformação positiva, significando a compressão do filme;
- $\theta_o < \theta_i$ - ao contrário do caso anterior este filme possui uma tensão de tração;
- $\theta_o = \theta_i$ - o filme não tem deformação ou não é uniforme.

3.4 - Medição da Resistência Elétrica

O estudo da transição metal-isolador (MIT) consiste em observar quando um material passa de isolador para condutor e vice-versa. Para isso efetuaram-se medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Quando os valores da resistividade descem com a descida da temperatura significa que o material tem propriedades condutoras. Se ocorrer o contrário, é isolador.

Para determinar os valores das resistências e resistividade elétrica recorreu-se a Lei de Ohm. O valor de resistividade do material foi determinado pelas equações (11) e (12):

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (11)$$

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (12)$$

sendo R a resistência, L a distância entre os contactos destinados ao voltímetro, ρ a resistividade a determinar e A a área (largura w \times espessura do filme). As medidas dos valores de w , espessura e L devem ser efetuadas como é apresentada a Figura 25.

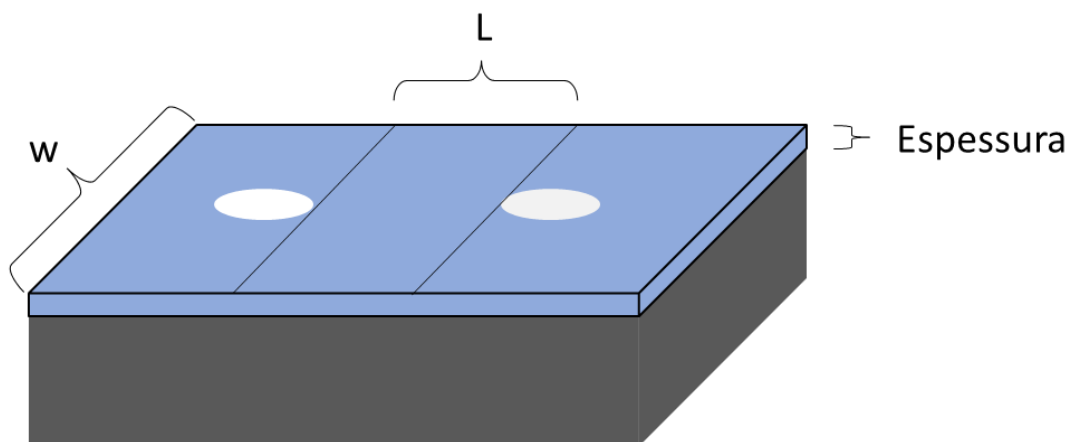


Figura 25 - Esquema ilustrativo das medidas w , L e a espessura num filme fino com 2 contactos elétricos na superfície (círculos cinzentos).

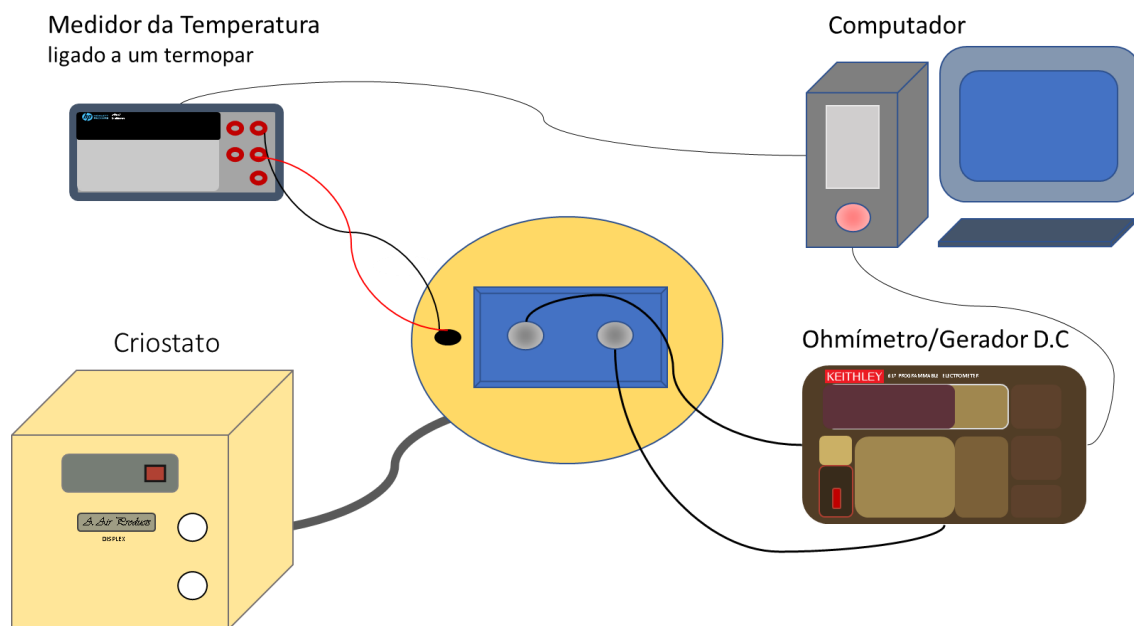


Figura 26 - Esquema ilustrativo da amostra ligada ao medidor de temperatura, criostato e ohmímetro/gerador de corrente D.C

Para ocorrer a transição MIT é necessário, neste caso, uma descida e depois uma subida da temperatura. Utilizando o esquema representado na Figura 26 arrefeceu-se a amostra utilizando um criostato de ciclo fechado arrefecido a hélio, o “Displex Air Products”, que permite atingir os 20 K. A taxa de variação de temperatura, na descida, até aos 36 K foi de aproximadamente 3.56 K/min, calculados experimentalmente. De forma a atingir a temperatura mínima encapsulou-se a amostra num protetor de cobre de forma a evitar o seu aquecimento devido à radiação exterior.

A atmosfera ambiente contém vapor de água e, com o objetivo de evitar que se formassem cristais de gelo no redor da amostra, recorreu-se a um sistema de vácuo primário e secundário antes de iniciar o arrefecimento do sistema, de modo a isolá-lo do exterior e reduzir a transferência de calor por condução.

A fim de conhecer a temperatura utilizou-se o multímetro HP 34401A ligado a um termopar. Posteriormente, o computador converte a diferença de potencial medida na temperatura no sistema, por meio de uma calibração.

Utilizou-se como ohmímetro/gerador de corrente DC um eletrómetro “Keithley Model 617”. Este aparelho consegue medir a corrente, a diferença de potencial, a resistência e a carga. Quando funciona como ohmímetro permite operar em dois modos, um deles mantendo a voltagem

constante, enquanto o segundo mantendo a corrente constante. Quanto aos intervalos de medida deste equipamento: no modo da voltagem é de 10 μV e 200 V, da corrente 0.1 fA e 20 mA e carga 10 fC e 20 nC. Quando a corrente é constante este aparelho mede desde os 0.1 Ω até aos 200 G Ω . No modo mais sensível, com uma voltagem fixa, é possível obter resultados até aos 10 p Ω sendo o limite superior de amperagem de 2 mA.

Para determinar a transição MIT recorre-se à derivada da resistividade elétrica, determinando a temperatura em que ela inverte de sinal (ou seja, em que a derivada da resistividade, ρ , é igual a 0) ou a mudança de derivada quando a fase MIT se forma no meio de fases de óxidos de neodímio e Ni.

As medições foram efetuadas no Laboratório de Propriedades Dielétricas do CFUM onde está situada a instrumentação anteriormente mencionada.

3.5 – Amostras preparadas

Na deposição dos filmes finos, alguns parâmetros foram fixos e outros variados, com o objetivo de avaliar a sua influência nas propriedades dos filmes obtidos. Assim, a Tabela 4 apresenta os parâmetros de deposição fixos e variáveis.

Tabela 4 – Lista das diversas condições fixas e variáveis utilizadas na deposição dos filmes

Parâmetros fixos	Parâmetros variáveis
Distância substrato-alvo (4 cm)	Temperatura do Substrato ($T_{\text{substrato}}$) (600 °C, 650 °C, 700 °C)
Frequência do laser (6 Hz)	Energia do Laser (E_{laser}) 300 mJ, 400 mJ
	Pressão do Oxigênio (0,1 mbar, 0,05 mbar, 0,01 mbar)
	Tempo de Deposição ($\text{Tempo}_{\text{dep}}$) (15 min, 30 min, 60 min)

As escolhas dos intervalos de valores definidos para os parâmetros variáveis tiveram em conta as necessidades de preservar das amostras. Especificamente, a temperatura selecionada deve fixar-se abaixo dos 800 °C, temperatura onde o NdNiO_3 começa a decompor-se, e ser suficiente elevada de modo aos filmes não se tornarem amorfos, mas sim cristalinos. Relativamente à escolha dos valores da energia e da pressão do gás de trabalho, estes foram pensados de forma a que fosse possível transportar a pluma de plasma a uma velocidade adequada sem corroer o substrato [30].

As condições de deposição de cada amostra podem ser consultadas na Tabela 5.

Onde $T_{\text{substrato}}$ é a temperatura do substrato, Pressão é a pressão de oxigênio na câmara, $\text{Tempo}_{\text{dep}}$ é o tempo da deposição, E_{laser} é a energia do laser e o Δt_{laser} é o intervalo de tempo a qual existe alteração da posição do laser no alvo durante a deposição. As amostras foram feitas de modo a comparar as condições quando se varia E_{laser} , quando se varia pressão de oxigênio, quando se varia a temperatura do substrato, etc.

Tabela 5 -Parâmetros de deposição variáveis das amostras de NNO com os substratos de STO e LAO.

Amostra		T _{substrato} (°C)	Pressão (mbar)	Tempo _{dep} (min)	E _{laser} (mJ)	Δt _{laser} (min)
STONNO	5	600	0,1	30	400	-
	6	650	0,1	30	400	-
	8	700	0,1	30	400	-
	9	600	0,05	30	400	-
	10	600	0,01	30	400	-
	11	600	0,05	30	300	-
	12	600	0,01	30	300	-
	15	700	0,05	60	400	-
	16	700	0,01	60	400	-
	17	700	0,05	30	400	10
	18	700	0,01	15	400	7,5
	18 ^a	700	0,01	15	400	7,5
LAONNO	1	700	0,05	30	400	10
	2	700	0,01	15	400	7,5
	2 ^a	700	0,01	15	400	7,5

Capítulo 4 - Resultados

4.1 - Análise de difração de raios-X (XRD)

A análise de XRD permite determinar a orientação dos planos atômicos, tamanho de grão e taxa de deformação da rede cristalina. Esta secção tem em vista analisar os dados recebidos.

4.1.1 - Análise Qualitativa

Tendo como o objetivo de analisar apenas os picos do filme é necessário conhecer os picos do substrato, por isso procedeu-se à análise XRD dos substratos sem filme. Os dados obtidos dos substratos STO e LAO podem ser consultados na Figura 27 e Figura 28, respetivamente.

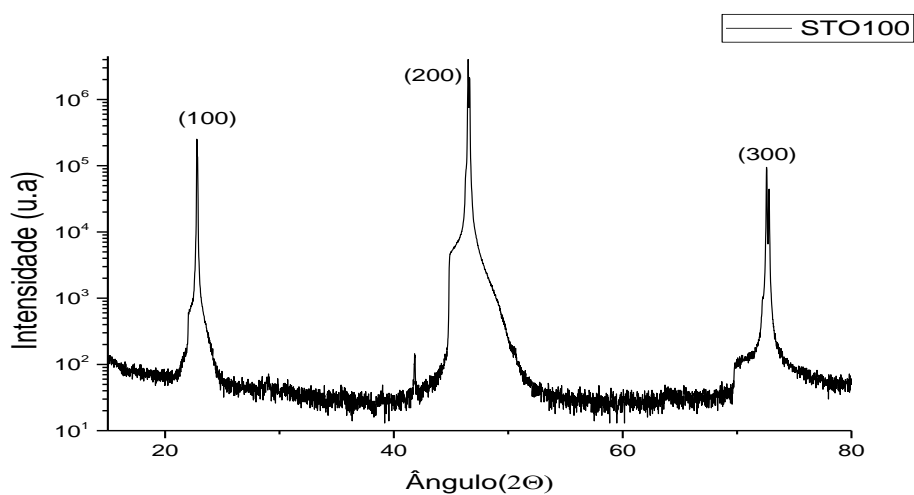


Figura 27- Difratograma XRD do substrato STO (100)

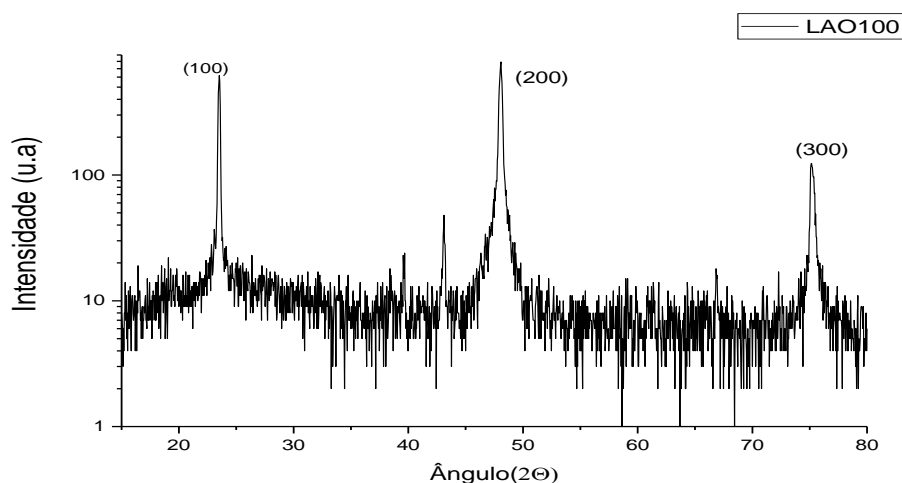


Figura 28 - Difratograma XRD do substrato LAO (100)

No substrato de STO os picos mais intensos que aparecem têm os índices de Miller (100), (200) e (300) indicando um elevado grau de orientação cristalográfica. Os picos com os mesmos índices de Miller aparecem no LAO, embora em ângulos diferentes.

