

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Rafael Aparecido Ciola Amoresi**

Gás de elétron bidimensional (2DEG) na interface SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>

**Araraquara**

**2018**

RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORESÍ

**Gás de elétron bidimensional (2DEG) na interface SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>**

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi  
Co-orientador: Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro

**Araraquara  
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

A524g Amoresi, Rafael Aparecido Ciola  
Gás de elétron bidimensional (2DEG) na interface  
SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> / Rafael Aparecido Ciola Amoresi. –  
Araraquara : [s.n.], 2018  
120 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química

Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Coorientador: Alberto Adriano Cavalheiro

1. Heteroestruturas. 2. Semicondutores. 3. Perovskita.  
4. Filmes finos. 5. Deposição por laser pulsado. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Gás de elétron bidimensional (2DEG) na interface SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>"

**AUTOR: RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORES!**

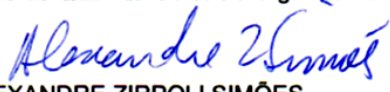
**ORIENTADORA: MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI**

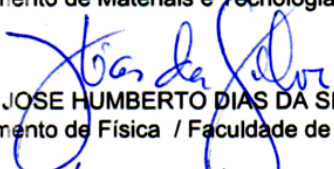
**COORDENADOR: ALBERTO ADRIANO CAVALHEIRO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

  
Prof.ª Dr.ª MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI  
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

  
Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM  
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

  
Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES  
Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia - UNESP - Guaratinguetá

  
Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA  
Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru

  
Prof. Dr. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO  
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr - São Carlos

Araraquara, 08 de março de 2018

## DADOS CURRICULARES

### IDENTIFICAÇÃO

**Nome completo:** Rafael Aparecido Ciola Amoresi

**Nome em citações bibliográficas:** AMORESI, R.A.C.; CIOLA, R.A.; Ciola, R.A.; CIOLA, R.A.A.; AMORESI, RAFAEL A.C.; Ciola, Rafael A.

**Email:** rafaelciola@yahoo.com.br

**Endereço de acesso ao CV:** <http://lattes.cnpq.br/8707282182865970>

### ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química – Unesp / Araraquara

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química

Laboratório Interdisciplinar em Eletroquímica e Cerâmica

Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro: Quitandinha, Araraquara, SP

### FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

**Graduação:** Licenciatura em Química. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil. Conclusão: Janeiro de 2012.

**Mestrado:** Mestrado em Química. Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Brasil. Conclusão: Fevereiro de 2014.

### PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### Artigos publicados

1. AMORESI, RAFAEL A.C.; TEODORO, VINICIUS; Teixeira, Guilhermina F.; LI, MAXIMO S.; SIMÕES, ALEXANDRE Z.; Perazolli, Leinig A.; LONGO, ELSON; ZAGHETE, MARIA A.. Electrosteric colloidal stabilization for obtaining SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction: Microstructural evolution in the interface and photonics properties. JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, v. 38, p. 1621-1631, 2018.

2. TESTONI, GLAUCIO O.; AMORESI, RAFAEL A.C.; LUSTOSA, GLAUCO M.M.M.; COSTA, JOÃO P.C.; NOGUEIRA, MARCELO V.; RUIZ, MIGUEL; ZAGHETE, MARIA A.; PERAZOLLI, LEINIG A.. Increased photocatalytic activity induced by TiO<sub>2</sub>/Pt/SnO<sub>2</sub> heterostructured films. SOLID STATE SCIENCES, v. 76, p. 65-73, 2018.

3. CRUZ, N. A.; CAVALHEIRO, A. A.; Stropa, J. M.; FAVARIN, L. R. V.; MACHULEK, A.; OLIVEIRA, L. C. S.; **AMORESI, R. A. C.**; ZAGHETE, M. A.. The use of Rietveld Method as a powerful tool for elucidating the anatase-to-rutile phase transition in titanium dioxide. *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology*, v. 03, p. 42-48, 2017.
4. BARBOSA, GRACIELE VIEIRA ; ZAGHETE, MARIA APARECIDA ; **AMORESI, RAFAEL APARECIDO CIOLA** ; DA SILVA, MARGARETE SOARES ; CAVALHEIRO, ALBERTO ADRIANO; DE LARA DA SILVA, ROGÉRIO CESAR. Structural Analysis of Magnesium-Aluminium Hydrotalcites Modified with Iron III Obtained by Hydroxide Precipitation Method. *MATERIALS SCIENCES AND APPLICATIONS (ONLINE)*, v. 08, p. 784-797, 2017.
5. DEUS, R.C.; **AMORESI, R.A.C.**; DESIMONE, P.M.; SCHIPANI, F.; ROCHA, L.S.R.; PONCE, M.A.; SIMOES, A.Z.; LONGO, E.. Electrical behavior of cerium dioxide films exposed to different gases atmospheres. *Ceramics International*, v. 42, p. 15023-15029, 2016.
6. **AMORESI, R.A.C.**; FELIX, A.A.; LUSTOSA, G.M.M.M.; GASPAROTTO, GISANE; SIMÕES, A.Z.; ZAGHETE, M.A.. Role of morphological characteristics on the conductive behavior of  $\text{LaNiO}_3$  thin films. *Ceramics International*, v. 42, p. 16242-16247, 2016.
7. ROCHA, L.S.R.; CAVALCANTI, C.S.; **AMORESI, R.A.C.**; STOJANOVIC, B.D.; BORSARI, E.; ZAGHETE, M.A.; SIMÕES, A.Z.. A study approach on ferroelectric domains in  $\text{BaTiO}_3$ . *Materials Characterization*, v. 120, p. 257-262, 2016.
8. RANIERI, M. G.; **AMORESI, R. A. C.**; RAMIREZ, M. A.; CORTES, J. A.; ROCHA, L. S. R.; SILVA, C. C.; SIMÕES, A. Z.. Magnetoelectricity at room temperature in the  $\text{LaFeO}_3/\text{BiFeO}_3$  heterostructures. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS*, v. 27, p. 9325-9334, 2016.
9. ORTEGA, P.P.; ROCHA, L.S.R.; SILVA, C.C.; CILENSE, M.; **AMORESI, R.A.C.**; LONGO, E.; SIMÕES, A.Z.. MULTIFERROIC BEHAVIOR OF HETEROSTRUCTURES COMPOSED OF LANTHANUM AND BISMUTH FERRITE. *Ceramics International*, v. 42, p. 16521-16528, 2016.

10. **AMORESÍ, RAFAEL A.C.**; FELIX, ANDERSON A.; BOTERO, ERITON R.; DOMINGUES, NELSON L.C.; FALCÃO, EVARISTO A.; ZAGHETE, MARIA A.; RINALDI, ANDRELLSON W.. Crystallinity, morphology and high dielectric permittivity of NiO nanosheets filling Poly(vinylidene fluoride). *Ceramics International*, v. 41, p. 14733-14739, 2015.

### **Capítulos de livros publicados**

1. TEIXEIRA, G. F.; **CIOLA, R. A.**; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J. A.; LONGO, E.. NaNbO<sub>3</sub>/PVDF Composite: Flexible Functional Material. In: Mihails Kusnezoff; Narottam P. Bansal; Kiyoshi Shimamura. (Org.). *Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics II: A Collection of Papers Presented at the 40th International Conference on Advanced Ceramics and Composites*. 3ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2017, v. 37, p. 155-164.

2. ZAGHETE, MARIA A.; Perazolli, Leinig A.; GASPAROTTO, GISANE; Lustosa, Glauco M. M. M.; Biasotto, Glenda; Teixeira, Guilhermina F.; Jacomaci, Natalia; **Amoresi, Rafael A. C.**; Fernandes, Silvia L.. Multifunctional Complex Oxide Processing. In: Longo, Elson; La Porta, Felipe de Almeida. (Org.). *Recent Advances in Complex Functional Materials*. 1ed.: Springer International Publishing, 2017, v. , p. 3-41.

3. Teixeira, Guilhermina F.; **Ciola, Rafael A.**; Sakamoto, Walter K.; ZAGHETE, MARIA A.. Perovskite-Based Mesostructures and Related Composites Influence Exerted by Morphology and Interface. In: Aime Pelaiz Barranco. (Org.). *Ferroelectric Materials - Synthesis and Characterization*. xxed. Rijeka: InTech, 2015, v. , p. 59-83.

### **Trabalhos Apresentados em Congressos**

1. **AMORESÍ, R.A.C.**; TEODORO, V.; SIMOES, A. Z.; CAVALHEIRO, A. A.; PERAZOLLI, L. A.; ZAGHETE, M. A.. Photocatalytic applications of nanocomposites TiO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> obtained by Sol-Gel method. In: XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas. 2D Advanced Materials: Carbon/Graphene and NanoComposites, 2016.

2. **AMORES, R.A.C.**; CICHETTO JUNIOR, L.; SIMOES, A. Z.; LONGO, E.; ZAGHETE, M. A.. Heterostructures SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> with 2DEG behavior. In: XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas. 2D Advanced Materials: Carbon/Graphene and NanoComposites, 2016.

3. **Ciola, R. A.**; ZAGHETE, M. A. ; RINALDI, A. W. ; BOTERO, E. R. ; FALCAO, E. A. . Structure, morphology and percolation threshold of the composite PVDF/SnO<sub>2</sub>. In: XIII Brazilian MRs Meeting, 2014, João Pessoa - PB. Ceramic and metallic materials obtained by wet-chemical methods, 2014. v. 6.

## **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

- XV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 25 a 29 de setembro de 2016 no Centro de Convenções Expo Dom Pedro, Campinas/SP.
- I Workshop on Advanced and Functional Materials, realizado no período de 03 a 06 de agosto de 2015, no Instituto de Química da UNESP, Araraquara/SP.
- XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 28 de setembro a 02 de outubro de 2014 no Centro de Convenções de João Pessoa “Poeta Ronaldo Cunha Lima”, João Pessoa/PB.

## **ORIENTAÇÕES**

Isabela Marcondelli Iani. Desenvolvimento de filmes espessos para aplicação em foto-reatores na descontaminação de fármacos em águas. Início: 2016. Iniciação científica (Graduando em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. (Supervisor científico).

Amanda Sartori Pavão. Bolsas de Apoio Acadêmico e Extensão I - BAAE I. 2016. Orientação de outra natureza. (Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. (Supervisor científico).



*A meu avô Amélio Ciola (in memoriam)*  
*“Não... ele não será médico, será um doutor químico!”*  
*A meus pais, Elizeu e Iraci.*  
*E meu companheiro Luan Henrique.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, que representa na terra a verdade, a bondade, e o trabalho, e que me fornece perseverança, força e imaginação.

A minha família que me apoia desde sempre, que são o meu refúgio e exemplos. A meu pai, ao me ensinar que trabalhar sempre é o melhor caminho e que por ele se alcança a paz interior. A minha mãe, um exemplo de humildade e carinho.