Inicialmente produziu-se as amostras STONNO 5,6 e 8 com uma temperatura de 600°C, 650°C e 700°C respetivamente. O difratograma XRD obtido da STONNO5 pode ser visualizado na Figura 29, o da STONNO 6 na Figura 30 e da STONNO8 na Figura 31:

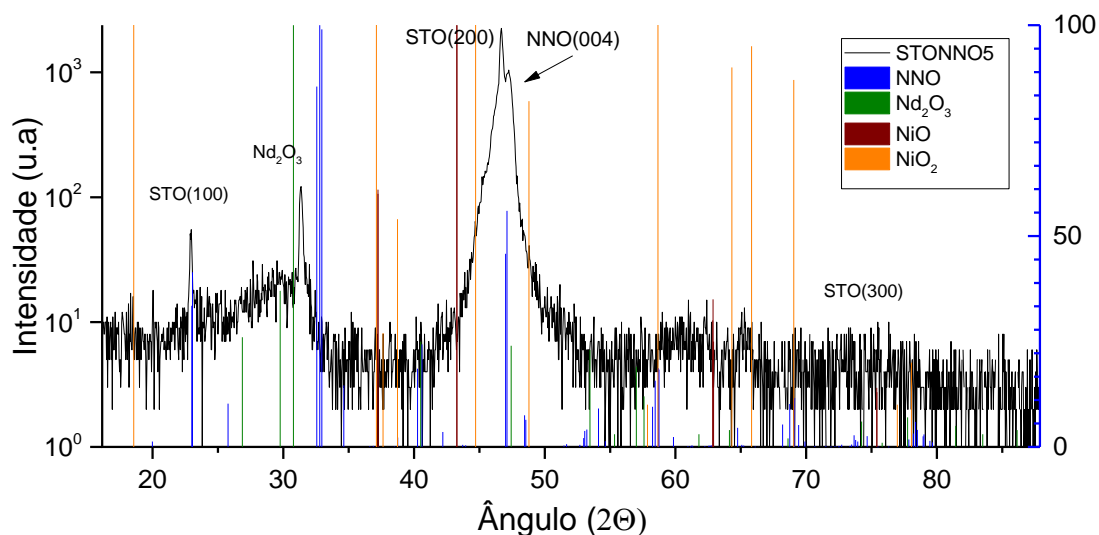


Figura 29 - Difratograma XRD da amostra STONNO5 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade relativa das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

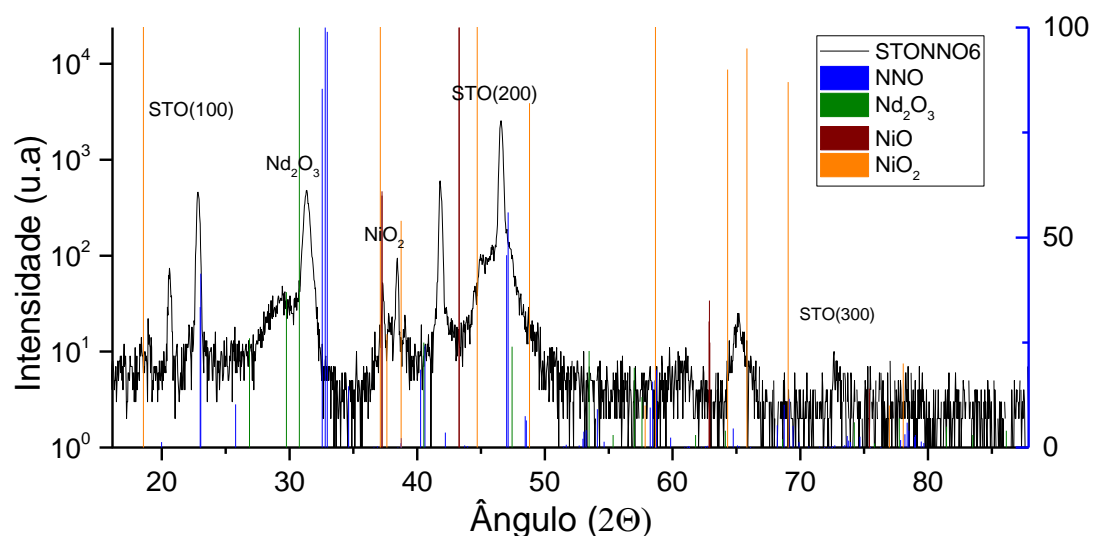


Figura 30 - Difratograma XRD da amostra STONNO6 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e de NiO_2 .

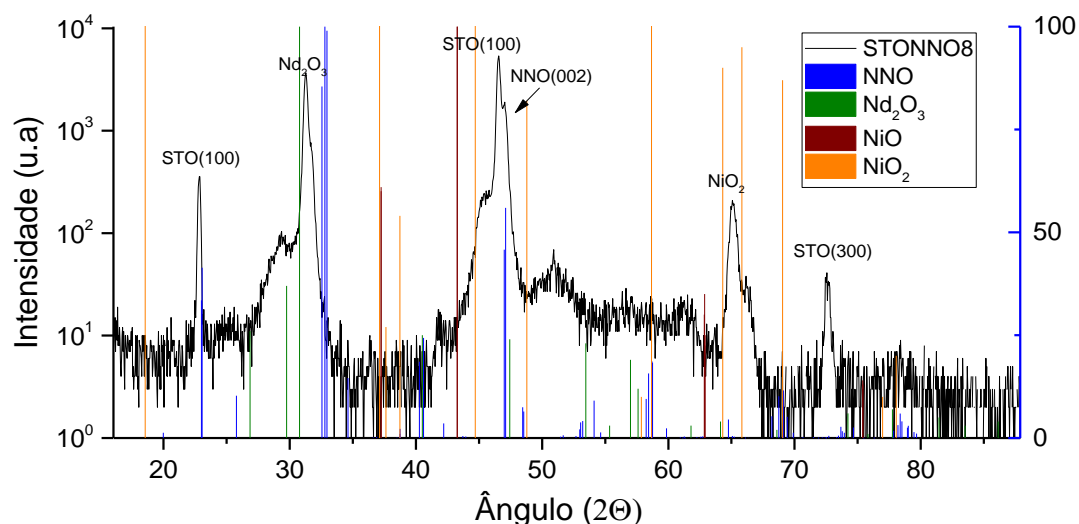


Figura 31 - Difratoograma XRD da amostra STONNO8 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (Verde), NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

As amostras 5 e 8 na Figura 29 e Figura 31 respectivamente, tiveram picos que indicam que o filme de NNO cresceu com uma orientação de (004). Através destes difratogramas foi possível ainda concluir que neste conjunto as três amostras continham picos de óxidos com muita intensidade, picos situados perto das colunas dos óxidos nas figuras. Como apenas houve um pico de orientação do filme na direção (004) e vários óxidos foi decidido produzir mais amostras com parâmetros diferentes.

A produção das amostras STONNO9, STONNO10, STONNO11 e STONNO12 foram com o intuito de repetir a STONNO5 sem a presença de óxidos o que levou a alterar as pressões (0,05mBar e 0,01mBar) e as energias (300mJ e 400mJ). Os difratogramas XRD obtidos destas amostras podem ser observados na Figura 32 até a Figura 35.

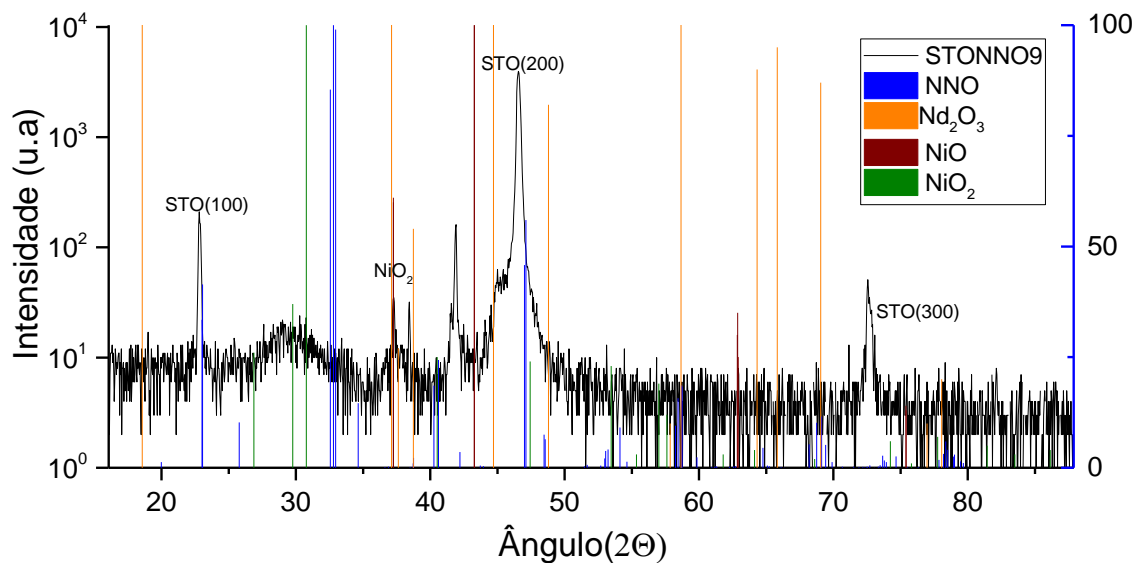


Figura 32 - Difratograma XRD da amostra STONNO9 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde), NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD e o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

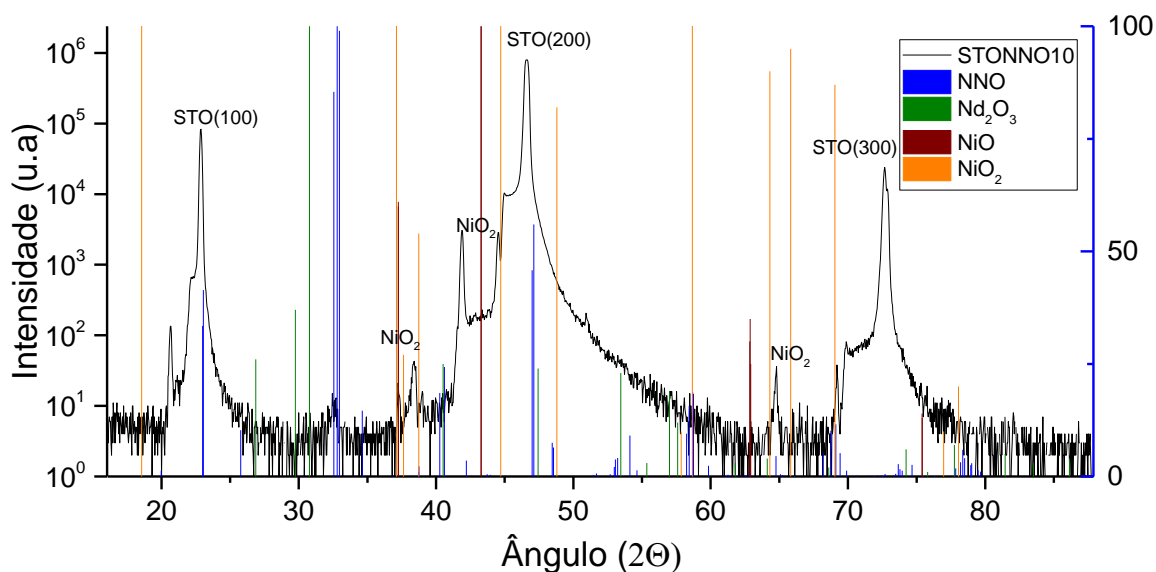


Figura 33 - Difratograma XRD da amostra STONNO10 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde), NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

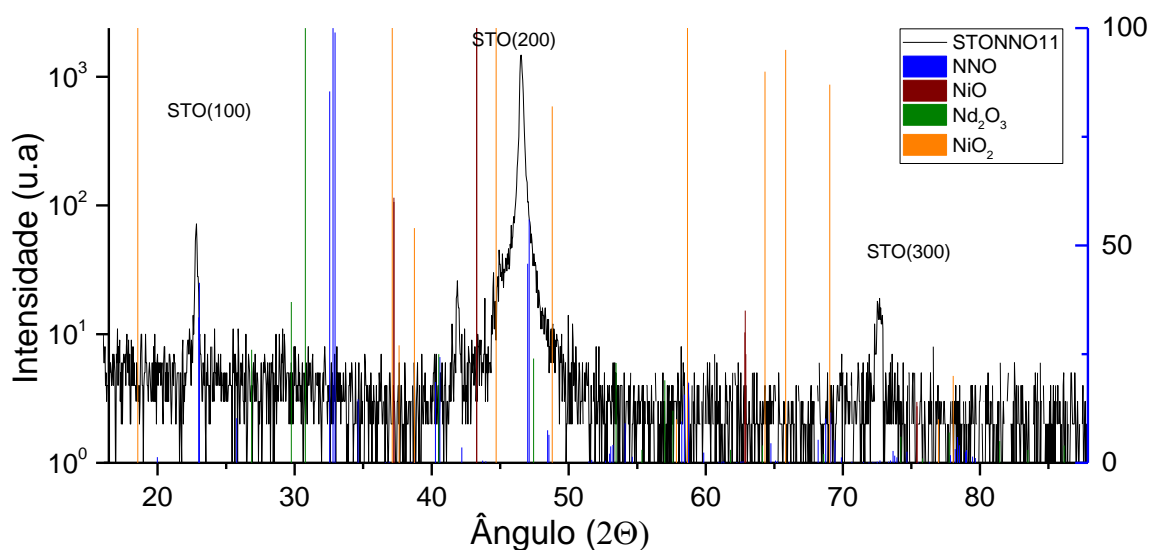


Figura 34 - Difratograma XRD da amostra STONNO11 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

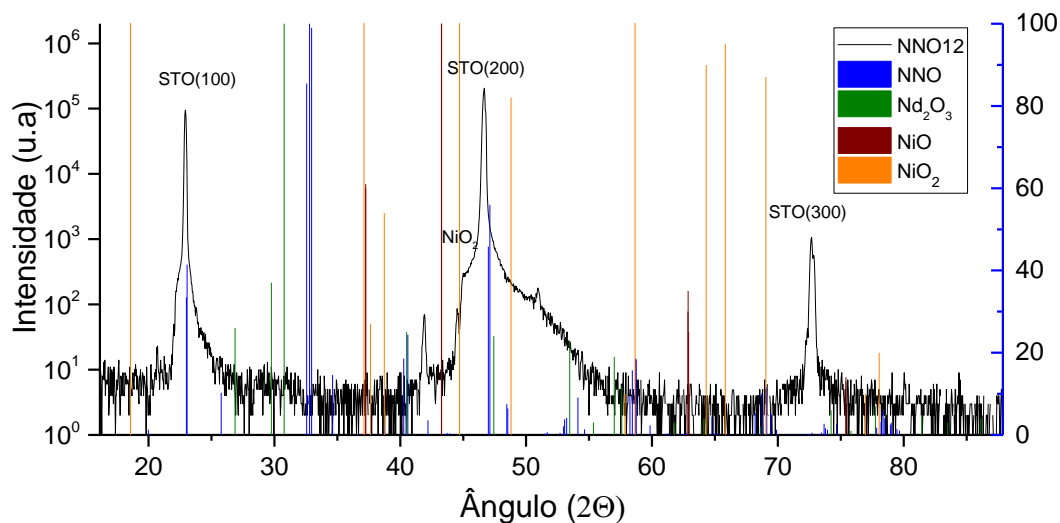


Figura 35 - Difratograma XRD da amostra STONNO12 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (Verde), NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

Observa-se nas Figura 32 até a Figura 35 que nestas amostras não contiveram nenhum pico evidente do filme de NNO sendo que existe a possibilidade que estejam situados a beira dos do substrato criando bossas, por serem finos.

Tabela 6 - Comparação da presença de óxidos nas amostras STONNO9 a 12. As diferentes colunas indicam a temperatura do substrato, tempo de deposição, pressão de deposição e energia do laser, respetivamente.

Amostra	$T_{\text{substrato}}$ (°C)	Tempo _{dep} (min)	Pressão (mbar)	E_{laser} (mJ)	Óxidos
STONNO9	600	30	0,05	400	Sim
STONNO10			0,01		Sim
STONNO11			0,05	300	Não
STONNO12			0,01		Sim

Com o auxílio da Tabela 6 foi possível verificar que a combinação de baixas temperaturas (600 °C) e baixas energias (300 mJ) originou dificuldades em formar o filme como pretendido. A baixa energia não permitiu transportar os constituintes do alvo com velocidade adequada para o material atingir o substrato na estequiometria correta. Para além disso, a baixa temperatura do substrato não permitiu que o filme formasse e a estrutura-se como pretendido. Como se pode verificar no difratograma da amostra STONNO12, Figura 35, só se observam os picos do substrato. Relativamente às restantes amostras, nenhuma delas apresentou picos característicos do NNO.

Depois da replicação da STONNO5 faltava replicar a STONNO8 e é por isso que se produziu a STONNO15 e 16. De forma análoga com as anteriores replicas da STONNO5 estas tiveram a mesma temperatura e energia (700 °C e 400 mJ) sendo que neste caso variava a pressão (0,05 e 0,01 mbar) e com 60 min de tempo de deposição. Os resultados XRD destas amostras podem ser vistos na Figura 36 e Figura 37.

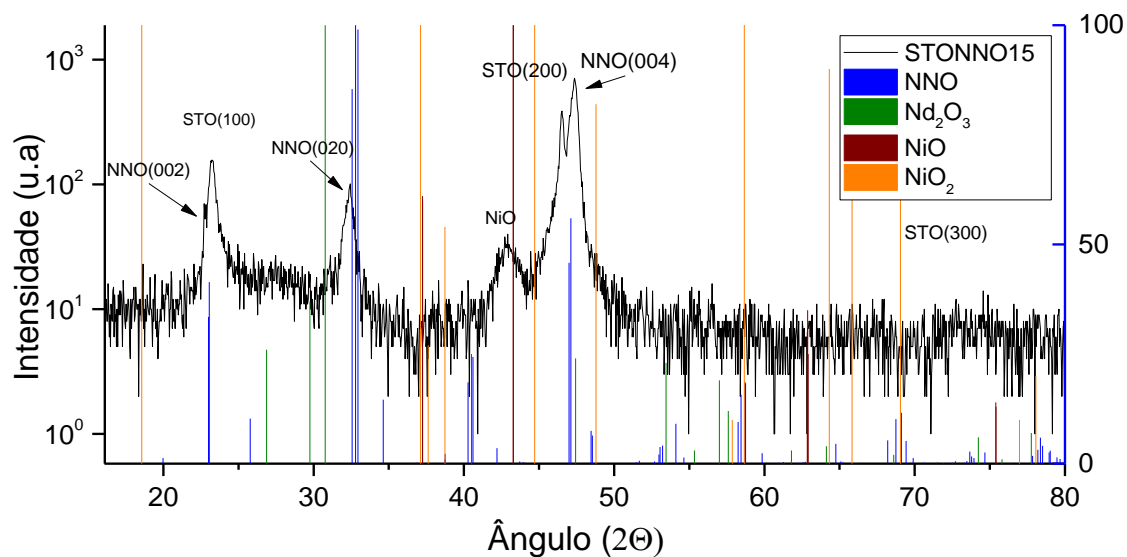


Figura 36 - Difratoograma XRD da amostra STONNO15 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

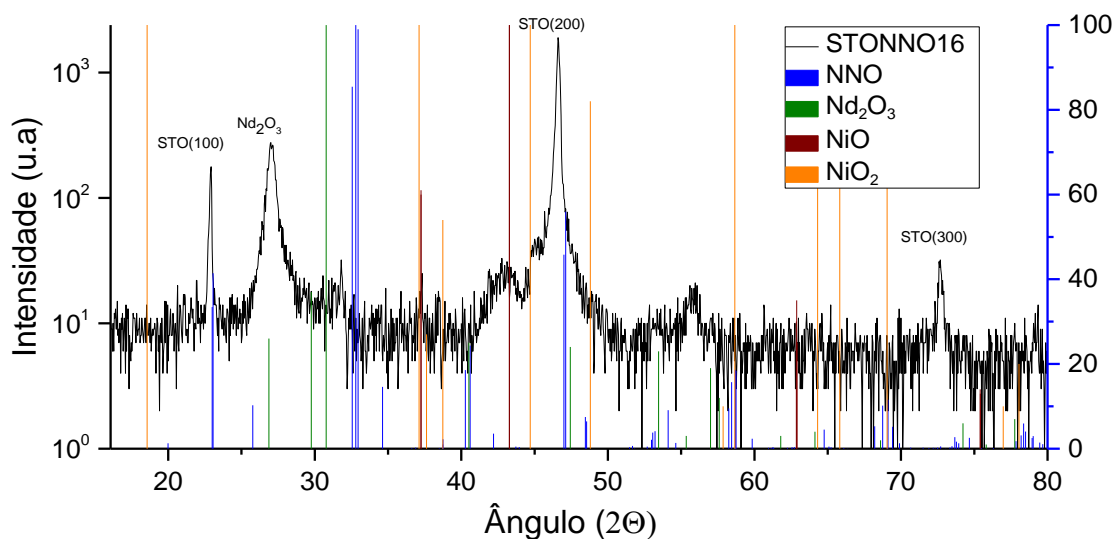


Figura 37 - Difratoograma XRD da amostra STONNO16 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (Verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

Comparando estas amostras a STONNO15 e 16 verifica-se que a amostra 15 possui dois picos de orientação preferencial, sendo eles (002) e (004), pertencendo à família (001), bem como a orientação (020). Relativamente à amostra 16, observa-se a presença de Nd_2O_3 , não existindo vestígios de filme de NNO.

Neste processo experimental foi possível notar que a pluma de plasma perdia bastante intensidade (cor) a partir dos 15 min. Com esta observação decidiu-se alterar ligeiramente a posição do laser incidido no alvo num intervalo previamente estabelecido. A partir desta planificação foi possível produzir o lote de amostras STONNO17 e 18 sendo que existiu dois tempos de deposição e pressão de deposição diferentes (30 min e 15 min) e (0,05 mbar e 0,01 mbar) respetivamente. Para a amostra 17 a posição do feixe laser alterou-se num intervalo temporal de 10 min enquanto a 18 foi de 7.5 min. Utilizou-se os substratos de STO e LAO, tendo sido produzido a amostra LAONNO1 simultaneamente com a STONNO17 e a LAONNO2 simultaneamente com a STONNO18. Os difratogramas XRD das amostras podem ser consultados na Figura 38 à Figura 42:

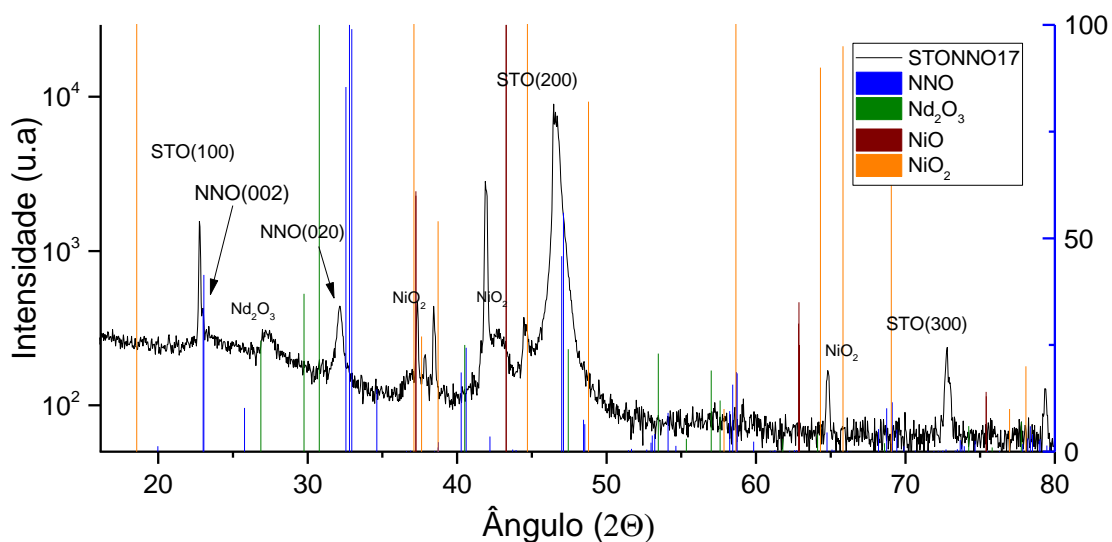


Figura 38 - Difratograma XRD da amostra STONNO17 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

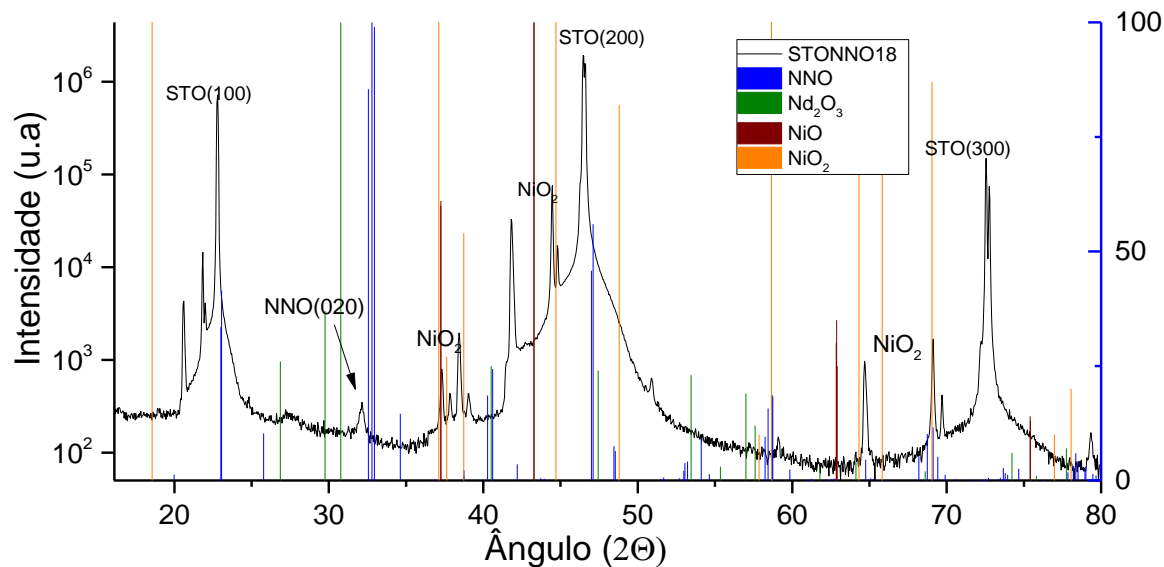


Figura 39 - Difratoograma XRD da amostra STONNO18 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

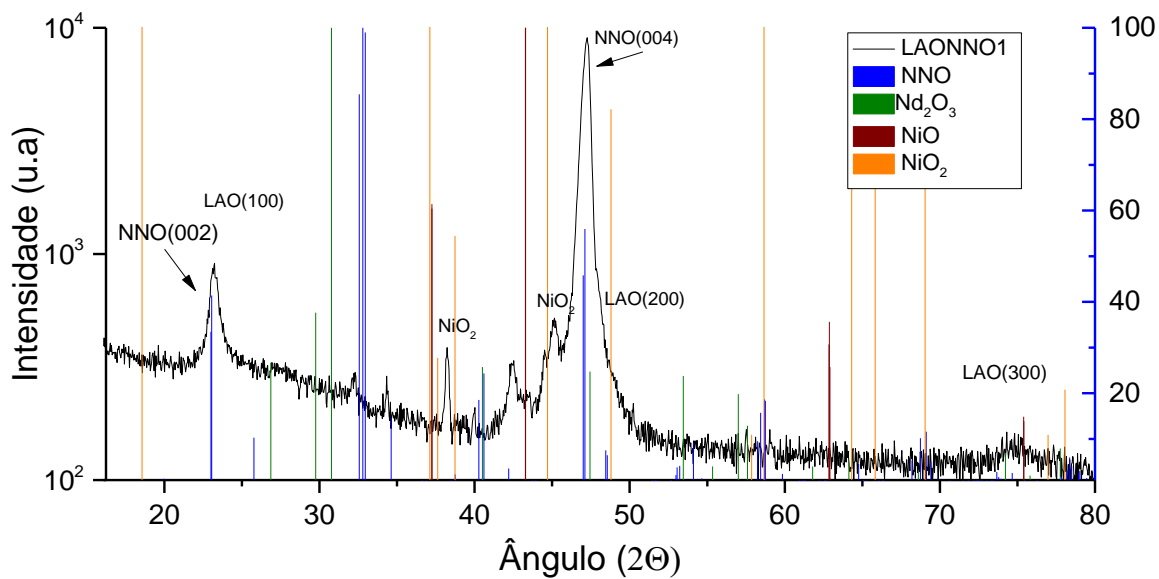


Figura 40 - Difratoograma XRD da amostra LAONNO1 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

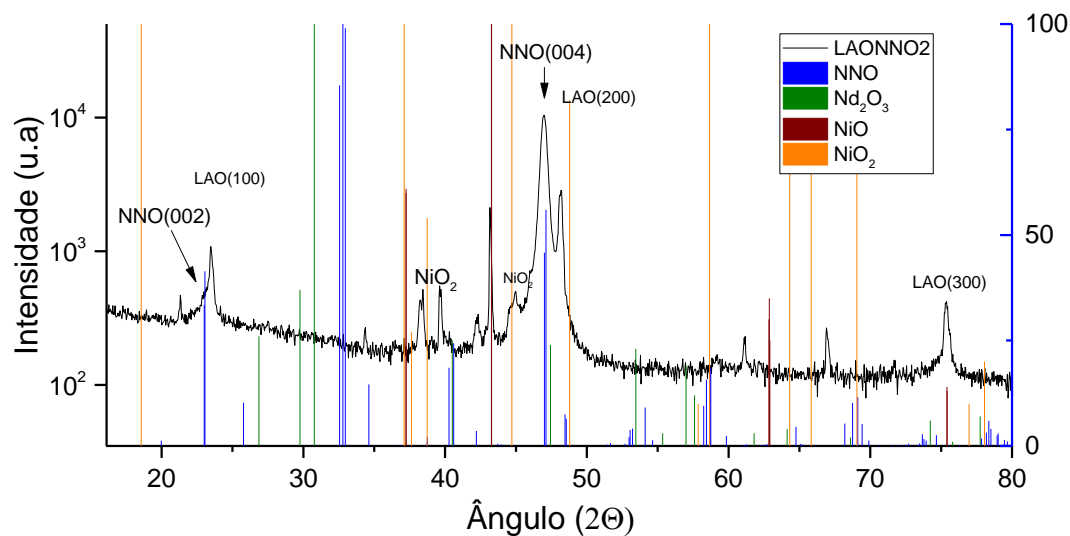


Figura 41 - Difratoograma XRD da amostra LAONNO2 (preto) sendo as colunas compostas por NNO (azul), Nd_2O_3 (verde) NiO (castanho) e NiO_2 (laranja). O eixo vertical da esquerda indica a intensidade do gráfico difratograma XRD, o eixo vertical azul indica a intensidade das colunas de NNO, Nd_2O_3 , NiO e NiO_2 .