A meu companheiro, Luan Henrique, sempre a meu lado, que suporta minhas chatices e ausências. Por todo apoio e amor!

A minha orientadora, Profa. Zaghete, que me acolheu em seu laboratório, e desde sempre me ensinou a filosofar ‘dos porquês? das coisas’, a encarar o novo pela perspectiva e método científico, e em como fazer pesquisas. Muito obrigado pela paciência, confiança, amizade, por tudo!

Ao Professor Alberto Adriano Cavalheiro pela coorientação e todos os ensinamentos.

Ao Leonélio Cichetto Jr que se dedicou muito a realização desse trabalho. Foram inúmeros dias de deposição no PLD e discussão para compreendermos o material. O meu muito obrigado a todo suporte, as inúmeras caronas para São Carlos, a dedicação em deixar o equipamento operacional. A amizade. Muito obrigado!!!

Ao Professor Adenilson José Chiquito que desde o início se mostrou amistoso com a ideia de obter o material, e que cedeu seu laboratório, sala limpa, equipamentos, e seu tempo tanto para fazer diversas partes práticas na caracterização como transmitir seu conhecimento, indicar materiais de leitura, e todos os diálogos. O meu muito obrigado!!!

Ao Professor Elson Longo pelas discussões científicas que me ensinam e me fazem pensar a ciência por outros ângulos.

Ao Professor Alexandre Zirpoli, que sempre me incentiva com novas ideias e discussões sobre ciência, a cada nova conversa a vontade revigorada de fazer pesquisa.

Ao Professor Leinig Perazolli por sua atenção e apoio nos diversos trabalhos envolvido.

Ao Professor Marcio Daldin Teodoro pela importante ajuda com as medidas de fotoluminescência e magnetorresistência.

Ao Anderson André Félix que muito me ajudou no mundo das ideias e da escrita.

Aos Professores Valmor Mastelaro e Peter Hamer por toda a ajuda, discussão e ensinamentos sobre XPS.

Aos amigos de laboratório Gisane, Natalia, Daniela, Glenda, Pedro Sodré, Marcelão, Glauco, Euripedes, Fernando, Pedro Suman, Matheus, Ranilson. E em especial ao João, Vinicius, Bira e Guilhermina que se tornaram grandes amigos com muitas conversas sobre  $n^z$  coisas. Muito obrigado a vocês, que tornam a caminhada mais interessante.

Aos técnicos do instituto, Dona Maria, Albertinho, Naira, Luiza, Zilda. Muito obrigado por toda a ajuda.

A Capes pela bolsa de estudos, bem como ao CNPq e Fapesp que juntos foram o aporte financeiro e viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho.

E a todos aqueles que ao longo dessa trajetória contribuíram comigo.

Os meus mais sinceros agradecimentos!!!

*“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”*  
(De Louis Pasteur. Citado em L’Age nouveau, Ed.99-104, pg. 66, 1957)

## RESUMO

Este trabalho foi idealizado no intuito de estudar as mais recentes descobertas na área de interfaces entre óxidos complexos. A motivação para elaboração dessa proposta foi baseada em uma interessante propriedade recentemente descoberta na interface entre SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>: o gás de elétrons bidimensional (2DEG, *two-dimensional electron gas*). Neste sentido, esse trabalho teve como objetivo estudar o processamento de obtenção e caracterização físico-química do 2DEG na interface. A metodologia empregada foi deposição de filmes de LaAlO<sub>3</sub> sobre substrato monocristalino de SrTiO<sub>3</sub>, através de deposição por laser pulsado (PLD, *pulsed laser deposition*). Para isso um alvo de LaAlO<sub>3</sub> foi obtido por mistura de óxidos. O substrato monocristalino de SrTiO<sub>3</sub> foi tratado previamente para remoção da camada atômica de SrO e terminação em TiO<sub>2</sub>. As condições como espessura, temperatura e pressão de deposição dos filmes foram analisadas. Dos resultados obtidos o alvo apresentou a fase estequiométrica pretendida. O substrato monocristalino foi experimentalmente avaliado sobre os processos para alcançar a terminação desejada. Os filmes foram texturizadamente crescidos por PLD e apresentou o 2DEG na interface. Até alcançar esse resultado, foram realizados inúmeros experimentos determinando temperatura e pressão de deposição, espessura dos filmes, além do processamento para mensurar as propriedades de transporte na região de interface. As medidas de transporte foram realizadas com eletrodos de superfície utilizando fotolitografia, e com eletrodos de interface utilizando o microscópio de feixe de íon focalizado (FIB). As análises de resistência e magnetorresistência foram realizadas com equipamentos acoplados a sistemas de criogenia a fim de diminuir a interferência por fônons no material. Também foram realizadas caracterizações estruturais, por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), para o alvo, o substrato e os filmes. Por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis foi possível determinar a energia de band gap do SrTiO<sub>3</sub> para as diferentes formas de obtenção da heteroestrutura. Através de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV), foi possível acompanhar a morfologia de superfície desde o tratamento do substrato para elucidar a remoção da camada de SrO, e os parâmetros tais como espessura, forma e tamanho dos grãos nos filmes. As técnicas espectroscópicas de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e fotoluminescência elucidaram a composição de superfície e interface bem como o ambiente químico da heteroestrutura. Foi verificado que os defeitos estruturais em forma de vacâncias de oxigênio resultam em diferentes ambientes químicos na região de interface da heteroestrutura e da superfície do filme de LaAlO<sub>3</sub>. Tais parâmetros conferem ao material comportamento semicondutor, metálico ou com 2DEG na interface, permitindo estimar o estado doador e confinante dos portadores de carga.

**Palavras-chave:** Óxidos complexos. Interface. 2DEG. SrTiO<sub>3</sub>. LaAlO<sub>3</sub>.

## ABSTRACT

This work was designed in order to study the most recent discoveries in the area of interfaces between complex oxides. An interesting property recently discovered at the interface between SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>: two-dimensional electron gas (2DEG, two-dimensional electron gas) was the motivation to prepare this proposal. In this sense, this work aims to study the processing and the physical-chemical characterization of 2DEG at this interface. The deposition of LaAlO<sub>3</sub> films on the monocrystalline substrate of SrTiO<sub>3</sub> by pulsed laser deposition (PLD) was the methodology applied. In this sense a target of LaAlO<sub>3</sub> was obtained by mixing oxides. The monocrystalline SrTiO<sub>3</sub> substrate was pre-treated for removal of the SrO atomic layer and TiO<sub>2</sub> termination. The conditions such as thickness, temperature and deposition pressure of the films were analyzed. From the obtained results, the target showed the desired stoichiometric phase. The monocrystalline substrate was experimentally evaluated on the processes to achieve the desired termination. The films were texturized grown by PLD and presented the 2DEG in the interface. Until reaching this result, numerous experiments were carried out in order to determine the better temperature and pressure for deposition, film's thickness, and the processing to measure transport properties at the interface region. The transport measurements were performed with surface electrodes using photolithography, and with interface electrodes using the focused ion beam microscope (FIB). Resistance and magnetoresistance analyzes were performed with equipment coupled to cryogenic systems to reduce phonon interference in the material. Structural characterizations, such as X-ray diffraction (XRD) and absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR) were also performed for the target, substrate and films. By diffuse reflectance spectroscopy in the UV-Vis region it was possible to determine the band-gap of the materials. It was possible to monitoring the surface morphology since the substrate treatment by atomic force microscopy (AFM) and field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG). Based on the results, it was possible to elucidate the removal of the SrO layer, and parameters such as thickness, shape and grain size of the films. Spectroscopic techniques of X-ray excited photoelectron (XPS) and photoluminescence elucidated the surface and interface composition as well as the chemical environment of the heterostructures. It was verified that the structural defects in the form of oxygen vacancies results in different chemical environments at the interface region of the heterostructure and the surface of the LaAlO<sub>3</sub> films. These parameters designate semiconductor, metallic behaviors or with 2DEG at the interface, besides allowing us to estimate the donor and confining state of the load carriers.

**Keywords:** Complex oxides. Interface. 2DEG. SrTiO<sub>3</sub>. LaAlO<sub>3</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Microscopia de transmissão de alta resolução para $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ . .....	25
<b>Figura 2</b> - Diagrama de Bandas de energia em isolante, semicondutor e metal. ....	28
<b>Figura 3</b> - Níveis de energia em heterojunções. ....	31
<b>Figura 4</b> - Orbital dos elétrons na presença de campo magnético e magnetorresistência. ....	32
<b>Figura 5</b> - Magnetorresistência e esquema da quantização de estados em um sistema 2D. ....	33
<b>Figura 6</b> - Exemplificação de uma transição metal isolante para um sistema 3D. ....	35
<b>Figura 7</b> - Esquema de uma estrutura perovskita cubica $\text{ABO}_3$ e orbitais d. ....	38
<b>Figura 8</b> - Desdobramento e sobreposição orbital. ....	40
<b>Figura 9</b> - Representação esquemática em raios iônicos das estruturas $\text{SrTiO}_3$ e $\text{LaAlO}_3$ . ....	42
<b>Figura 10</b> - Ilustração esquemática da catástrofe polar na interface $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ . ....	45
<b>Figura 11</b> - Análise quantitativa em escala atômica de intermistura ocorrida na interface. ....	46
<b>Figura 12</b> - Relação da concentração de $\text{Ti}^{3+}$ e $\text{Ti}^{4+}$ na interface $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ . ....	47
<b>Figura 13</b> - Dependência da temperatura com a resistência em folha em STO/LAO. ....	48
<b>Figura 14</b> - Modelos estruturais em $\text{SrTiO}_3$ ordenado e desordenados. ....	50
<b>Figura 15</b> - Concentração de vacâncias em função da temperatura. ....	52
<b>Figura 16</b> - Estrutura de bandas e zona de Brillouin do $\text{SrTiO}_3$ cúbico. ....	52
<b>Figura 17</b> - PDOS e estrutura cúbica do $\text{SrTiO}_3$ . ....	53
<b>Figura 18</b> - Modelo de estrutura de bandas para o $\text{TiO}_2$ anatase com vacâncias de oxigênio. ....	54
<b>Figura 19</b> - Esquema de decaimento de energia da fotoluminescência para interface STO/ $\text{TiO}_2$ . ....	54
<b>Figura 20</b> - Esquema de um equipamento de PLD. ....	59
<b>Figura 21</b> - Trilhas construídas para realização das medidas de transporte. ....	61
<b>Figura 22</b> - Esquema montado para as medidas de transporte nos dispositivos. ....	62
<b>Figura 23</b> - Estação experimental de medida elétrica em função da temperatura. ....	63
<b>Figura 24</b> - Montagem dos dispositivos de medidas de transporte. ....	64
<b>Figura 25</b> - Espectro de FTIR e difratogramas de raios X para os precursores. ....	68
<b>Figura 26</b> - MEV do pó e alvo utilizado para deposição no PLD. ....	69
<b>Figura 27</b> - FTIR dos procedimentos de decapagem do substrato de STO. ....	71
<b>Figura 28</b> - Imagens de AFM para os substratos antes e após os processos de decapagem. ....	73
<b>Figura 29</b> - XPS dos substratos analisados antes e após a decapagem. ....	74
<b>Figura 30</b> - Espectros de XPS para o substrato de $\text{SrTiO}_3$ (001), espécies orgânicas. ....	75
<b>Figura 31</b> - Espectro de XPS para o substrato de $\text{SrTiO}_3$ (001), espécies metálicas. ....	77
<b>Figura 32</b> - Esquema ilustrativo e foto da pluma de deposição por PLD. ....	78
<b>Figura 33</b> - Processo de deposição dos filmes isolantes. ....	79
<b>Figura 34</b> - MEV para o filme de LAO sobre STO obtido por deposição no PLD. ....	81
<b>Figura 35</b> - Esquema ilustrativo dos modos de crescimento dos filmes por PLD. ....	82
<b>Figura 36</b> - AFM para os filmes obtidos por PLD. ....	83
<b>Figura 37</b> - Difração de raios X para o filme obtido a 1200 pulsos. ....	84
<b>Figura 38</b> - Difração de raios X para o substrato e os filmes a diferentes temperaturas. ....	85
<b>Figura 39</b> - Temperatura x resistência para filmes com deposição entre 1200 a 90 pulsos. ....	87
<b>Figura 40</b> - Processo de deposição dos filmes 2DEG e TMI e formato da pluma. ....	89
<b>Figura 41</b> - Transporte para filmes TMI. ....	90
<b>Figura 42</b> - Medidas de transporte para filmes 2DEG. ....	91
<b>Figura 43</b> - Curvas de Magnetoresistência para filme 2DEG. ....	92
<b>Figura 44</b> - Imagens de AFM para o substrato e os sistemas 2DEG e TMI. ....	93
<b>Figura 45</b> - Difratograma de raios X para o substrato e os sistemas 2DEG e TMI. ....	95
<b>Figura 46</b> - Espectros Raman para o substrato e os sistemas 2DEG e TMI. ....	96