Como é observável a amostra 17 na Figura 38 teve a orientação (002) e (020) enquanto a 18 apenas (020). As amostras com o substrato LAO têm picos com a orientação (002) e (004). Analisando as quatro amostras juntamente com as STONNO15 e 16 e com o auxílio da Tabela 7, é possível verificar que as amostras com pressão mais elevada (0,05 mbar) permitem a formação de filmes orientados.

Tabela 7 - Comparação das orientações das amostras STONNO15 a 18 e LAONNO1 e 2. As diferentes colunas indicam a temperatura do substrato, tempo de deposição, pressão do oxigênio e a orientação, respectivamente.

Amostra	$T_{\text{substrato}} (^{\circ}\text{C})$	Tempo _{dep} (min)	Pressão(mbar)	Orientação
STONNO15	700	60	0,05	[001];[010]
STONNO16			0,01	Nenhuma
STONNO17		30	0,05	[001];[010]
LAONNO1				[001]
STONNO18		15	0,01	[010]
LAONNO2				[001]

O tipo de amostras pretendido era com uma orientação da mesma família hkl e sem óxidos na sua composição. Não sendo possível a obtenção dessa amostra ideal, efetuou-se um estudo mais aprofundado destes seis últimos filmes, o STONNO15 a 18 e LAONNO1 e 2. Uma vez que a amostra STONNO16 continha na sua composição apenas um óxido, Nd_2O_3 , estudou-se esta amostra de forma a analisar as diferenças entre filmes com e sem NNO, nas medidas elétricas.

4.1.2 - Análise Quantitativa

Concluída a análise qualitativa das medidas de XRD, apresenta-se a análise quantitativa. Procedeu-se ao respetivo ajuste de uma função lorentziana nos picos do filme de NNO obtidos por análise de XRD, de forma a conhecer a posição do pico (2θ) e da largura a meia altura (FWHM). Obtidos estes valores, calculou-se o tamanho de grão, L e a tensão submetida ϵ (%). Os valores obtidos podem ser consultados na Tabela 8.

Observando os tamanhos de grão calculados, na Tabela 8, pode-se verificar que, à parte do pico (002) do LAONNO2, os resultados são na ordem das várias dezenas de nanómetros, o que é esperado em relação à ordem de grandeza das espessuras determinadas na análise SEM, feita posteriormente.

Tabela 8 - Análise quantitativa XRD: com o cálculo do tamanho de grão, da tensão de deformação das amostras STONNO15, STONNO17, STONNO18, LAONNO1 e LAONNO2. Entre parêntesis abaixo do nome de cada amostra pode ser consultado o correspondente tempo e pressão do oxigênio utilizadas na deposição.

Amostra	FHWM (2 θ)	Posição do pico (2 θ)	Posição do pico tabelado (2 θ)	hkl	L (tamanho de grão) (nm)	ϵ (%)
STONNO15 (60min; 0,05mbar)	0,49	23,23	23,05	[002]	32,85	-0,755
	0,46	47,34	47,11	[004]	38,00	-0,440
	0,59	32,41	32,56	[020]	28,23	0,445
STONNO17 (30min; 0,05mbar)	0,56	22,98	23,05	[002]	28,97	0,314
	0,37	32,17	32,56	[020]	44,27	1,179
STONNO18 (15min; 0,01)	0,33	32,14	32,56	[020]	49,61	1,260
LAONNO1 (30min; 0,05mbar)	0,64	23,35	23,05	[002]	25,42	-1,249
	0,52	47,39	47,11	[004]	33,32	-0,544
LAONNO2 (15min; 0,01mbar)	1,70	23,37	23,05	[002]	9,56	-1,323
	0,46	47,15	47,11	[004]	37,48	-0,070

Através dos resultados calculados da taxa de deformação, observados na Tabela 8, é visível que os filmes depositados em LAO sofrem uma compressão enquanto em STO sofrem uma tração sendo a única exceção a amostra 15 que devido à sua orientação policristalina sofre tração e compressão [31]. Recorrendo à Figura 42, pode-se concluir que quanto maior é o tempo de deposição menor é a taxa de deformação.

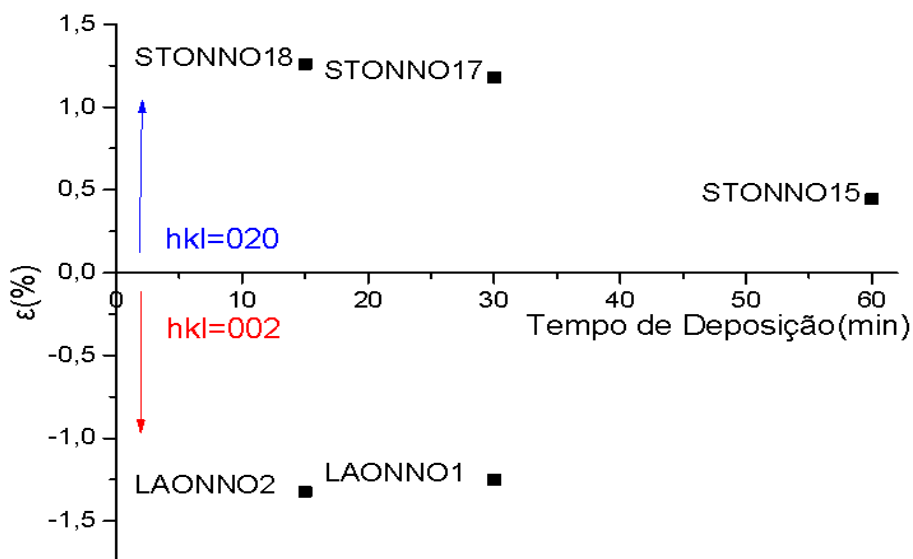


Figura 42 - Gráfico da taxa de deformação em função do tempo de deposição. Foi analisado o pico (020) das amostras STONNO15, 17 e 18 e o pico (002) das amostras LAONNO1 e 2.

A Tabela 9 apresentada os parâmetros de rede das células cristalinas, o volume e da respectiva comparação dos vários tamanhos de a, b e c. é visível que o volume da célula cristalina do filme STONNO17, com uma tensão aplicada, foi superior ao do STONNO15 que sofreu compressão e tensão.

Tabela 9 - Parâmetros de rede e volume das células cristalinas das amostras STONNO15,17 e 18 e LAONNO1 e 2

Amostra	Parâmetro de Rede (nm)				Volume (nm ³)
	a (n=1)	b (n=1)	c (n=1)	c (n=2)	
STONNO15	0,5642	0,5525	0,7657	0,7682	0,2387
STONNO17	0,5662	0,5565	0,7740		0,2439
STONNO18		0,5570			
LAONNO1			0,7619	0,7674	
LAONNO2			0,7614	0,7710	

A Figura 43 e Figura 44 são úteis para observar a correlação do aumento dos parâmetros de rede b e c com valores cada vez maiores de taxa de deformação.

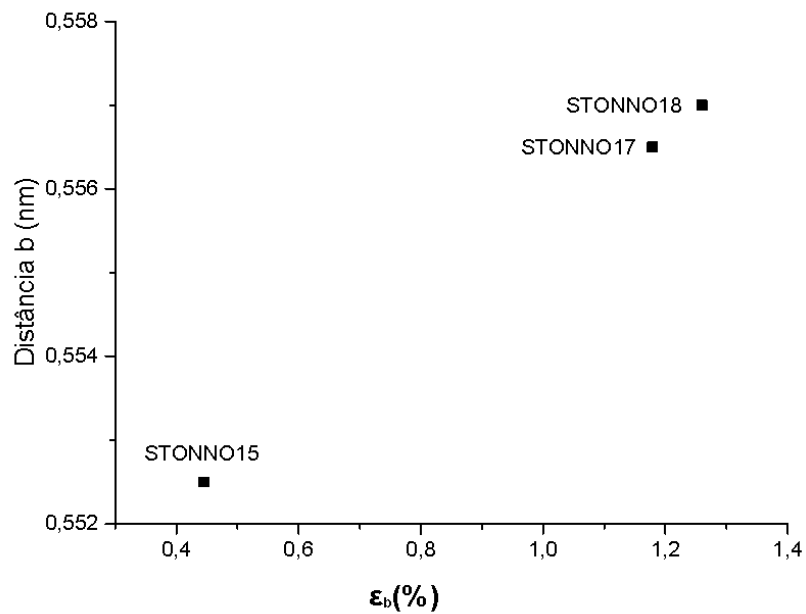


Figura 43 - Gráfico da distância b em função da taxa de deformação das amostras STONNO 15, 17 e 18.

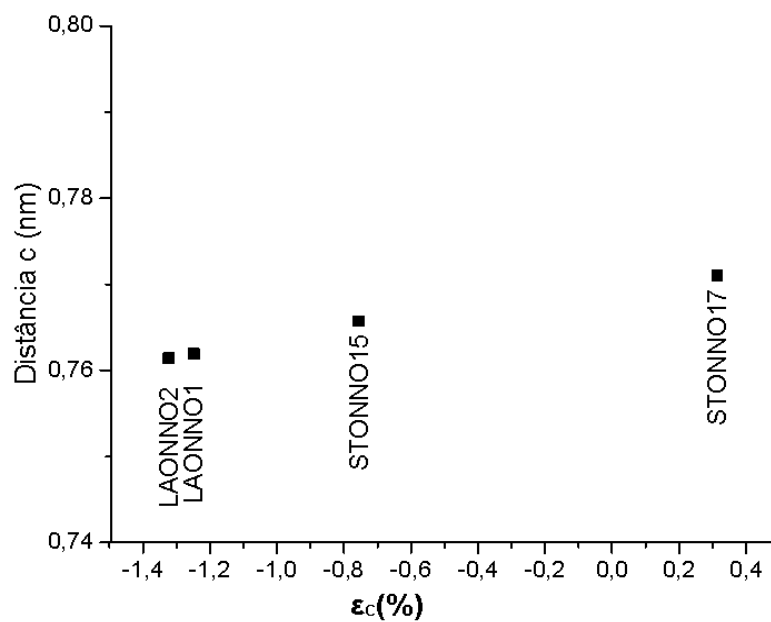


Figura 44 - Gráfico da distância c em função da taxa de deformação das amostras LAONNO1 e 2 e STONNO15 e 17.

4.2 - Análise SEM e Análise EDX

4.2.1 – Análise EDX

Através dos espectros EDX e das Figura 45 e Figura 46, é possível verificar que nenhum dos filmes de STONNO 15 à 18 e LAONNO1 e 2 tem impurezas (elementos químicos indesejados) na sua composição, o que indica que a qualidade do vácuo conseguido na deposição possibilitou o ambiente adequado à deposição.

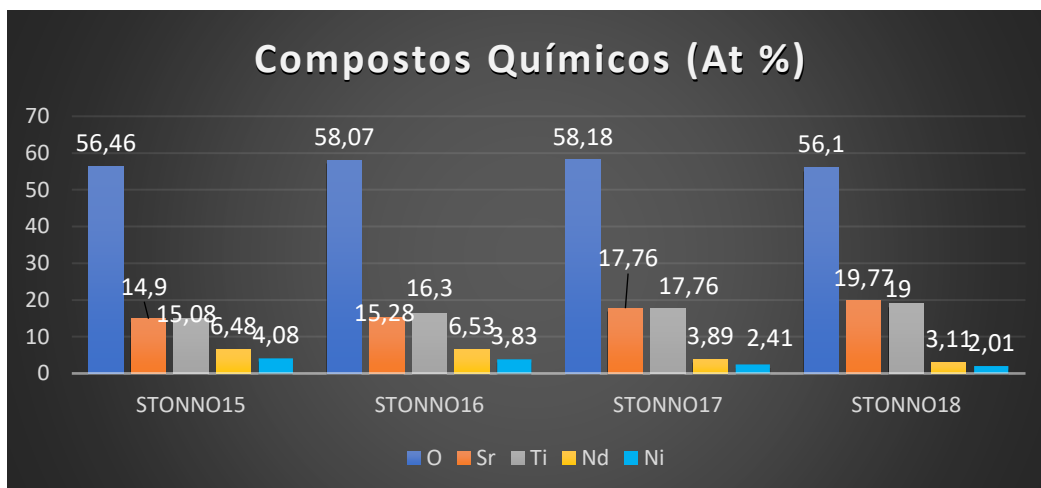


Figura 45 - Gráfico da percentagem atômica do oxigênio (azul-escuro), estrôncio (laranja), titânio (cinzento), neodímio (amarelo) e níquel (azul-claro) das amostras STONNO15, STONNO16 STONNO17 e STONNO18.

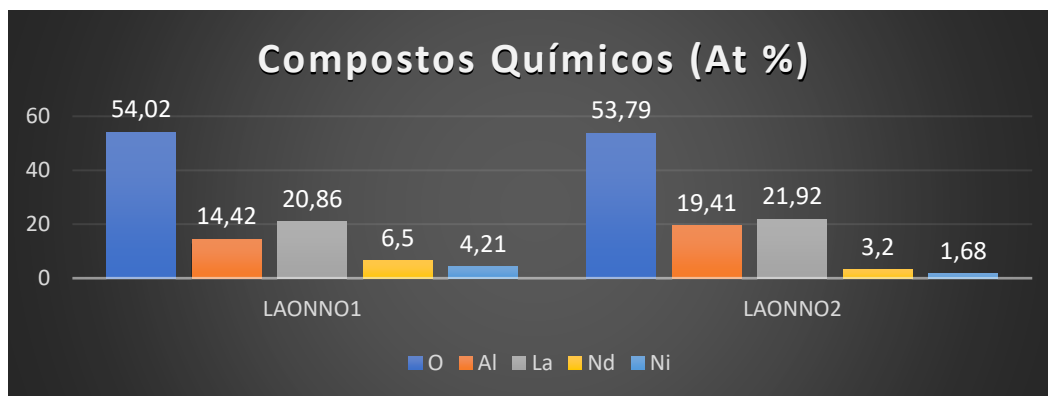


Figura 46 - Gráfico da percentagem atômica do oxigênio (azul-escuro), estrôncio (laranja), titânio (cinzento), neodímio (amarelo) e níquel (azul-claro) das amostras LAONNO1 e LAONNO2

Relativamente à análise estequiométrica o oxigênio não foi considerado. Dado que o EDS é bastante penetrante faz com que os elementos do substrato sejam bastante visíveis, consequentemente isso leva a um valor estequiométrico do oxigênio seja muito superior ao que realmente representa no filme.

Deste modo a análise estequiométrica mais apropriada é através da razão Nd/Ni visualizada na Figura 47:

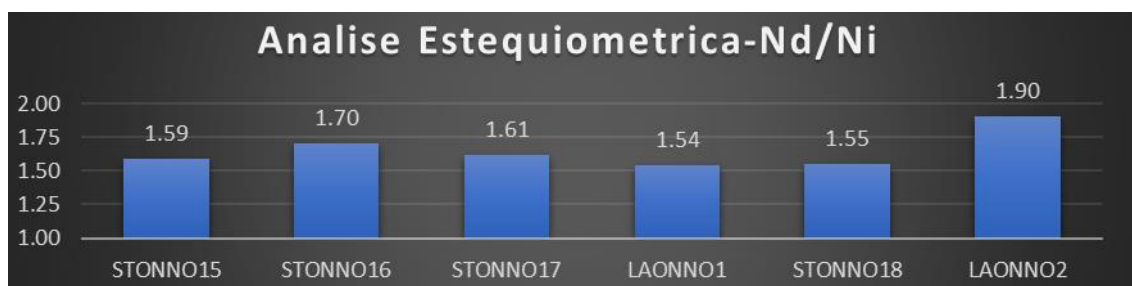


Figura 47 - Gráfico de barras com os valores obtidos da estequiometria Nd/Ni das amostras STONNO15, 16, 17 e 18 e da LAONNO1 e 2.

De forma a obter a estequiometria pretendida no NdNiO_3 , esperava-se que a razão Nd/Ni fosse igual a 1, o que não se verificou. Esta discrepância pode dever-se à diferença de tamanhos e, consequentemente, de livres percursos médios na pluma entre o Nd e o Ni, em que Ni é mais travado em colisões na pluma.

4.2.2 - Análise SEM

Procedendo a uma análise qualitativa das imagens das várias amostras apresentadas na Figura 48 à Figura 50 é observável que as mais variadas condições experimentais possibilitaram a formação de filmes lisos (tipo Frank Van der Merwe) com uma pequena quantidade de aglomerados.

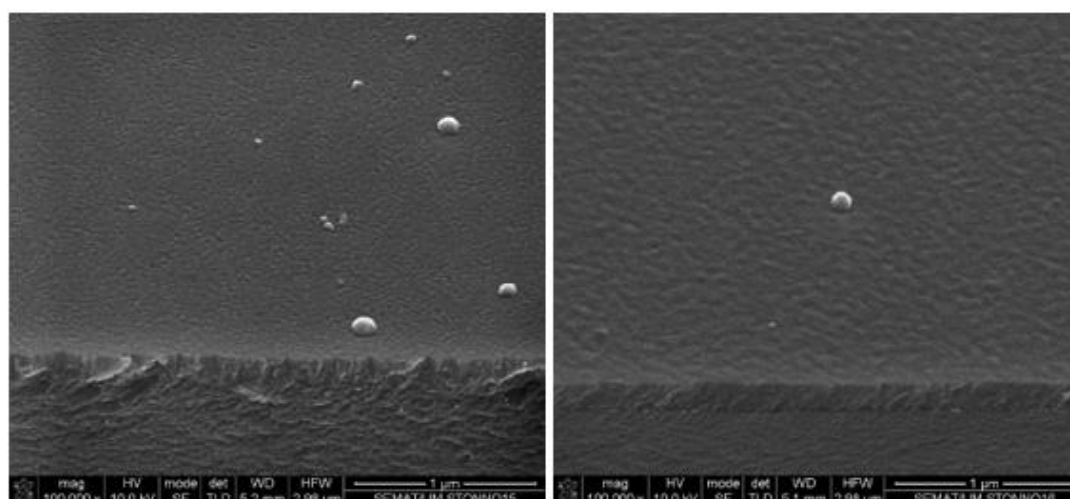


Figura 48 - Imagem topológica da Análise SEM das amostras STONNO15 (esquerda) e STONNO16 (direita)

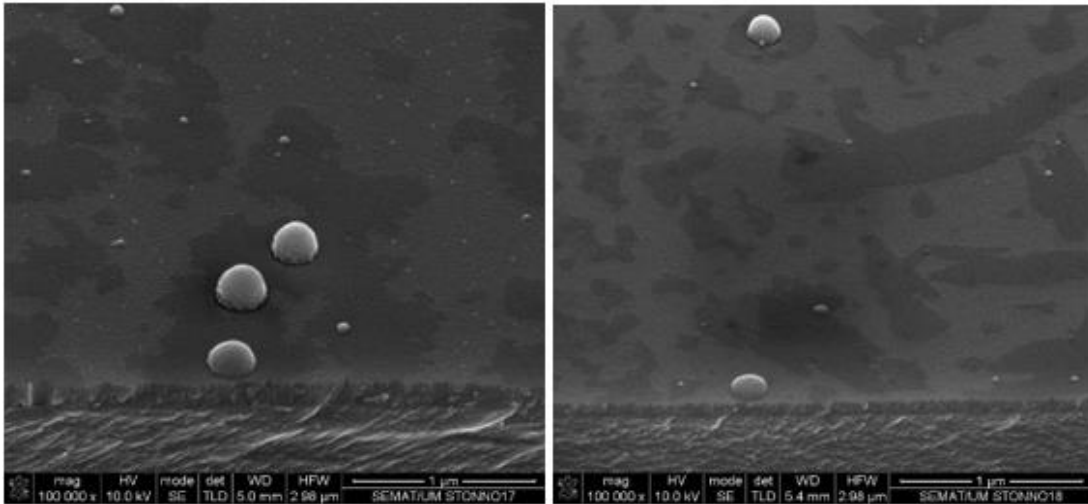


Figura 49 - Imagem topológica da Análise SEM das amostras STONNO17 (esquerda) e STONNO18 (direita).

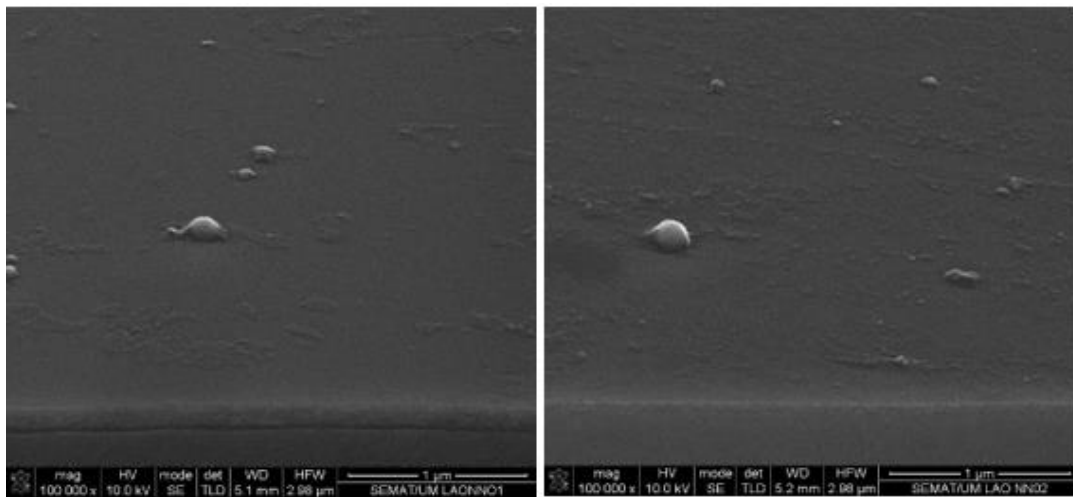


Figura 50 - Imagem topológica da Análise SEM das amostras LAONNO1 (esquerda) e LAONNO2 (direita)

Com o intuito de conhecer as várias espessuras dos vários filmes analisou-se também secção transversal, como se pode observar na Figura 51 à Figura 53.

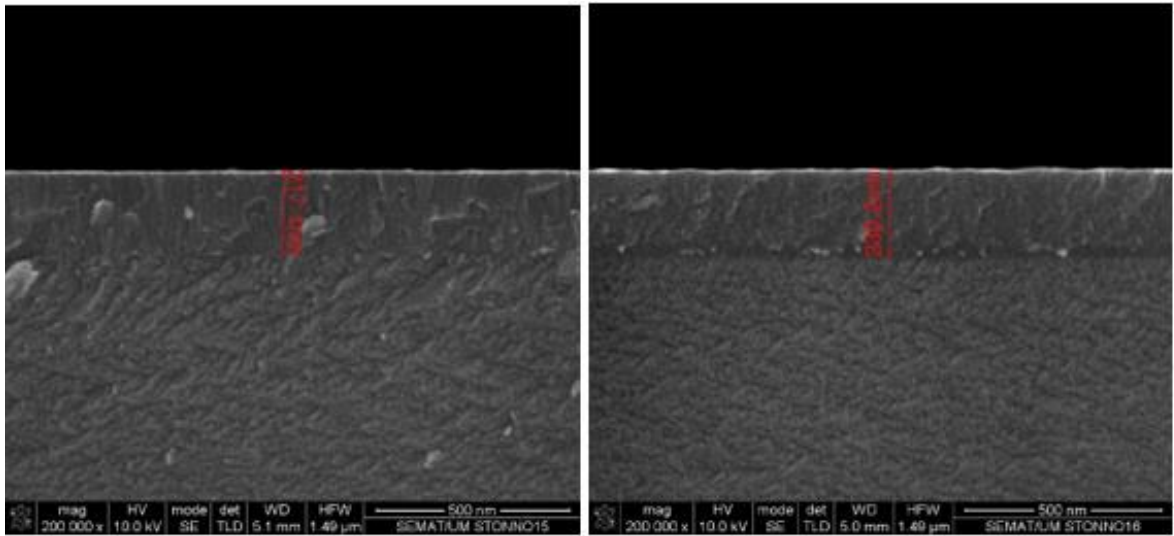


Figura 51 - Imagem da Secção Transversal da Análise SEM das amostras STONNO15 (esquerda) e STONNO16 (direita).

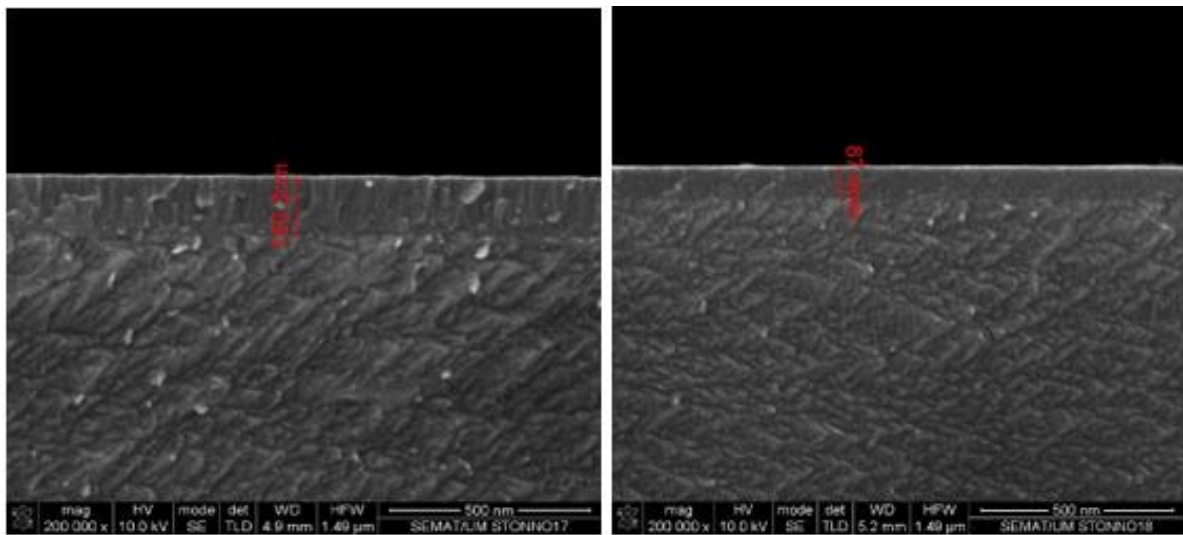


Figura 52 - Imagem da Secção Transversal da Análise SEM das amostras STONNO17 (esquerda) e STONNO18 (direita).

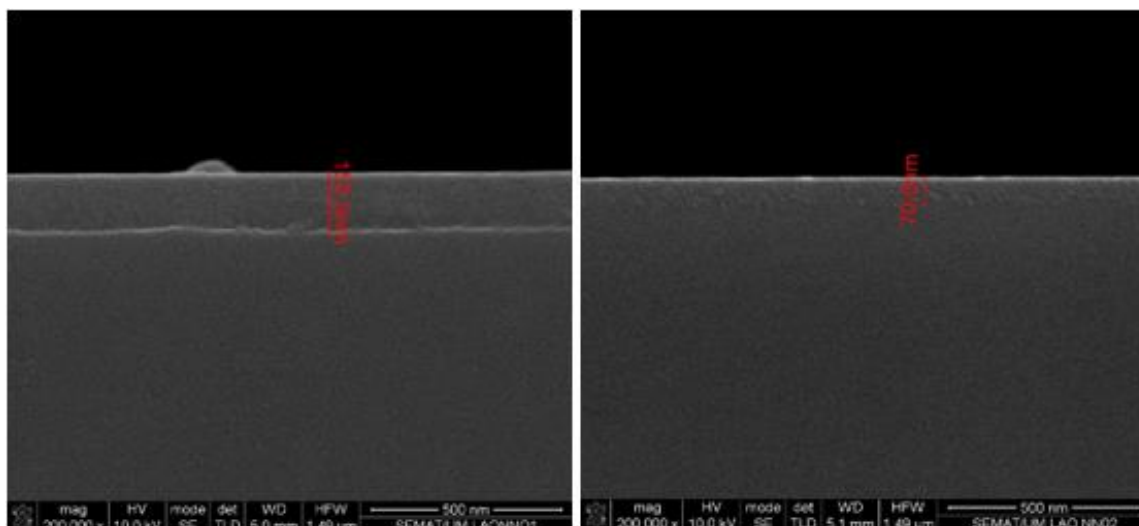


Figura 53 - Imagem da Secção Transversal da Análise SEM das amostras LAONNO1 (esquerda) e LAONNO2 (direita).

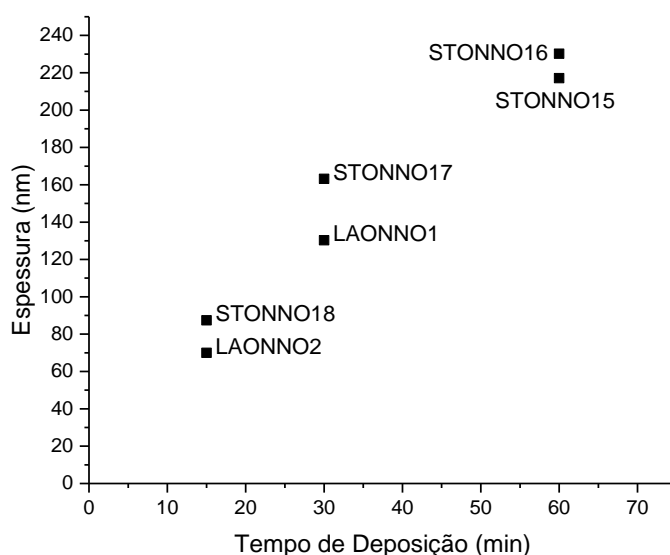


Figura 54 - Gráfico da espessura em função do tempo de deposição das amostras STONNO15, STONNO16, STONNO17, STONNO18, LAONNO1 e LAONNO2.

O gráfico da Figura 54 permite concluir que quanto maior é o tempo de deposição maior é a espessura dos filmes. Também é visível que existe uma ligeira diferença na espessura entre substratos diferentes (LAONNO1/STONNO17 e LAONNO2/STONNO18) e com condições de deposição diferentes (STONNO15 e 16). O grupo de amostras com uma diferença maior de espessura é STONNO18/LAONNO2 podendo indicar que o feixe laser não estava devidamente

centrado no LAONNO2 o que pode levar a que seja depositado menos filme em relação à amostra vizinha, STONNO18.