<b>Figura 47</b> - Deslocamentos atômicos associados aos modos fônons no SrTiO <sub>3</sub> . .....	97
<b>Figura 48</b> - Gráficos de Tauc com energia de band gap do substrato e sistemas 2DEG e TMI. ....	98
<b>Figura 49</b> - Espectro de XPS para Al e La.....	100
<b>Figura 50</b> - Espectro de XPS para Ti e O. ....	101
<b>Figura 51</b> - Espectro de PL para a) STO e sistema não oxigenado e b) sistema oxigenado. ....	103
<b>Figura 52</b> - Deconvolução do espectro de PL.....	104
<b>Figura 53</b> - Diagrama orbital para clusters tetraédricos [TiO <sub>4</sub> ].....	106



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Exemplo hipotético de um sistema organizado em estrutura cristalina cubica.....	24
<b>Tabela 2</b> - Propriedades físico-químicas do SrTiO <sub>3</sub> e LaAlO <sub>3</sub> .....	43
<b>Tabela 3</b> - Reagentes utilizados no trabalho. ....	55
<b>Tabela 4</b> - Materiais utilizados no trabalho.....	56
<b>Tabela 5</b> - Modos vibracionais dos espectros de IV dos processos de decapagem. ....	70
<b>Tabela 6</b> - Energia de ligação (E <sub>B</sub> ) dos elétrons O 1s e C 1s, e a área percentual total dos picos.....	76
<b>Tabela 7</b> - Energia de ligação (E <sub>B</sub> ) dos elétrons Sr 3d e Ti 2p, e a área percentual total dos picos levando em consideração o carbono da superfície e sem o carbono (*). ....	77
<b>Tabela 8</b> - Localização dos picos (h00) para os filmes depositados na faixa de 590-660 °C. ....	86
<b>Tabela 9</b> - Composição atômica relativa da amostra oxigenada e não oxigenada. ....	99
<b>Tabela 10</b> - Emissão dos máximos dos espectros de fotoluminescência. ....	104

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2DEG	<i>Two-dimensional electron gas</i> – Gás de elétrons bidimensional
A	Potencial periódico
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> - Microscopia de força atômica
B	Campo magnético
DOS	<i>Density of states</i> – Densidade de estados
DRX	Difratometria de raios X
E	Campo elétrico
$E_B$	<i>Energy binding</i> – Energia de ligação
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
$f$	Fator de tolerância
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier
I	Corrente elétrica
J	Densidade de corrente
LAO	Aluminato de lantânio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
$N_S$	Átomos de superfície
$N_V$	Átomos de volume
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i> – Deposição por laser pulsado
R	Resistência elétrica
$R_q$	Rugosidade – desvio médio quadrático
SdH	Shubnikov-de Haas
STO	Titanato de estrôncio

## LISTA DE SIMBOLOS

$e$	Carga do elétron
$\varepsilon$	Dispersão do elétron
$\Delta E_c$	Descontinuidade
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck reduzida
$\hbar k_F$	Momento de Fermi
$k$	Vetor de onda
$k_B$	Constante de Boltzman
$K_D$	Raio da esfera de Debye
$k_F$	Vetor de onda de Fermi
$K_{ph}$	Esfera de fônons
$l$	Livre caminho médio
$m$	Massa do elétron
$n$	Densidade de elétrons
$ph$	Fônon
$\rho$	Resistividade
$r$	Raio iônico
$\Theta_D$	Temperatura de Debye
$T$	Temperatura
$v_0$	Velocidade média
$V_S$	Velocidade do som

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Conceitos Teóricos</b> .....	<b>23</b>
3.1.1	<i>Interface e Heteroestrutura</i> .....	23
3.1.2	<i>Gás de Elétrons Bidimensional</i> .....	26
3.1.3	<i>Transição Metal-Isolante em sistemas 3D e 2D</i> .....	33
<b>3.2</b>	<b>Revisão da Literatura</b> .....	<b>37</b>
3.2.1	<i>Óxidos Complexos: SrTiO<sub>3</sub> e LaAlO<sub>3</sub></i> .....	38
3.2.2	<i>Catástrofe Polar</i> .....	44
3.2.3	<i>Intermistura Catiônica</i> .....	46
3.2.4	<i>Vacâncias De Oxigênio</i> .....	47
3.2.5	<i>Alguns tipos de defeitos e sua relação com a interface STO/LAO</i> .....	49
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes</b> .....	<b>55</b>
<b>4.2</b>	<b>Metodologia</b> .....	<b>56</b>
4.2.1	<i>Obtenção dos pós de LaAlO<sub>3</sub></i> .....	56
4.2.2	<i>Preparo do Alvo</i> .....	57
4.2.3	<i>Decapagem dos substratos de SrTiO<sub>3</sub></i> .....	57
4.2.4	<i>Deposição dos filmes</i> .....	58
4.2.5	<i>Preparo dos dispositivos e medidas de transporte</i> .....	60
4.2.6	<i>Caracterização</i> .....	64
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>67</b>
<b>5.1</b>	<b>Preparo e caracterização do alvo, e da superfície do substrato</b> .....	<b>68</b>

5.1.1	<i>Preparo dos pós e alvo de LaAlO<sub>3</sub></i> .....	68
5.1.2	<i>Preparo de superfície do substrato</i> .....	69
<b>5.2</b>	<b>Sistema Isolante</b> .....	<b>78</b>
5.2.1	<i>Microestrutura do Sistema</i> .....	80
5.2.2	<i>Propriedades de transporte</i> .....	86
<b>5.3</b>	<b>Sistemas 2DEG e TMI</b> .....	<b>88</b>
5.3.1	<i>Propriedades de transporte</i> .....	89
5.3.2	<i>Microestrutura dos sistemas</i> .....	92
5.3.3	<i>Efeitos de ordem-desordem sobre a interface</i> .....	98
5.3.4	<i>Comportamento 2DEG e TMI</i> .....	105
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>ETAPAS FUTURAS</b> .....	<b>110</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE – Eletrodos e base de dados</b> .....	<b>119</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente há uma busca cada vez maior da sociedade por tecnologias que melhorem a qualidade de vida, saúde e meio ambiente. A obtenção de dispositivos cada vez menores e com maior capacidade tecnológica como em obter e transmitir imagens e sons ao vivo e de qualquer lugar do planeta são possibilidades impensáveis há pouco tempo atrás. A ciência dos materiais através da íntima relação entre a física e a química é grande responsável pelo desenvolvimento das áreas de engenharias elétricas, de informação, automobilísticas, e espaciais. Visto que a ciência esta cada vez mais próxima ao estado da arte dos materiais esta tese traz ao Brasil um estudo recente relacionado a algumas propriedades de transporte, estudando o comportamento condutivo existente entre a interface de dois óxidos complexos isolantes, as perovskitas titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$  - STO) e aluminato de lantânio ( $\text{LaAlO}_3$  - LAO) (1,2).

Esta condutividade é denominada gás de elétrons bidimensional, do inglês *two dimensional electron gas* - 2DEG. Cujas condutividade advém de um gás de elétrons livres, e bidimensional por estarem aprisionados em duas dimensões. Os primeiros estudos relacionados ao 2DEG foram da classe dos semicondutores III-V, o conhecido sistema de GaAs/ $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  (3,4) aplicados em transistores de alta mobilidade de elétrons (HEMTs – *high electron mobility transistors*), os quais incorporam uma junção entre dois materiais com *band gap* diferentes organizados como heteroestruturas. Estes sistemas quando resfriados a baixas temperaturas podem apresentar alta mobilidade de cargas de ordens superiores a  $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Outra classe de materiais distinta dos semicondutores III-V, que também apresenta alta mobilidade de cargas é o grafeno, da ordem de  $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (5). Entre as mais recentes descobertas em alta mobilidade 2D de elétrons estão os óxidos heteroestruturados, tais como  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$  (6) e STO/LAO (1).

As perovskitas ao serem compostas por óxidos de metais de transição destacam-se por apresentarem propriedades eletrônicas e magnéticas singulares, decorrentes de transições dos elétrons dos orbitais *d* do metal de transição com os elétrons dos orbitais *p* do oxigênio ligante, os quais são fortemente correlacionados por interações de Coulomb (7,2). Estes fatores proporcionam o desenvolvimento de óxidos com melhores propriedades ferro e piezoelétricas (8), supercondutivas (9), magnéticas (10), fotovoltaicas (11), fotoluminescentes (12) e fotocatalíticas (13).