A Tabela 10 apresenta as respectivas taxas de deposição calculadas:

Tabela 10 - Dados do tempo de deposição, espessura, mudança do laser e taxa de deposição das amostras STONNO15, STONNO17, STONNO18, LAONNO1 e LAONNO2a

Amostra	Tempo de Deposição (min)	Espessura (nm)	Taxa de Deposição (nm/min)	Mudança do Laser, Δt (min)
STONNO15	60	217,1	3,62	Rondar os 20
STONNO16	60	230,2	3,84	Rondar os 20
STONNO17	30	163,2	5,44	10
LAONNO1	30	160,3	5,34	10
STONNO18	15	87,4	5,83	7.5
LAONNO2	15	70,0	4,67	7.5

Com o auxílio da Tabela 10 observa-se que a mudança de posição do laser tem influência na taxa de deposição. O filme STONNO17, com uma mudança periódica da posição do laser no alvo, de 10 em 10 min, tem uma taxa deposição média 1,41 vezes superior aos filmes STONNO15 e 16, com uma mudança periódica a rondar os 20min.

Comparando as amostras STONNO 17 e LAONNO1 ($\Delta t = 10$ min) com a STONNO18 ($\Delta t = 7.5$ min) pode-se verificar que quanto maior é taxa temporal de mudança da posição do laser no alvo menor é a taxa de deposição.

4.3 - Medidas da Resistividade

Tendo como propósito de conhecer as propriedades elétricas procedeu-se à medição da resistividade, com dois contactos, dos filmes produzidos. Os resultados obtidos destas medidas são apresentados nas Figura 55 até Figura 60.

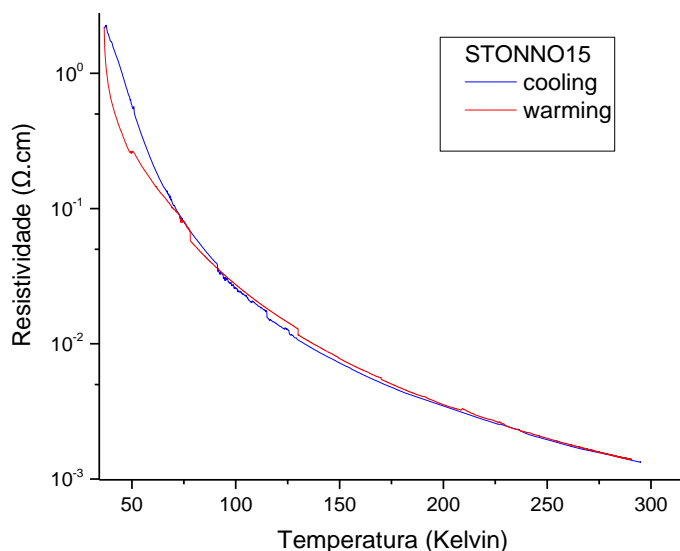


Figura 55 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO15. A azul apresenta-se a curva obtida na fase de arrefecimento e a vermelho na fase de aquecimento.

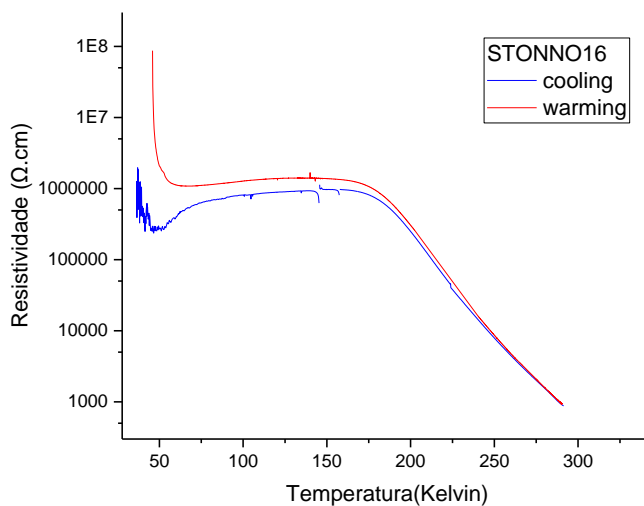


Figura 56 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medido na amostra STONNO16. A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento.

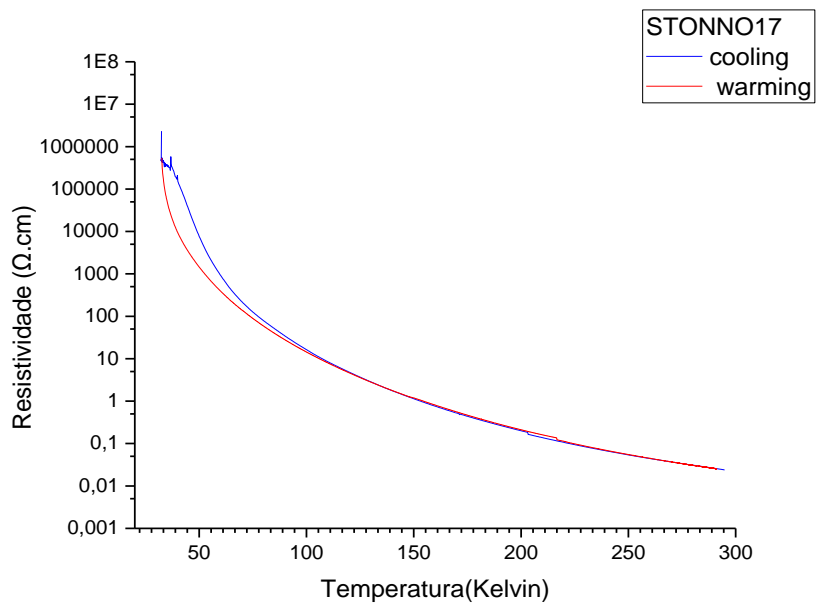


Figura 57 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO17. A A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento.

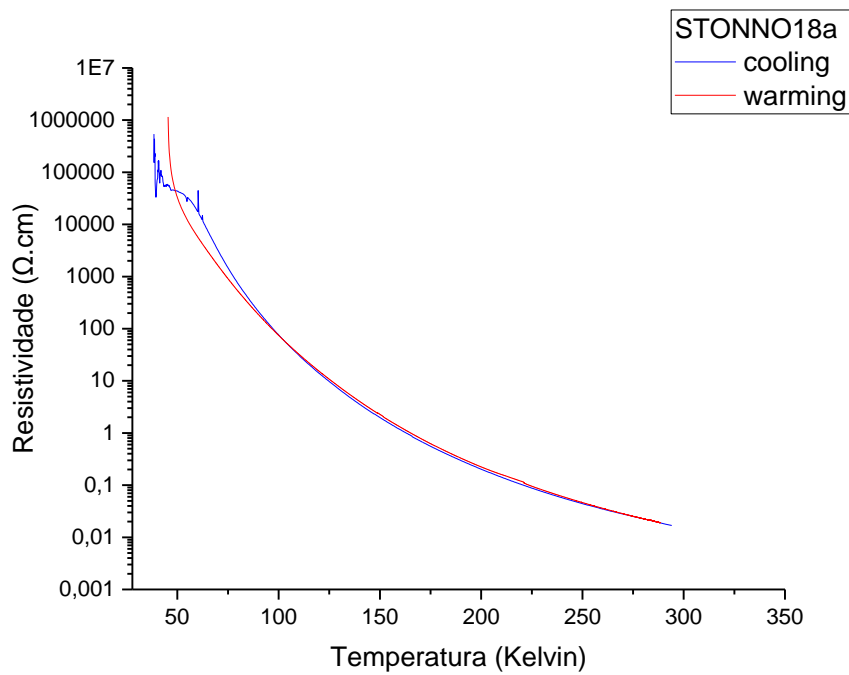


Figura 58 - Gráfico da resistividade em função da temperatura da medido na amostra STONNO18a. A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento.

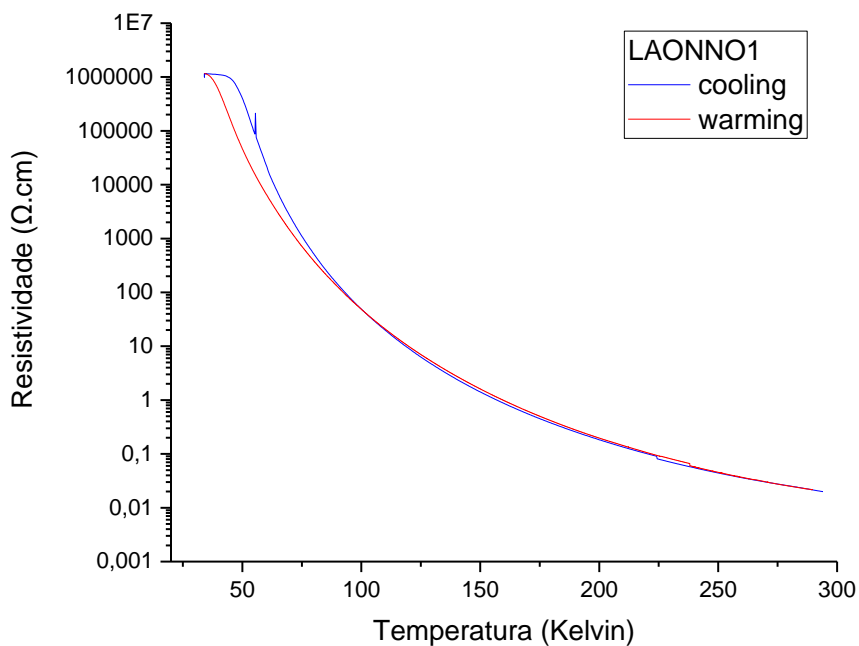


Figura 59 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medido na amostra LAONNO1. A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento.

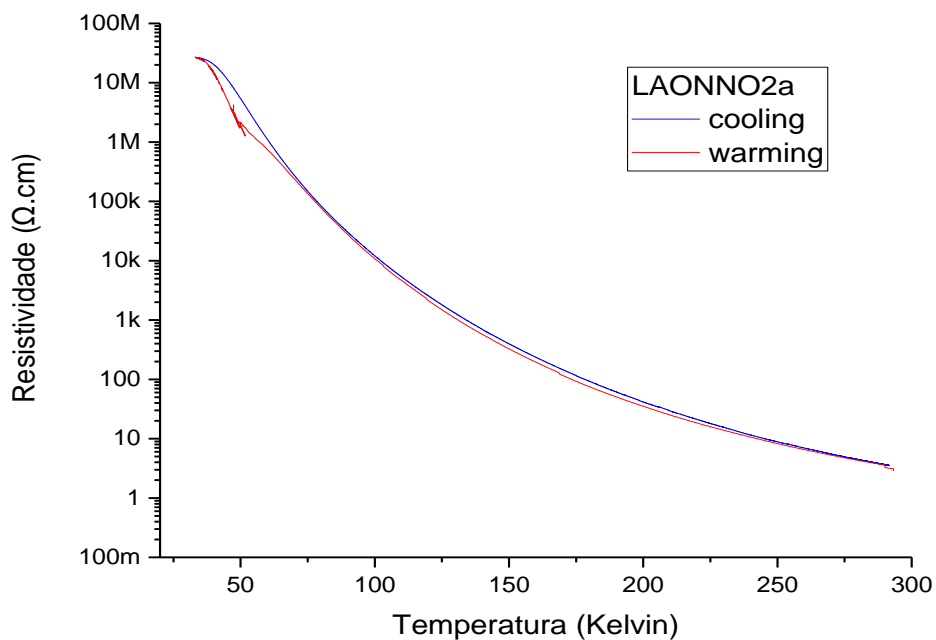


Figura 60 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medido na amostra LAONNO2a. A azul os valores obtidos na fase de arrefecimento e a vermelho os valores obtidos na fase de aquecimento.

Considerando os vários gráficos da resistividade das amostras analisadas, é notável a dependência dos valores da resistividade com a temperatura. Para além disso, observa-se ainda um ciclo de histerese no regime de baixas temperaturas.

Recorrendo ao gráfico normalizado da Figura 61, verificou-se que a amostra 15 teve um aumento de 3 ordens de grandeza da resistividade (o.g), os filmes STONNO 17, STONNO 18 e LAONNO1 um aumento de 8 o.g enquanto a LAONNO2 de 7 o.g. Existiu um aumento muito inferior de o.g no filme STONNO 15 devido aos óxidos na sua composição serem quase inexistentes em comparação com as outras amostras. É visível que a forma da curva depende da espessura do filme, sendo diferente para espessuras diferentes. Nas amostras com a mesma espessura, mas substratos diferentes, as curvas são bastante parecidas ou até coincidentes entre os gráficos de STONNO17 e LAONNO1 bem como os de STONNO18 e LAONNO2.

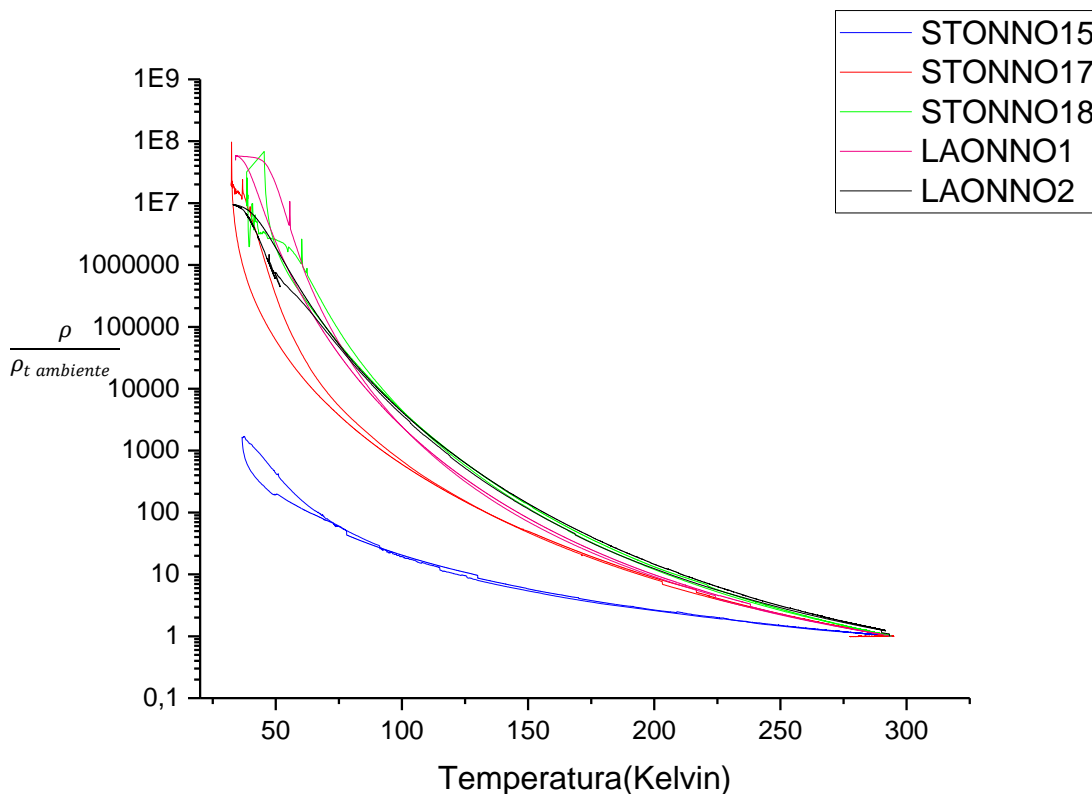


Figura 61 - Gráfico da resistividade/resistividade à temperatura ambiente em função da temperatura das amostras: STONNO15 (azul), STONNO17 (vermelho), STONNO18 (verde), LAONNO1 (roxo) e LANONNO2 (preto).