Esta tese aborda os parâmetros físico-químicos existentes no surgimento do gás de elétrons bidimensional entre os dois óxidos isolantes STO e LAO. O texto consistirá principalmente na ciência básica, que compreende estabelecer os parâmetros fundamentais para o desenvolvimento científico e tecnológico dessa heteroestrutura. Segundo a física, a existência de um 2DEG é caracterizada como um poço quântico no qual os portadores de cargas são providos e confinados. E estes, por sua vez, provem de algum lugar o qual chamaremos por ‘estado doador’, e que estão aprisionados/confinados. Contudo a origem do estado doador ainda é controversa (14–16) e aqui se pretende explorar o que de mais atual tem sido pesquisado sobre essa origem, e o que nossos resultados presumem ocorrer na presente interface. Contribuindo-se assim para o desenvolvimento de dispositivos em nanoescala que requerem alta mobilidade de cargas.

## 2 OBJETIVOS

A seguir estão escrito os objetivos gerais e específico desse trabalho.

### 2.1 Objetivo geral

Esse trabalho se desenvolve em função da obtenção do gás de elétrons bidimensional na interface STO/LAO e compreender a origem físico-química do estado doador e confinante dos portadores de cargas.

### 2.2 Objetivos específicos

Para alcançar os objetivos do trabalho, especificamente, varias barreiras tiveram que ser superadas, as quais são demonstradas através dos objetivos específicos:

- Compreender o fenômeno do 2DEG entre duas perovskitas isolantes, e analisar periodicamente os dados da literatura;
- Obter o alvo de LAO em fase pura e denso o suficiente para deposição por *pulsed laser deposition* - PLD, a fim de evitar formação de fases secundárias no filme a ser depositado e maior controle de deposição na câmara do equipamento;
- Obter a terminação específica em TiO para o substrato monocristalino de STO, avaliar tempo do ataque químico por ácido, bem como tempo e temperatura após o tratamento químico de superfície para rearranjar a terminação de superfície do substrato;
- Estudar os parâmetros físico-químicos para deposição dos filmes, tais como espessura, temperatura e pressão de deposição;
- Avaliar a metodologia para obter contatos na superfície e interface da heteroestrutura a fim de mensurar as propriedades de transporte.
- Analisar os possíveis comportamentos elétricos presentes na interface STO/LAO.



### 3 ESTADO DA ARTE

Por se tratar de um tema relativamente novo, com descoberta recente em 2004 por Ohtomo e Hwang (1), optou-se escrever o presente tópico dividido em duas partes. Uma abordará os conceitos teóricos e outro relacionado às mais recentes publicações. A fim de que a leitura do texto permita melhor entendimento sobre o gás de elétrons bidimensional, pretende-se nos conceitos teóricos, fornecer breves e qualitativas informações, já que descrições muito mais completas e pormenorizadas explicadas podem ser encontradas em excelentes livros-texto (17–19). Inicialmente serão relatados conceitos teóricos sobre interfaces, heteroestruturas, gás de elétrons bidimensional, e sistemas 2D e 3D. Por fim, a revisão de literatura sobre o 2DEG encontrado nos óxidos complexos será apresentada e discutida.

#### 3.1 Conceitos Teóricos

Nos tópicos a seguir, os conceitos teóricos relacionados à interface e estrutura dos materiais.

##### 3.1.1 Interface e Heteroestrutura

A teoria sobre heteroestruturas e interfaces tem relação com a superfície que se apresenta entre os diferentes sistemas. A Tabela 1 ilustra o exemplo do sistema hipotético composto por uma estrutura cristalina cúbica simples e a relação entre átomos de volume,  $N_v$ , e átomos de superfície,  $N_s$ , em função do seu tamanho. Conforme menor o tamanho do sistema, menor será a quantidade de  $N_v$  e maior a quantidade de  $N_s$ . Este exemplo nos permite evidenciar que com a miniaturização do sistema maior será a representação da superfície. Por sistemas, em nosso caso, podemos pensar em partículas. Estas de variados tamanhos - micrométrica ou nanométrica – dispersas ou sinterizadas, em pó ou filme. Na forma de filmes, podem ser obtidas por métodos químicos ou físicos, com espessuras equivalentes a espessos (< 1000 nm), finos (~ até 500 nm), ou ultrafinos (algumas células unitárias ~ 2-5 nm), como será visto no caso desse trabalho. Se ainda assim pensarmos no sistema de filmes ultrafino, por exemplo, filmes obtidos sobre substrato de dimensões de superfície de 5 mm

(comprimento) x 5 mm (largura). Crescendo sobre a superfície desse substrato filme ultrafino, de 10 monocamadas atômicas, no qual a dimensão de cada monocamada (estimando uma célula unitária de estrutura cúbica simples) seja de 0,39 nm, a espessura desse filme seria de aproximadamente 4,0 nm apenas. Um filme com apenas quatro nanômetros de espessura é considerado um filme muito fino. No entanto, quantos átomos representariam essa espessura? Considerando um átomo inteiro por célula unitária, depositado nas condições citadas, ter-se-ia, portanto,  $2,7 \times 10^{12}$  átomos por monocamada, isto é, na ordem de trilhões de átomos por monocamada de filme. Considerando dez monocamadas ter-se-iam o equivalente a valor próximo a um mol de átomos. Portanto a superfície de um sistema de filme ultrafino representa trilhões de átomos interagindo uns com os outros.

**Tabela 1** - Exemplo hipotético de um sistema organizado em estrutura cristalina cubica.

<b>Em átomos: Sistema cúbico simples</b>	<b>1 nm</b>	<b>1 <math>\mu</math>m</b>	<b>1 mm</b>
Átomos do volume $N_V$	1	$2,7 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{19}$
Átomos da superfície $N_S$	26	$2,7 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^{13}$
Fração: $N_S/(N_S+N_V)$	0,96	0,002	0,000002

No aspecto da interface implica em regiões onde dois diferentes materiais estão em contato. Como, por exemplo, regiões do tipo sólido-líquido, sólido-gás, líquido-líquido, líquido-gás, ou sólido-sólido. Podemos refinar ao sistema que nos interessa, a interface sólido-sólido. Esta interface representa a superfície bidimensional entre dois meios, sendo a superfície do sólido as primeiras camadas atômicas da interface (20). Em função da relação entre a superfície e o tamanho do sistema a que estão inseridas Herbert Kroemer, Nobel de Física do ano de 2000, por suas descobertas disse “*Often, it may be said that the interface is the device*” em relação a interface de dispositivos em escalas nanométricas.

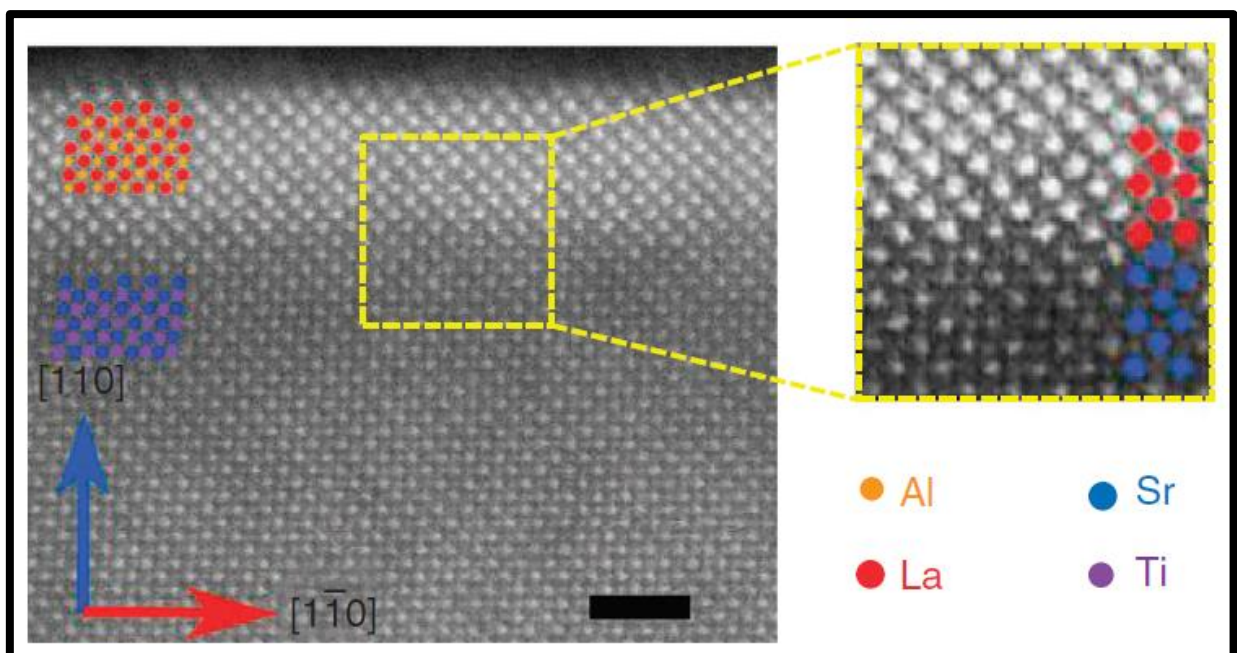
A região de interface apresenta diferenças físico-químicas em relação à região de volume dos materiais (21), e podemos citar algumas, como:

- A quebra da simetria translacional que acarreta menor custo de energia para movimentos na interface;
- A rede cristalina pode ser reconstruída e as posições atômicas podem ser alteradas.

- Podem ocorrer efeitos no campo cristalino, na constante de rede e nas ligações entre os íons em relação ao volume.
- Há a criação de defeitos pontuais, deslocamentos, e falhas de empilhamento que podem ser incorporados no reticulado das interfaces.
- A composição química da superfície e interface pode ser diferente do volume.

Tudo isso acarreta na alteração do sistema eletrônico e modifica a estrutura de bandas do material, como será mais bem explorado nos tópicos que seguem.

Como exemplo de interface sólido-sólido está ilustrado na Figura 1 (22), através de análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução, filmes de LAO depositados sob substrato monocristalino de STO. É evidenciado um crescimento epitaxial, isto é, estruturalmente ordenado devido à sequência linear dos pontos, que representam a sequência de células unitárias do material. Nesta figura verifica-se a região de interface, no qual as camadas atômicas entre os dois sólidos estão em evidência devido à diferença de contraste das regiões superior e inferior da imagem.



**Figura 1** – Microscopia de transmissão de alta resolução para LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>.

Fonte: Adaptado de Annadi et al. (22).

O lado direito da imagem ilustra a ampliação do mapeamento dos elementos. Escala de 2 nm.