Na Figura 61, também se verifica que por poucos óxidos que os filmes tenham, o peso desses elementos na resistividade faz com que a transição metal isolador seja menos visível em

comparação com um filme de apenas NNO. Deste modo, para determinar a MIT procedeu-se ao ajuste linear de duas retas correspondentes à mudança de declive originada pelos grãos de NNO dispersos na amostra. A temperatura onde existe interseção é a T_{MIT} como foi apresentado da Figura 62 à Figura 71.

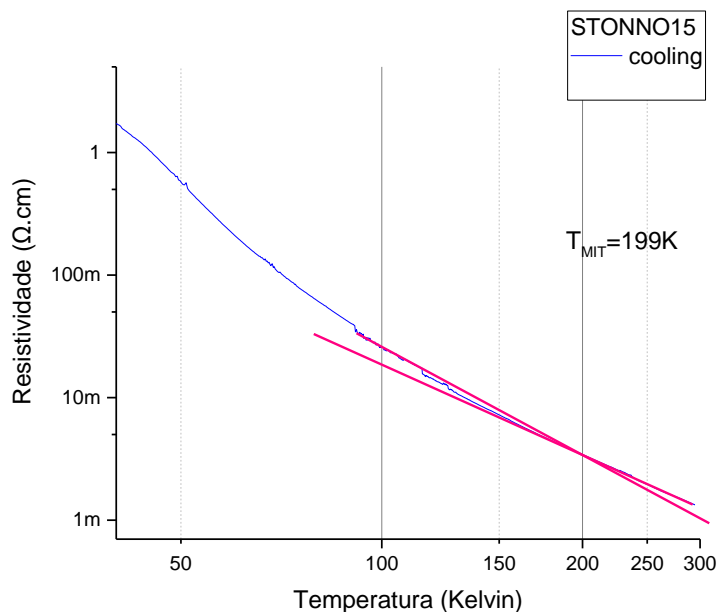


Figura 62 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO15 e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 199 K.

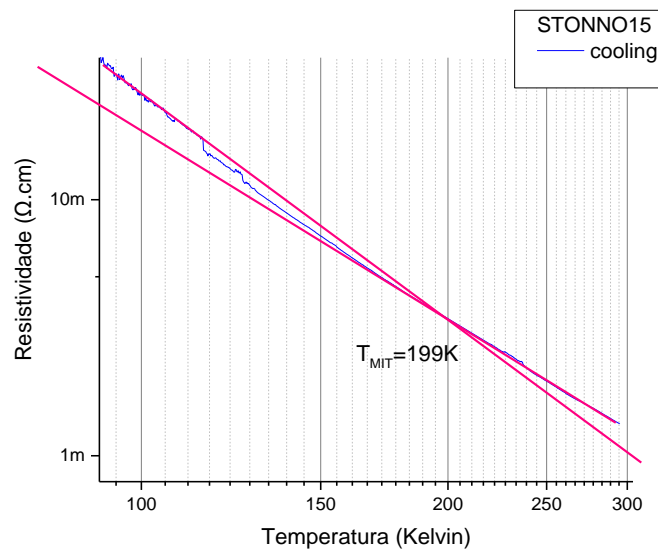


Figura 63 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO15 e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 199 K.

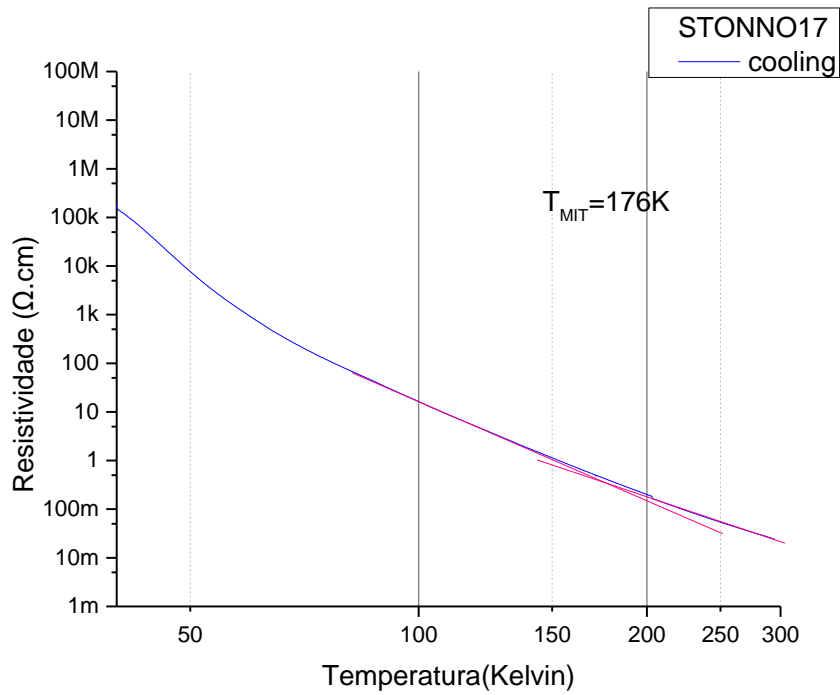


Figura 64 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO17 e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 176 K.

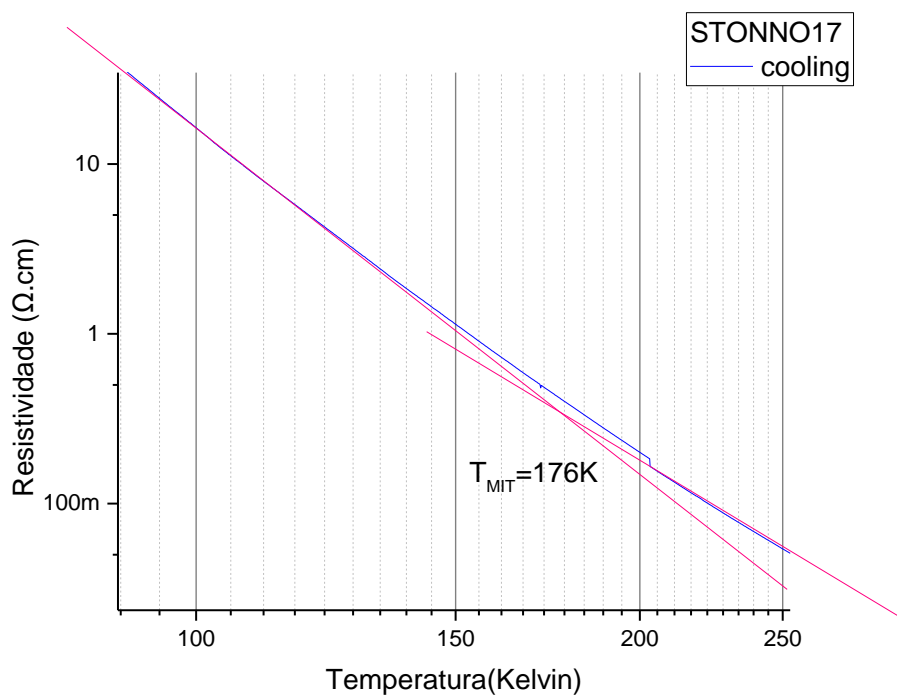


Figura 65 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO17 e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 176 K.

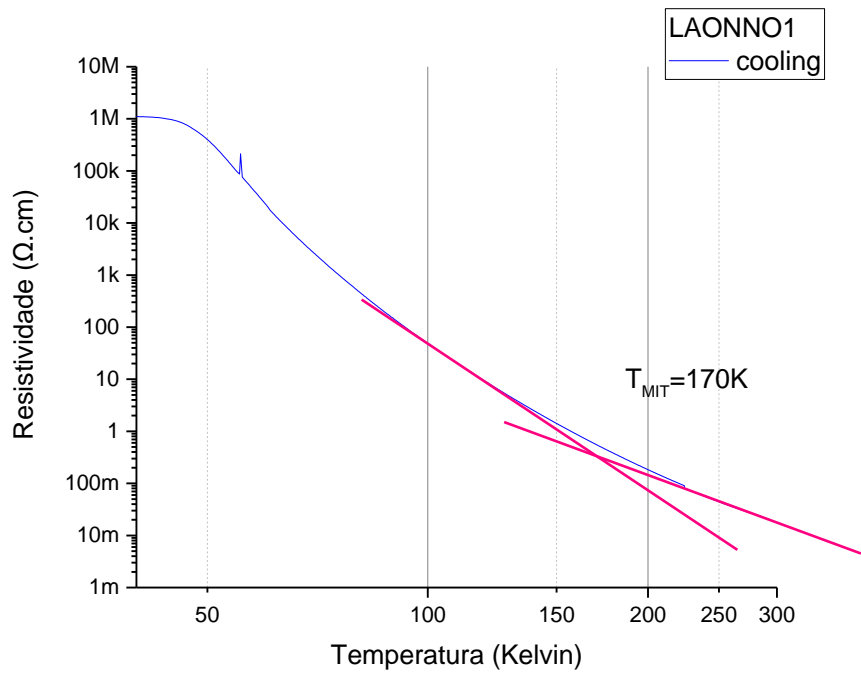


Figura 66 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra LAONNO1 e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 170 K.

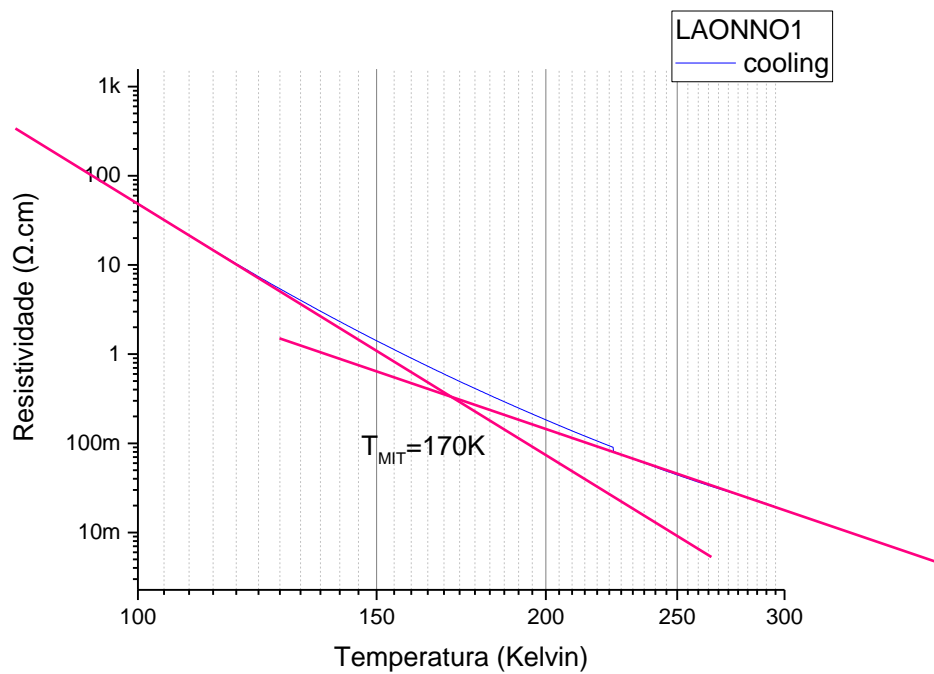


Figura 67 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra LAONNO1 e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 170 K.

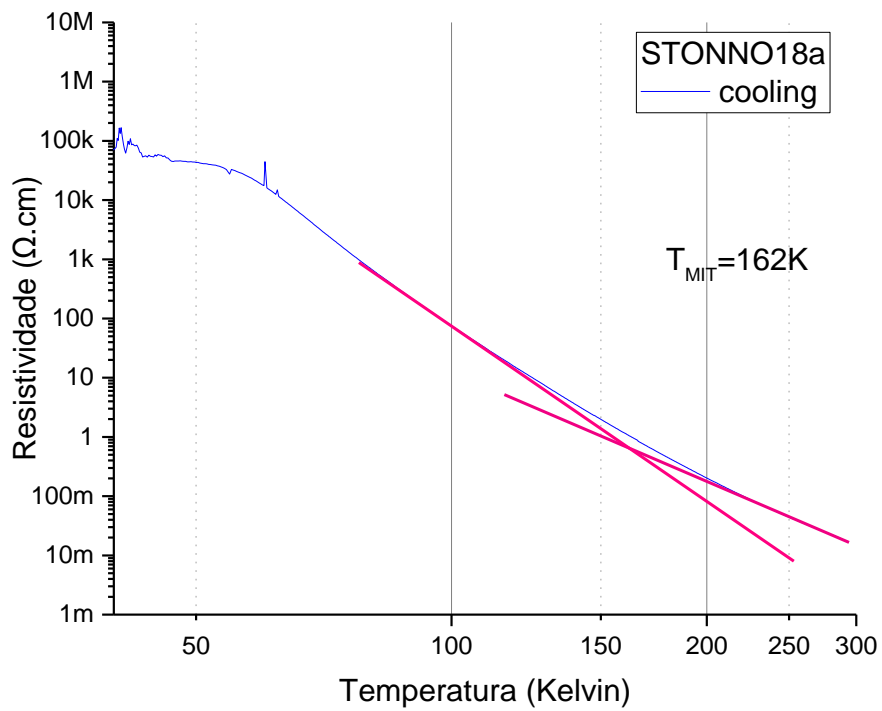


Figura 68 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO18a e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 162 K.

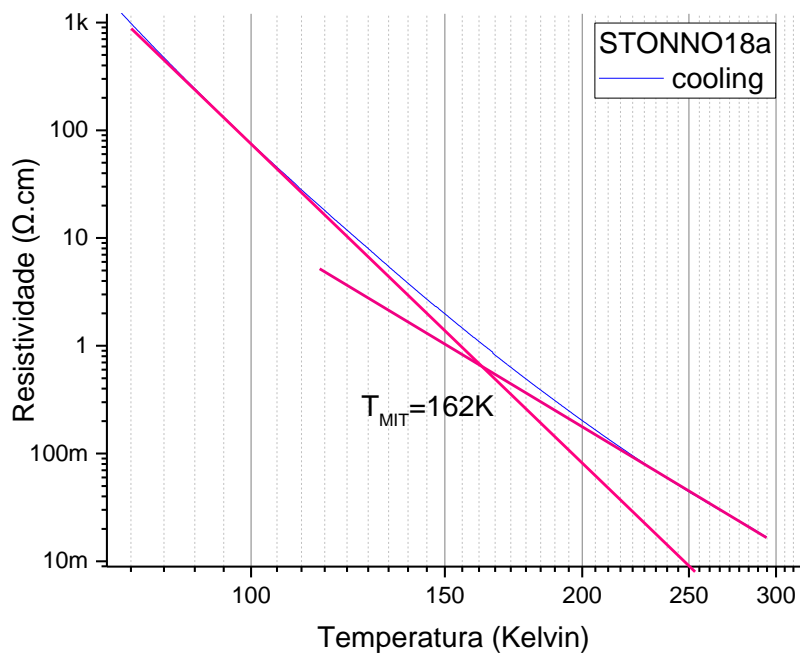


Figura 69 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra STONNO18a e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 162 K.