Com o crescimento epitaxial desses materiais se obtém uma heteroestrutura. Por heteroestrutura, segundo Kittel (23) às define como: “*Heteroestruturas semicondutoras são camadas de dois ou mais semicondutores diferentes depositados de forma coerente para formar uma única estrutura cristalina*”. Essa definição torna compreensível esse termo que muitas vezes é utilizado de forma equivocada. Portanto, são junções de dois semicondutores de energias de *band gap* diferentes, e valores próximos de constantes de rede para permitir o crescimento coerente da estrutura cristalina. Esse sistema é comparável a um monocristal, no entanto, os sítios atômicos irão variar de uma região a outra. Em relação à heteroestrutura, indistintamente, o termo heterojunção é comumente usado, e isso pode ser feito, desde que seja classificado como a região de interface.

### 3.1.2 Gás de Elétrons Bidimensional

Ao relatar o fenômeno do 2DEG um conceito introdutório é necessário. Nesse sentido, o modelo proposto por Paul Karl Ludwig Drude (12 julho 1863 – 5 julho 1906), físico alemão, que ao preceder a descoberta do elétron por J. J. Thomson, explica o comportamento metálico. Neste modelo o condutor é entendido como sendo composto por uma série de íons positivos, imóveis, em torno dos quais se encontra uma nuvem de elétrons móveis, formando um gás de partículas. Onde são negligenciadas as interações elétron-íon ou elétron-elétron, isto é, os elétrons são livres e independentes. Nesse modelo a densidade de corrente  $\vec{J}$  (corrente sobre área -  $I/A$ ) quando um campo elétrico  $\vec{E}$  é aplicado pode ser escrita como (Eq. 01) (24):

$$\vec{J} = \frac{ne^2l}{mv_0} \vec{E} \quad , \quad \text{Eq. 01}$$

sendo  $n$  a densidade de elétrons (quantidade de elétrons por unidade de volume),  $e$  a carga do elétron,  $l$  o livre caminho médio (distância média percorrida),  $m$  a massa do elétron e  $v_0$  a velocidade média dependente da T, dada por (Eq. 02):

$$v_0 = \left( \frac{8k_B T}{m\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad , \quad \text{Eq. 02}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Por essa relação, a teoria de Drude supõe uma relação entre a temperatura e a resistividade. Rearranjando-se a equação 01 a resistividade,  $\rho$  (considerado um atrito hidrodinâmico), pode ser obtida (Eq. 03):

$$\rho = \frac{mv_0}{ne^2l} \quad \text{Eq. 03}$$

No entanto a teoria de Drude apresentava algumas lacunas em relação aos resultados experimentais, como para a relação da resistividade a altas temperaturas, efeito Hall, entre outros. Em seguida é proposto um modelo por Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951), semelhante ao modelo de Drude, no entanto, considera que os elétrons livres devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli (25), o qual afirma que dois elétrons com spins idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. A partir disso podemos então compreender as propriedades dos metais, o *modelo dos elétrons livres*, no qual, os elétrons de valência com spin semi-inteiro dos átomos da rede cristalina se tornam elétrons de condução e podem vagar livremente pelo interior do metal, chamando-os por gás de férmions. Supondo uma amostra metálica de altíssima pureza a baixas temperaturas o elétron de condução poderá mover-se livremente em linha reta por um percurso equivalente a muitas distâncias atômicas,  $\sim 1 \text{ cm}$  (23).

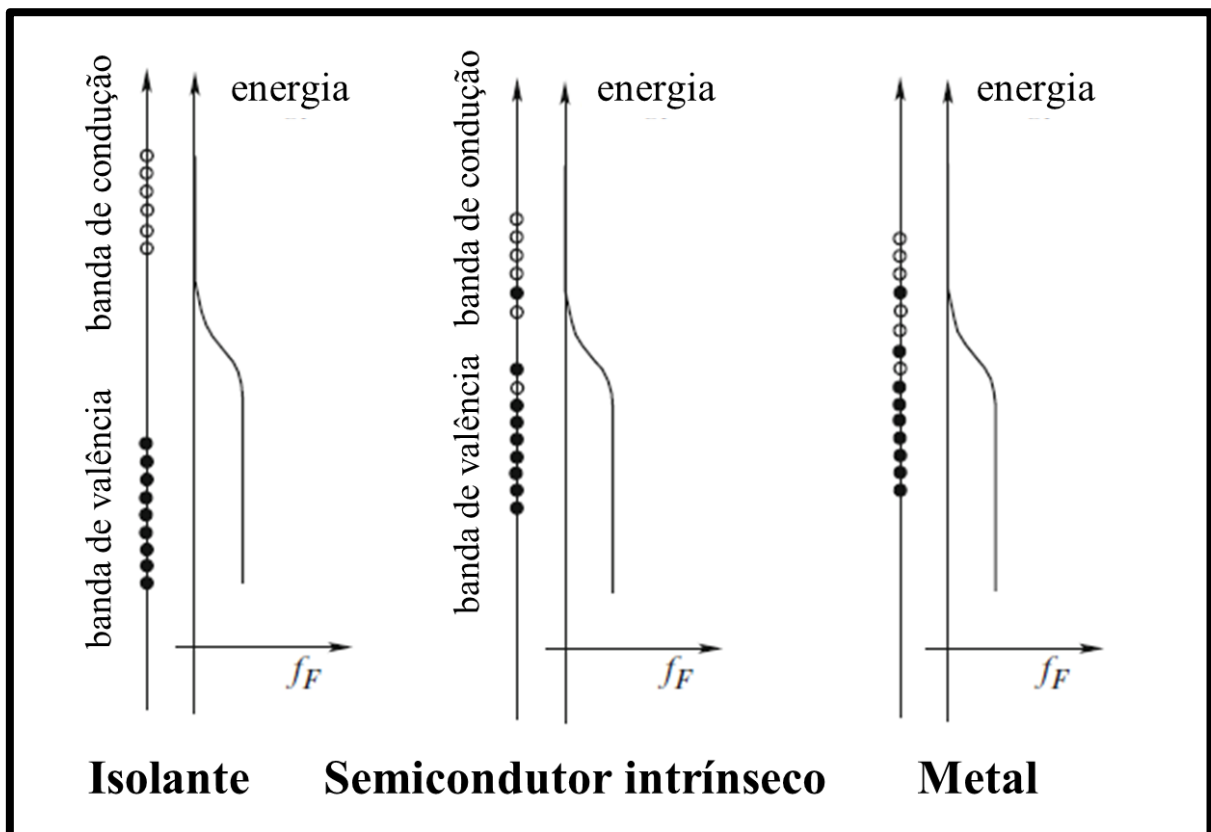
A explicação do porque um sólido metálico apresenta tanta facilidade em permitir o fluxo de elétrons de condução através do cristal baseia-se em duas suposições.

- A primeira é que um elétron não é espalhado por íons dispostos em uma rede periódica, isto é, as ondas da matéria se propagam livremente em uma estrutura periódica (23).
- A segunda é que a probabilidade de um elétron ser espalhado por outro elétron de condução é muito pequena decorrente do princípio de exclusão de Pauli (23).

O modelo Sommerfeld, portanto, explica o comportamento elétrico dos metais. No entanto ao analisar a variação da ordem de grandeza sobre a condutividades elétrica dos materiais, de  $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$  a  $10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ , este modelo de elétrons livres, tanto de Drude como de Sommerfeld, não comporta explicação sobre como representa essa variação para diferentes

materiais. Não explica como alguns materiais de mesma composição podem ser isolantes e condutores (diamante e grafite), e não são capazes de explicar alguns fenômenos magnéticos.

Assim um novo modelo é proposto chamado por modelo de bandas. Neste modelo há uma incorporação da mecânica quântica ao estudo dos materiais e introduz o modelo de elétrons quase livres. A explicação advém da forma como os elétrons estão disponíveis no cristal e respondem a uma perturbação (campo elétrico ou/e magnético, temperatura). Quando nenhum elétron pode se mover em resposta à aplicação de uma perturbação, significa que esse material é um isolante, isto é a banda de valência é completa. A disposição dos elétrons no cristal esta relacionada a uma banda de energia, separados por uma banda proibida, o *band gap* (Figura 2). A banda proibida é o intervalo de energia que o elétron não pode assumir resultado da interação das ondas com os íons da rede cristalina.



**Figura 2** - Diagrama de Bandas de energia em isolante, semicondutor e metal.

Fonte: Adaptado de Jacoboni (18).

Bandas e função da distribuição de Fermi-Dirac em isolante, semicondutor intrínseco, e condutores metálicos. Os círculos fechados indicam o estado ocupado por elétrons, e os círculos abertos representam os estados vazios.  $f_F$  indica a energia de Fermi.

Quando na temperatura de zero absoluto (0 K) a última banda ocupada, na ordem de aumento de energia, esta totalmente ocupada por elétrons, esta é chamada de banda de

valência, desde que corresponde aos elétrons responsáveis pelas ligações nos átomos que formam o cristal. A próxima banda mais alta é chamada por banda de condução, correspondem ao estado dos elétrons de condução. Se a temperatura de zero absoluto a mais alta banda ocupada por elétrons esta totalmente ocupada (banda de valência) e a energia de gap entre essa banda e a próxima de mais alta energia (banda de condução) é muito maior do que  $K_{\beta}T$ , onde  $K_{\beta}$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura ambiente, a banda de condução permanecerá vazia desde que a temperatura ambiente a energia térmica não será suficiente para promover elétrons da ultima banda ocupada para a próxima banda vazia. Na ausência de impurezas, o material é um isolante (Figura 2, lado esquerdo). O fato é que a banda de valência totalmente ocupada não conduz, e a banda de condução não conduz porque esta vazia de elétrons (18).

Se a energia de gap entre a banda de valência, inteiramente ocupada a zero Kelvin, e a banda de condução, vazia a zero Kelvin, é comparável a  $K_{\beta}T$  a temperatura ambiente, alguns elétrons são promovidos para a banda de condução por energia térmica. A banda de condução contem alguns elétrons e a banda de valência contém igual número de buracos, e na ausência de impurezas o material é um semiconductor intrínseco, (Figura 2, centro). Se estiver a zero absoluto, torna-se um isolante. Se a temperatura de zero absoluto a ultima banda ocupada é somente parcialmente ocupada, o material é um metal (18), (Figura 2, lado direito), isto é, não há bandas, há uma banda parcialmente ocupada. Entre a banda de valência e a banda de condução tem-se a energia de Fermi,  $f_F$ , definida como o potencial químico, a energia do elétron no nível mais alto ocupado no zero absoluto, geralmente em semicondutores intrínsecos ou fracamente dopados o nível de Fermi é representado perto do centro da banda proibida.