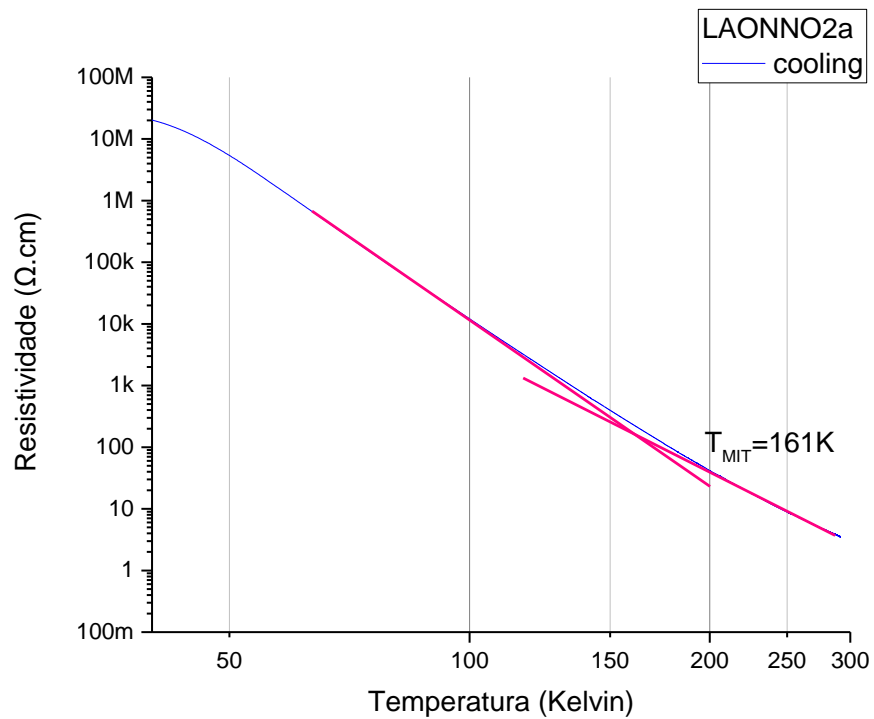


Figura 70 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra LAONNO2a e correspondente ajuste linear indicando T_{MIT} a 161 K.

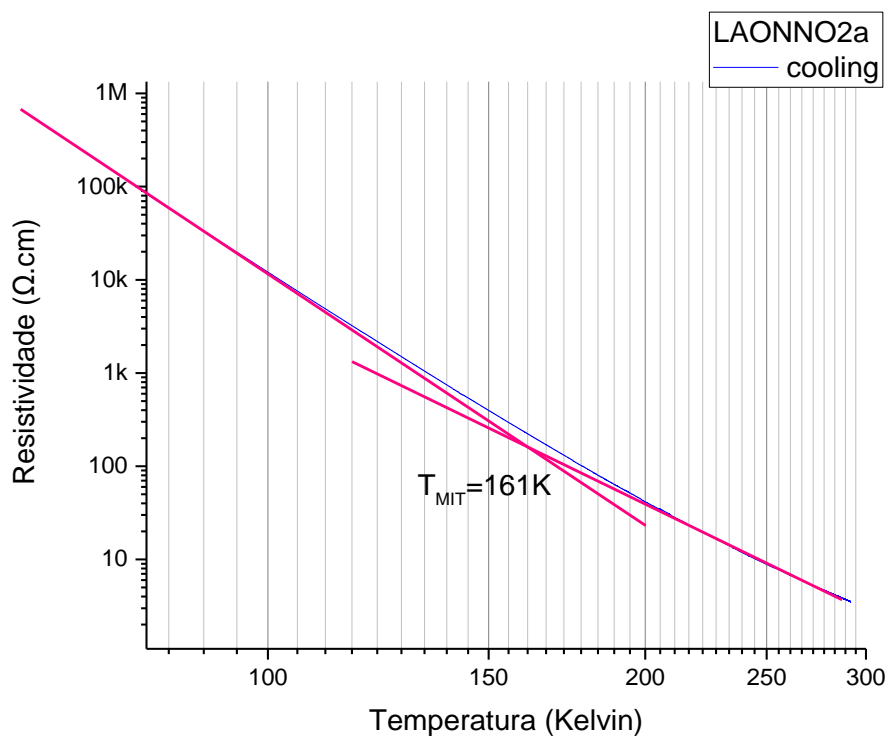


Figura 71 - Gráfico da resistividade em função da temperatura medida na amostra LAONNO2a e correspondente ajuste linear ampliado indicando T_{MIT} a 161 K.

As temperaturas de transição determinadas para cada amostra podem ser consultadas na Tabela 11:

Tabela 11 - Correspondência das amostras STONNO15, STONNO17, STONNO18a, LAONNO1 e LAONNO2a com a temperatura de transição com as respectivas espessuras.

Amostra	T_{MIT} (K)	Espessura (nm)
STONNO15	199	217,1
STONNO17	176	160,3
LAONNO1	170	155,9
STONNO18a	162	87,4
LAONNO2a	161	70

Considerando a Tabela 11, comparando a T_{MIT} com a espessura dos filmes, é visível que quanto maior a espessura mais a temperatura tende a aproximar-se da T_{MIT} do NNO em bulk (200 K). Tal acontece, pois os filmes possuem uma espessura muito elevada que faz com que as interações por parte do substrato sobre os octaedros de Ni-O sejam cada vez menores. Para os filmes mais finos, a temperatura de MIT é menor, pois o substrato tende a impor tensões compressivas sobre o filme que roda os octaedros da estrutura e altera a interação entre eles. À medida que a espessura aumenta, as tensões induzidas pela interação filme/substrato são relaxadas e a MIT aproxima-se do valor em bulk.[2]

Capítulo 5 - Conclusão

Utilizando a técnica de ablação laser em atmosfera reativa de oxigênio, foram preparados filmes finos de niquelites de neodímio com diferentes condições de preparação. Refira-se, nomeadamente, a utilização das diferentes energias do laser, temperatura do substrato e tempo de deposição. Para estas deposições, selecionou-se o titanato de estrôncio (SrTiO_3 -(100)) e o aluminato de lantânio (LaAlO_3 (100)) como substratos.

Recorrendo à técnica da difração de raios-X, inicialmente, analisando os dados do exemplar STONNO6 foi possível observar que com a temperatura de 650 °C não se obteve nenhuma orientação do filme, sendo esse o motivo pelo qual se estudou temperaturas de deposição de 600°C e 700°C nas restantes deposições. As amostras STONNO 9 e 11 vieram demonstrar que uma energia do laser de 300 mJ não é suficiente para gerar filmes cristalinos. Por esse motivo optou-se por usar a energias de 400 mJ. Recorrendo à análise das amostras STONNO 15 a 18 e LAONNO1 e 2 foi possível concluir que com pressões mais altas tendiam a formar filmes mais orientados e que por existir um rápido desgaste do alvo seria necessário mudar a posição do laser. Assim, foram selecionadas as amostras STONNO 15 a 18 e LAONNO1 e 2 para um estudo aprofundado. A amostra STONNO16, com apenas óxidos na sua composição, foi usada para estudar as diferenças entre as outras com filme orientado. No estudo de todos os exemplares foi visível a presença de óxidos. A amostra que aliou orientação com apenas uma quantidade residual de óxidos foi a STONNO15 com uma temperatura de 700 °C, energia de laser de 400 mJ e 0,05 mbar de pressão de oxigênio na câmara como condições de deposição.

Com auxílio da técnica SEM, determinou-se as condições de deposição necessárias para produzir filmes finos sem rugosidade e concluiu-se que a taxa de deposição aumenta quando existe uma mudança da posição do laser no alvo.

Através da análise do EDS foi possível verificar que as amostras produzidas não apresentam qualquer tipo de impurezas apresentando os elementos esperados para as amostras (substrato + filme). Nesta análise foi possível concluir que a estequiometria dos filmes obtida não foi a esperada devido ao valor de Nd/Ni ter sido superior a 1.5, sendo 1 o valor espectável.

A partir das medições da resistividade foi visível a diferença do comportamento da STONNO16 (com apenas óxidos) para as das restantes amostras STONNO 15,17, 18 e LAONNO1 e 2. Pela observação da ordem de grandezas é evidente que a presença dos óxidos faz com que exista

um intervalo muito acentuado entre resistividades de baixas temperaturas com a temperatura ambiente. Relativamente ao comportamento da transição metal isolador, ela depende da espessura do filme, tendo-se observado que aumenta com o aumento da espessura. Assim, os valores da temperatura de transição estão compreendidos entre os 161K e os 199K, de tal modo que se aproximam do valor “bulk” para as espessuras mais altas, onde o efeito mecânico do substrato sobre o filme se torna pequeno.

Bibliografia

- [1] M. C. RAO and M. S. SHEKHAWAT, "A brief survey on basic properties of thin films for device application." *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 22, pp. 576–582, Jan. 2013, doi: 10.1142/S2010194513010696.
- [2] T. Shao, Z. Qi, Y. Wang, Y. Li, M. Yang, and C. Hu, "Metal-insulator transition in epitaxial NdNiO₃ thin film: A structural, electrical and optical study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 399, pp. 346–350, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.102.
- [3] S. Catalano, M. Gibert, J. Fowlie, J. Íñiguez, J.-M. Triscone, and J. Kreisel, "Rare-earth nickelates R NiO₃ : thin films and heterostructures," *Reports Prog. Phys.*, vol. 81, no. 4, Apr. 2018, doi: 10.1088/1361-6633/aaa37a.
- [4] S. Middey, J. Chakhalian, P. Mahadevan, J. W. Freeland, A. J. Millis, and D. D. Sarma, "Physics of Ultrathin Films and Heterostructures of Rare-Earth Nickelates," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 305–334, Jul. 2016, doi: 10.1146/annurev-matsci-070115-032057.
- [5] G. J. Orris, "Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology," *U.S. Geol. Surv. Fact Sheet 087-02*, no. September 2002, pp. 1–11, 2002, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/279962164_Rare_Earth_Element_Resources_A_Basis_for_High_Technology.
- [6] "Neodymium - Element information, properties and uses | Periodic Table," *Royal Society of Chemistry*. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/60/neodymium> (accessed Nov. 12, 2021).
- [7] R. Scherwitzl, "Tese Doutorado 'Metal-insulator transitions in nickelate heterostructures,'" University of Geneva, 2012.
- [8] A. Subedi, O. E. Peil, and A. Georges, "Low-energy description of the metal-insulator transition in the rare-earth nickelates," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 7, p. 075128, Feb. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.075128.
- [9] R. S. Bisht, S. Samanta, and A. K. Raychaudhuri, "Phase coexistence near the metal-insulator transition in a compressively strained NdNiO₃ film grown on LaAlO₃: Scanning

- tunneling, noise, and impedance spectroscopy studies," *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 11, p. 115147, Mar. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.115147.
- [10] M. Hepting, *Ordering Phenomena in Rare-Earth Nickelate Heterostructures*, vol. 3. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [11] A. Hampel, "Tese Doutorado:"Interplay between structural, electronic, and magnetic properties in rare-earth nickelates", ETH Zürich, 2019.
- [12] M. L. Medarde, "Structural, magnetic and electronic properties of perovskites (R = rare earth)," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 8, pp. 1679–1707, Feb. 1997, doi: 10.1088/0953-8984/9/8/003.
- [13] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, A. P. Lacorre, and J. B. Torrance, "Neutron-diffraction study of RNiO₃ (R=La,Pr,Nd,Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition.," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 8, pp. 4414–4425, 1992, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.4414>.
- [14] G. Catalan, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, "Metal-insulator transitions in NdNiO₃ thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 12, pp. 7892–7900, Sep. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.7892.
- [15] A. C. Marques, "Tese de Doutorado:"Advanced Si pad detector development and SrTiO₃ studies by emission channeling and hyperfine interaction experiments- Chapter 2", Universidade de Lisboa, 2009.
- [16] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, "A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface," *Nature*, vol. 427, no. 6973, pp. 423–426, Jan. 2004, doi: 10.1038/nature02308.
- [17] H. Lehnert, H. Boysen, P. Dreier, and Y. Yu, "Room temperature structure of LaAlO₃," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 215, no. 3, pp. 145–147, Mar. 2000, doi: 10.1524/zkri.2000.215.3.145.
- [18] M. N. Sanz-Ortiz, F. Rodríguez, J. Rodríguez, and G. Demazeau, "Optical and magnetic characterisation of Co³⁺ and Ni³⁺ in LaAlO₃: interplay between the spin state and Jahn–Teller effect," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 41, p. 415501, Oct. 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/41/415501.

- [19] J. R. C. Alves, "Tese de Doutorado 'Filmes Finos de Materiais Óxidos por Ablação Laser,'" Universidade do Minho, 2017.
- [20] Bruna Machado da Silva, "Tese de Mestrado 'Nanoestruturas compósitas magnéticas por ablação laser,'" Universidade do Minho, 2019.
- [21] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge, and S. J. Henley, "Pulsed laser ablation and deposition of thin films," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33, no. 1, p. 23, 2004, doi: 10.1039/b207644f.
- [22] Editors, I. N. Mihailescu, and A. P. Caricato, Eds., *Pulsed-Laser Ablation-Advances and Applications in Nanoparticles and Nanostructuring Thin Films*. Pan Stanford Publishing, 2018.
- [23] W. Bauer and G. Perram, "Laser ablated Ti velocity distribution dynamics," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 35, no. 10, p. B27, Oct. 2018, doi: 10.1364/JOSAB.35.000B27.
- [24] T. Lippert and Schneider and A. C.W, "Thin Film Deposition of Functional Materials by Pulsed Laser Deposition," *AZoM*, 2019. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5986>.
- [25] J. M. G. C. A. Barbosa, "Tese de Doutorado 'Nano-estruturas compósitas multiferroicas,'" Universidade do Minho, 2013.
- [26] C.-D. Constantinescu and M. Dinescu, "Thin films development by pulsed laser-assisted deposition," *Ann. Univ. Craiova, Phys.*, vol. 20, pp. 43–56.
- [27] T. Tsujimura, S. KOJIMA, S. KON, J. FUKAWA, T. TSUJIMURA, and T. HAKII, "Development of Flexible Transparent OLEDs for Lighting Application," *KONICA MINOLTA Technol. Rep. VOL.*, vol. 14, no. January, pp. 87–92, 2017, doi: 10.13140/RG.2.2.27988.19840.
- [28] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17–43.
- [29] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, vol. 46, no. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

- [30] D. Kaur, J. Jesudasan, and P. Raychaudhuri, "Pulsed laser deposition of NdNiO₃ thin films," *Solid State Commun.*, vol. 136, no. 6, pp. 369–374, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.ssc.2005.06.015.
- [31] J. Liu *et al.*, "Heterointerface engineered electronic and magnetic phases of NdNiO₃ thin films," *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013, doi: 10.1038/ncomms3714.