Para abordar o elétron na teoria de bandas, vamos analisa-lo como um determinado elétron da camada mais externa e considera-lo como livre. Assim a relação de dispersão, ou seja, a relação da energia  $\varepsilon$  e o vetor de onda  $k$ , será (Eq. 04):

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar)^2 k^2}{2m} \quad \text{Eq. 04}$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida, e  $k$  representa a função moduladora  $u(x, y, z)$ , isto é, a periodicidade da rede. E se neste modelo for considerado o efeito do potencial periódico da rede cristalina ao qual o elétron esta sujeito, resultará em um elétron quase livre, e surgirá neste caso naturalmente regiões de energia proibida, quando o vetor  $k$  estiver próximo a certos

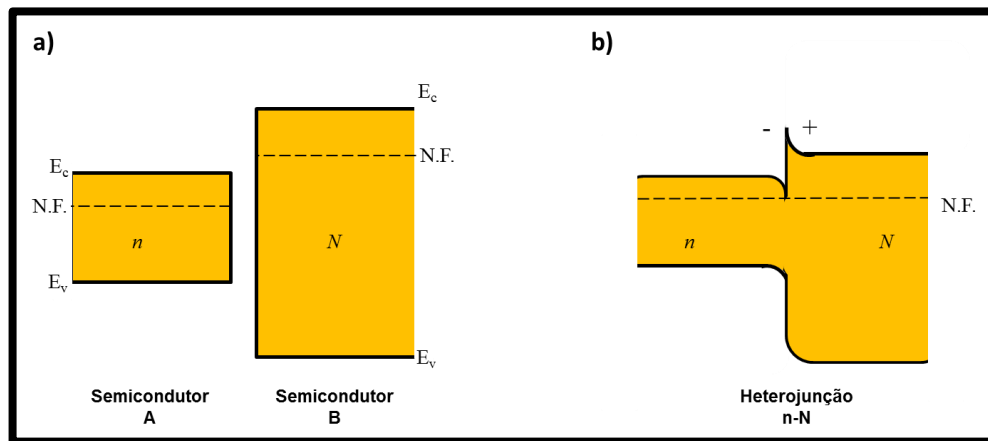
valores, chamados de limites das zonas de Brillouin, e deste modo serão formadas as bandas de energia (24).

Em heteroestruturas, com pelo menos dois semicondutores de *band gap* diferentes (Figura 3a), a largura da banda proibida será também diferente, e a leitura a seguir, necessita muita atenção em relação ao fenômeno de interface entre os semicondutores. Por exemplo, um semiconductor A, do tipo *n*, com menor largura de banda proibida em interface com um semiconductor B, também do tipo *n*, de maior largura de banda proibida, Figura 4a, no qual a diferença dos valores entre essas bandas proibidas sejam grande, com conseqüente elevado desalinhamento entre elas. O material A com a banda de condução em nível menos elevado será chamado aqui de tipo *n*, e o material B de tipo *N*, logo a junção será do tipo *n-N*, em alguns livros textos essa nomenclatura é dada por  $n^- - n^+$ . O que diferirá a largura de banda para cada material será sua composição química. Ao longo da interface os dois semicondutores devem ser eletricamente neutros, no entanto, os níveis de Fermi, que são determinados pela dopagem dos dois materiais, devem coincidir para que a corrente seja zero na ausência de tensão externa aplicada. As energias relativas das bandas de cada componente, determinadas pelas composições dos dois materiais, e as energias da interface determinadas pelo nível de Fermi, só podem ser conciliadas se as bandas se curvarem para manter a neutralidade de carga, Figura 3b. A curvatura das bandas é criada pelas cargas espaciais resultantes da transferência de elétrons do lado *N* para o lado *n* (26). O que acontece é que o elétron é excitado dentro da banda de condução do semiconductor *N*, e eles viajam em torno deste semiconductor (*N*) depois de serem excitados. Acarretando em alguns elétrons cruzarem para o lado do semiconductor *n* adjacente. Lá eles perdem energia e ficam presos porque não conseguem escalar a barreira apresentada pela  $\Delta E$ . Esse movimento separa os elétrons carregados negativamente dos doadores positivamente carregados, o que estabelece um potencial eletrostático  $\phi(z)$  que tende a direcionar os elétrons de volta para o semiconductor *N* (17).

A energia total para os elétrons é a soma de dois termos. Sua energia cinética é dada pela estrutura de bandas. Esta não varia com a posição dentro de cada material, mas muda na heterojunção, o principal efeito é a descontinuidade  $\Delta E_c$ . O segundo termo é a energia potencial devido ao potencial eletrostático,  $-e\phi(z)$  para os elétrons. Esta deve ser adicionada para a energia cinética para dar a energia total à parte de baixo da banda de condução  $E_c(z)$ . Os argumentos são exatamente os mesmos aqueles de um diagrama de bandas de uma junção p-n, exceto pelo crucial ingrediente extra da  $\Delta E_c$ . Essa descontinuidade tem um efeito importante, pois impede que o campo elétrico devolva os elétrons aos seus doadores; o campo



só pode espremer os elétrons contra a interface, onde eles ficam presos em um poço aproximadamente triangular. Este poço tem tipicamente cerca de 10 nm de largura em função da energia dos elétrons, e os níveis de energia para o movimento ao longo de  $z$  são quantificados de maneira similar àqueles em um poço quadrado. Muitas vezes apenas o nível mais baixo é ocupado. Todos os elétrons ocupam o mesmo estado de movimento em  $z$ , mas permanecem livres em outras duas dimensões,  $x$  e  $y$ . Este é o gás de elétrons bidimensional ou 2DEG (17,26).



**Figura 3** - Níveis de energia em heterojunções.

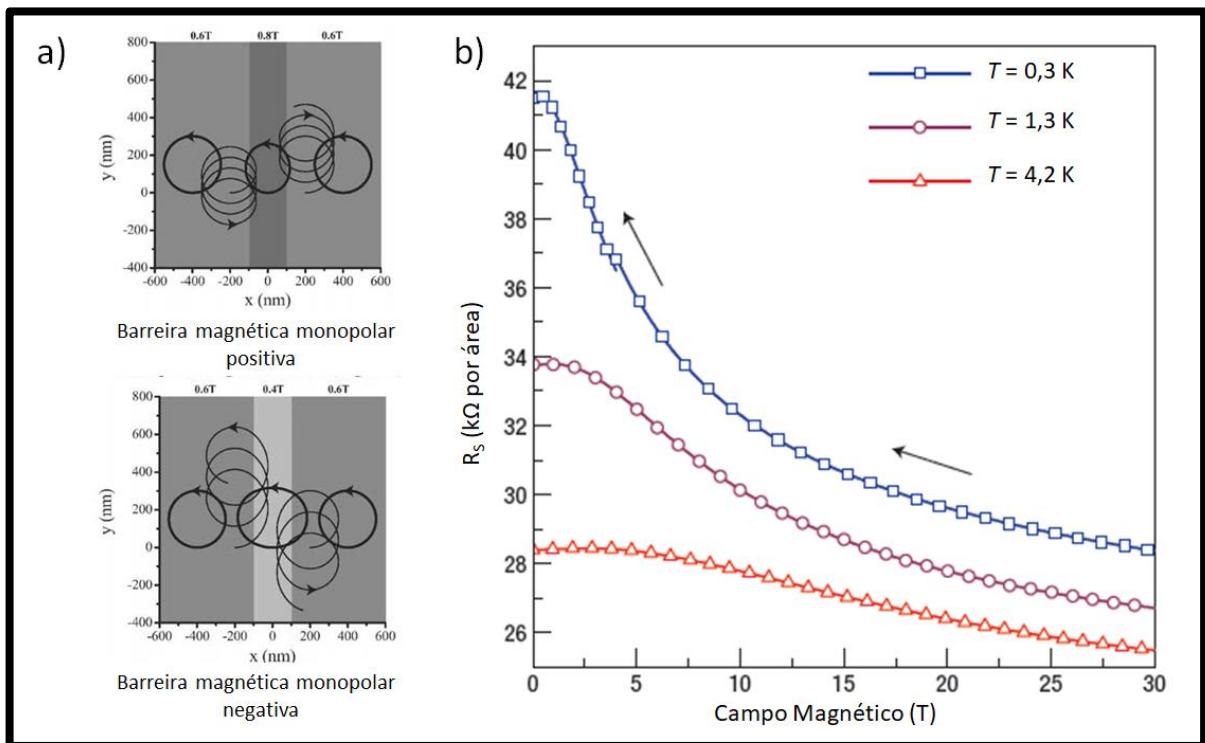
Fonte: Adaptado de Kittell (23).

Em a) dois semicondutores separados,  $E_c$  e  $E_v$  são respectivamente as energias de base da banda de condução e do topo da banda de valência, e N.F. é o nível de Fermi. b) Os mesmos semicondutores em equilíbrio numa heterojunção.

O 2DEG aprisionado a uma heterojunção ocorre por modulações de dopagem e apresentam alta mobilidade de elétrons e buracos, com valores acima de  $10^6 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Estas mobilidades são medidas a baixa temperatura, por que são limitadas a apenas espalhamentos por impurezas, defeitos, e a própria interface, excluindo a interferência por fônons. A mais perfeita qualidade de estrutura cristalina e a habilidade para separar as cargas de impurezas determinarão sua alta ou baixa mobilidade de elétrons e buracos na interface (26).

A fim de provar a existência do gás de elétrons bidimensional, medidas magnéticas em função da resistência (magnetorresistência) e temperatura geralmente são realizadas. A resistividade do material que comporta o 2DEG aumenta à medida que barreiras magnéticas são ativadas. Isto porque se considera a trajetória semiclássica dos elétrons na presença de barreiras magnéticas, como evidenciado na Figura 4a, aumentando a resistência com o campo magnético (27). Ao considerar a dependência da temperatura com a magnetorresistência para o gás de elétron bidimensional, as flutuações térmicas tendem a suprimir a resistência causada

pelas barreiras magnéticas, isto é, com o aumento da temperatura há uma redução da magnetorresistência, como ilustrado na Figura 4b (28). Nesta figura há a representação de uma magnetorresistência negativa, no qual a resistência diminui conforme o aumento do campo magnético. O tipo de magnetorresistência, positiva ou negativa, está relacionado ao movimento coerente ou não dos elétrons de condução, dos buracos, da interação entre momentos magnéticos localizados e a mobilidade dos portadores de carga, isto é, à natureza do espalhamento.



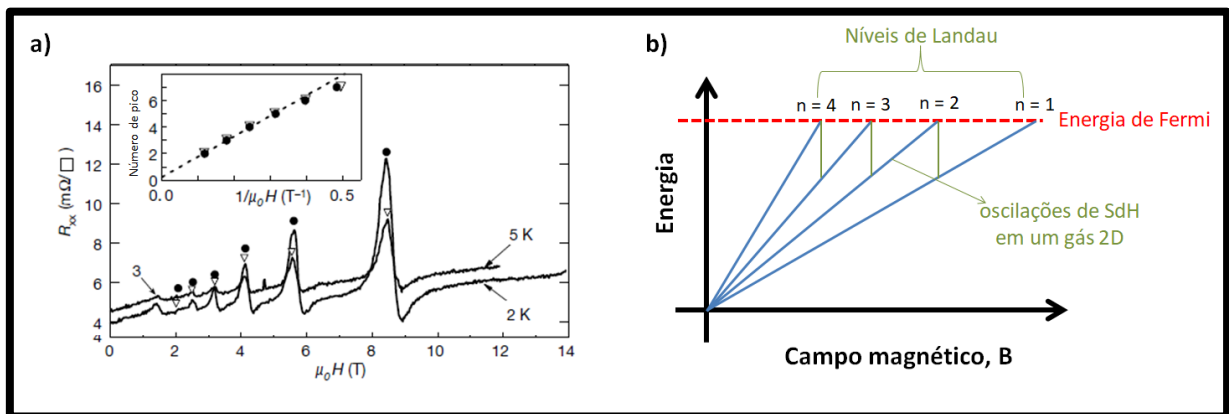
**Figura 4** - Orbita dos elétrons na presença de campo magnético e magnetorresistência.

Fonte: Adaptado em a) de Hara et al. (29), e em b) de Brinkman et al. (28).

Em a) O elétron orbita na presença de barreiras magnéticas retangulares simplificadas no campo magnético uniforme  $B$ , Para barreira monopolar, “positivo” significa que a direção da barreira magnética é a mesma que o campo magnético uniforme, “negativo” significa oposto. Em b) Resistência de folha,  $R_s$ , da interface  $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ , sob campo magnético aplicado perpendicularmente à interface para 0,3 K, 1,3 K e 4,2 K. A direção de varredura do campo magnético é indicada pelas setas.

Outra característica de um gás de elétrons bidimensional está na magnetorresistência de uma série de oscilações periódicas a baixo campo em  $1/B$  ( $B$  é o campo magnético), Figura 5a. Essas oscilações são causadas por um desvio de ressonância dos elétrons que ocorre se o diâmetro cíclotron orbita  $2R_c (= 2\hbar k_F/eB)$  é igual a  $(n + 1/4)a$ , (1, 2, 4), onde  $a$  é o potencial periódico,  $k_F$  é o vetor de onda de Fermi, e  $n$  é um número inteiro (30). Uma oscilação na resistividade de um material que ocorre a baixas temperaturas na presença de campos

magnéticos muito intensos é conhecida por efeito Shubnikov-de Haas (SdH), que é uma manifestação macroscópica da natureza inerente da mecânica quântica da matéria. Frequentemente se usa para determinar a massa efetiva dos portadores de carga (elétrons e elétrons/buracos), permitindo distinguir entre os portadores de cargas existentes. A suficientemente baixa temperatura e altos valores de campo magnético, os elétrons livres atuarão como um oscilador harmônico simples. Quando a força do campo magnético se altera, o período de oscilação do oscilador harmônico simples muda proporcionalmente. O espectro de energia resultante é composto de níveis de Landau (quantização dos estados 2D no poço de potencial) separados pela energia do cíclotron. Estes níveis de Landau são divididos pela energia Zeeman (efeito de dividir uma linha espectral em vários componentes na presença de um campo magnético estático). Em cada nível de Landau, as energias de cíclotron e Zeeman e o número de estados de elétrons ( $eB/h$ ) aumentam linearmente com o aumento do campo magnético, Figura 5b.



**Figura 5** - Magnetorresistência e esquema da quantização de estados em um sistema 2D.

Fonte: Em a), por Ohtomo e Hwang (1), e em b), por A. J. Chiquito (31).

Em a), a análise da magnetorresistência para  $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  a 2K e 5K, a posição dos picos são denotados por pontos, a inserção na figura são os picos da magnetorresistência plotados versus o inverso do campo magnético. Em b), é uma representação esquemática das oscilações de SdH para um gás 2D com os níveis de Landau (os espaçamentos não são reais/exatos entre os níveis), esta figura foi uma sugestão do Prof. A. J. Chiquito, membro da banca de avaliação.

### 3.1.3 Transição Metal-Isolante em sistemas 3D e 2D

Além do 2DEG, também relatando sobre fenômenos de transporte, o comportamento de condução nos materiais pode ser dado por uma transição metal isolante (TMI) que ocorre principalmente nos óxidos complexos. É a transição de um comportamento metálico para isolante. Podendo ocorrer por mudanças de pressão, temperatura ou por dopagens no material.

Em uma curva de resistividade em função da temperatura, a diminuição da resistividade com o aumento temperatura representa o comportamento isolante, já o aumento da resistividade em função do aumento da temperatura é característico de comportamento metálico, como exemplificado na curva da Figura 6. Para os sistemas tridimensionais, 3D, a dependência da temperatura pela resistividade elétrica,  $\rho(T)$ , muda de um regime de alta temperatura, no qual todos os modos fônons participam do espalhamento (acústicos e óticos), Eq. 05:

$$\rho \propto T \quad , \quad \text{Eq. 05}$$

Para um regime de baixa temperatura, devido à dispersão dos elétrons apenas por fônons acústicos (modos proporcionais à velocidade do som na rede cristalina), Eq. 06:

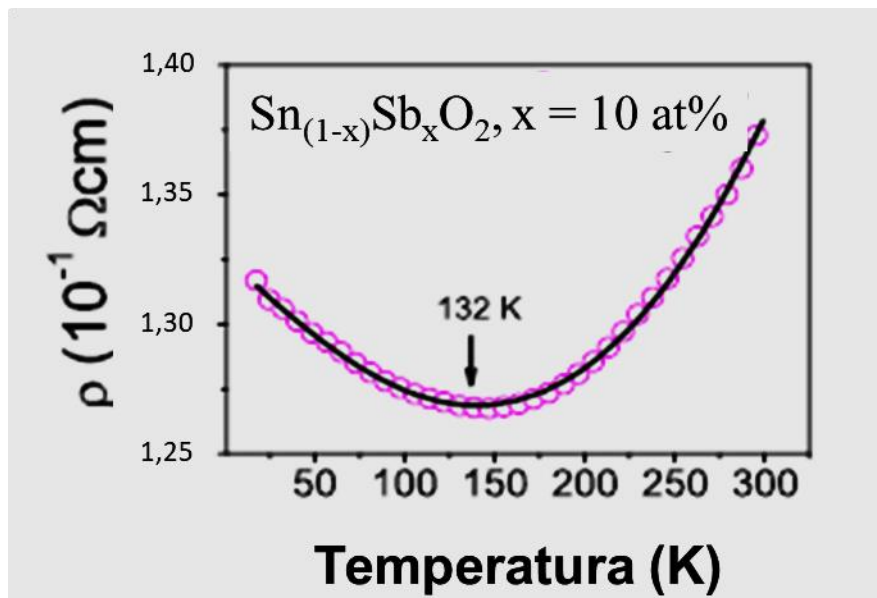
$$\rho \propto T^5 \quad , \quad \text{Eq. 06}$$

Por uma regime de resistividade em função da temperatura característica, conhecida como temperatura de Debye,  $\Theta_D$ , que é a escala de representação estimativa para as mais altas energias de fônons, como um sistema clássico. Isto é, se a temperatura  $T$  é comparável ou maior do que a  $\Theta_D$  todos os modos fônons estão excitados. Portanto, neste alto regime de temperatura,  $\rho \propto T$ . Como a  $T$  diminui abaixo da  $\Theta_D$ , a natureza dos fônons torna-se importante: somente os modos fônons acústicos dentro do espaço  $k$ , da esfera de fônons de diâmetro  $K_{ph}$  serão apreciavelmente preenchidos, Eq. 07:

$$K_{ph} = \frac{K_B T}{\hbar v_s} < K_D \quad (\text{Eq. 07})$$

onde  $K_D$  é o raio da esfera de Debye e  $v_s$  a velocidade do som. Haverá uma mais rápida diminuição da resistividade  $\rho \propto T^5$  (32). Nos sistemas 3D diferentes possibilidades podem estabelecer o estado isolante em um sistema metálico (TMI), tais como:

- Diminuição da mobilidade dos portadores de carga, pelo aumento da massa efetiva, (Eq. 04:  $\varepsilon = \frac{\rho^2}{2m}$ ).
- Quando ocorre redução à zero do número de portadores através da abertura de um *gap* em torno da energia de Fermi, interações de Coulomb.
- Ao se introduzir interações elétron-elétron no sistema, não se observa a alteração do número de portadores, mas sim uma divergência na massa efetiva, com alteração na mobilidade dos portadores de carga.
- Quebra na simetria do sistema com diminuição no número de portadores de carga, como pode ocorrer para óxidos complexos por distorções Jahn-Teller.
- Redução da mobilidade dos portadores de carga decorrentes da introdução de desordem ao sistema acima de uma concentração crítica fazendo com que os portadores de carga tornem-se localizados e não apresente mais o estado livre de condução, neste caso é conhecido por transição de Anderson (7,24).



**Figura 6** - Exemplificação de uma transição metal isolante para um sistema 3D.

Fonte: Adaptado de Costa et al. (33).

O material ilustrado é o  $\text{SnO}_2$  dopado com 10 mol% de Sb. A linha reta representa os dados experimentais e os círculos a curva fitada, a evidência em 132 K representa a TMI.

No caso de sistemas bidimensionais, 2D, isto torna-se mais complexo. Nos condutores típicos tridimensionais os elétrons são espalhados por fônons produzindo uma finita dependência da resistividade pela temperatura. No caso 2D a superfície de Fermi (limite

abstrato no espaço recíproco derivado da periodicidade e simetria da rede cristalina e da ocupação de bandas de energia eletrônica) pode ser substancialmente menor do que o tamanho da zona de Brillouin, e somente uma pequena fração dos fônons acústicos podem espalhar os elétrons. Isto resulta em uma nova temperatura característica, conhecida como temperatura de Bloch-Gruneisen que é menor do que a temperatura de Debye. A temperatura de Bloch-Gruneisen (Eq. 08) é definida como:

$$T_{BG} = \frac{2\hbar V_S K_F}{K_B} \quad \text{Eq. 08}$$

onde  $\hbar K_F$  o momento de Fermi.

Nesse caso, temos que por causa da quase-elasticidade da interação elétron-fônon ( $e-ph$ ), o máximo do momento fônon em um evento de espalhamento  $e-ph$  será limitado para o  $\hbar K_F$ , representando um completo espalhamento dos elétrons através da superfície de Fermi de raio  $2K_F$ . Desde que no metal  $K_F$  é do tamanho da zona de Brillouin (ZB),  $2K_F > K_D$ , toda população de fônons pode espalhar elétrons (caso 3D). No entanto para o caso 2D, como já descrito, a superfície de Fermi pode ser substancialmente menor do que o tamanho da ZB, desde que  $K_F \ll K_D$ . E por isso nesse caso, somente uma pequena fração de fônons acústicos com energia, Eq. 09:

$$\hbar V_S K_{ph} \leq 2\hbar V_S K_F \quad \text{Eq. 09}$$

podem espalhar os elétrons. Esta restrição de espaço de fase define uma nova escala de temperatura característica para baixa densidade de dispersão  $e-ph$  (elétron-fônon) a temperatura de BG para o sistema bidimensional (Eq. 10):

$$T_{BG} = \frac{2\hbar V_S K_F}{K_B} < \Theta_D \quad \text{Eq. 10}$$

Esta relação é tipicamente mostrada para gases de elétrons bidimensionais formados em heteroestruturas no qual a resistividade cai precipitadamente a temperaturas abaixo de  $T < T_{BG}$  do que de  $\Theta_D$  (32).

Também ocorre TMI para este complexo sistema em duas dimensões. Como estudado por Altshuler et al. (2001) (34) que propõe para discussão inicial duas possibilidades para esse comportamento:

- i. Na “fase metálica”, o sistema 2D parece se comportar como um metal desordenado ao invés de um estado distinto da matéria.
- ii. O comportamento anômalo de resistividade  $\rho(T)$  pode ser explicado por uma interação de duas dependências da temperatura, a primeira dada por uma resistividade do tipo metálica, quase-clássica baseada na teoria de Drude,  $\rho_d(T)$ , e a segunda decorrente de uma localização quântica.

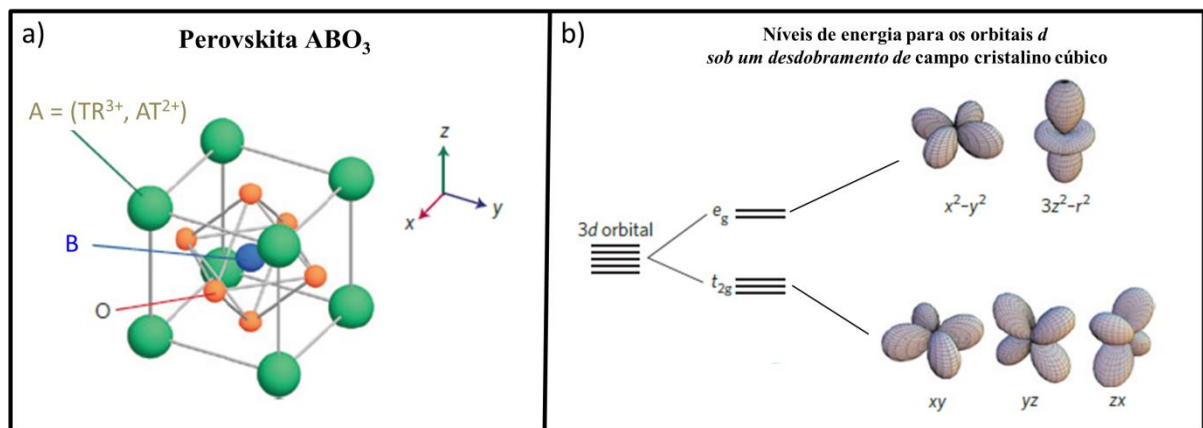
Ao considerar a abordagem (ii), esta permite descrever qualitativamente a maioria dos resultados no transporte de elétrons apenas para a fase metálica e próxima da transição. Sendo insuficiente para explicar por completo o comportamento TMI por não levar em consideração a interação de Coulomb entre elétrons, já que estes efeitos são mais pronunciados em sistemas de forte correlação elétron-elétron, isto é, os do tipo óxido complexo. Já a proposição (i) no qual a fase metálica é vista como um estado desordenado conclui-se estar de acordo com resultados experimentais que identificaram a contribuição das interações elétron-elétron para a resistência, que será menor mesmo quando a força efetiva da interação elétron-elétron,  $r_s$ , for grande. Todas essas considerações nos remetem a duas principais diferenças em como estamos habituados a lidar com os sistemas. Primeiro que estamos tratando de um óxido complexo ao invés de um óxido binário. Estes óxidos complexos apresentam enorme diferença dos binários devido a forte experimentação das correlações eletrônicas sujeitos a ocorrer. E segundo que a abordagem dessa tese é em relação a sistemas bidimensionais ao invés de sistemas tridimensionais.

### **3.2 Revisão da Literatura**

Os tópicos seguintes incluem não somente os conceitos teóricos, anteriormente abordados, como também o que vem sendo pesquisado de mais recente na vertente dessa tese.

### 3.2.1 Óxidos Complexos: $SrTiO_3$ e $LaAlO_3$

Os óxidos complexos apresentam na estrutura mais simples a configuração  $ABO_3$ , Figura 7a. O sítio A, geralmente composto por um metal alcalino ou terra rara, se localiza no vértice da célula unitária com doze coordenações, o sítio B geralmente metais de transição, situa-se no centro da célula como um octaedro hexacoordenado por ânions de oxigênio,  $O^{2-}$ , e O são os ligantes  $O^{2-}$ , localizados na face com coordenação seis. Esses óxidos apresentam propriedades eletrônicas e magnéticas incomuns, decorrentes das fortes interações de Coulomb (7) e das interações com os orbitais  $d$ . A ilustração dos orbitais  $d$  estão na Figura 7b. Nesse tipo de óxido, baseando-se na teoria de bandas, tem-se que a banda  $s$  se encontra deslocada alguns elétron-volts acima da energia de Fermi (diferente dos metais que a banda  $s$  se superpõe à banda  $d$ ). A banda  $2p$ , proveniente do oxigênio que liga dois metais de transição adjacentes, se encontra completamente preenchida e deslocada alguns elétron-volts para baixo da energia de Fermi. Dessa forma, as únicas bandas na região próxima a energia de Fermi são aquelas provenientes de orbitais do tipo  $d$ , associadas ao metal de transição e responsáveis pelas propriedades elétricas desses materiais (24).



**Figura 7** - Esquema de uma estrutura perovskita cubica  $ABO_3$  e orbitais  $d$ .

Fonte: Adaptado de Hwang et al. (2).

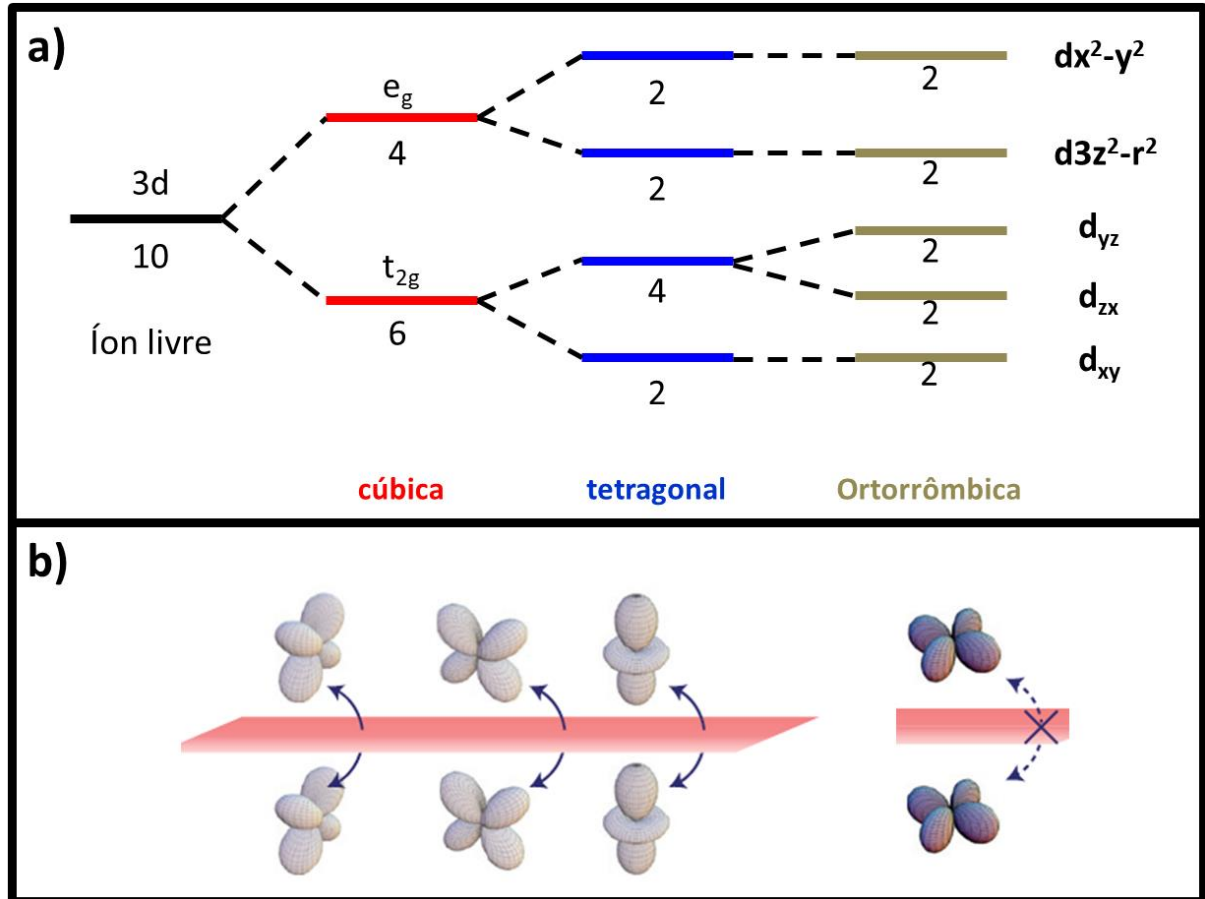
Na ilustração a) o sítio A é um metal terra rara (TR) ou alcalino terroso (AT), e B é um metal de transição ou semi-metal, em b) esquema dos desdobramentos de campo cristalino cúbico dos níveis de energia para os orbitais  $d$ .

Muitos desses óxidos através da teoria de bandas seriam classificados como semicondutores, até apresentam *band gap* na faixa deles, contudo na pratica são isolantes. Isso, pois devem ser levados em consideração os efeitos de correlação eletrônica, designado por isolante Mott (7,35). Nos sistemas de isolantes convencionais, por bandas de energia, os



elétrons são considerados como fracamente correlacionados, ao contrário dos isolantes Mott, onde existe forte correlação eletrônica (24).

Para discutir as características básicas dos óxidos complexos consideremos uma estrutura cristalina simples, Figura 7a. Neste caso o íon do metal de transição é rodeado por seis íons oxigênio atuando como ligantes, que produz uma anisotropia do campo cristalino atuando sobre íon do metal de transição, resultando na degenerescência e simetria cúbica. Os orbitais  $d$  que se encontram na região da energia de Fermi são do tipo  $3d$ , e podem apresentar degenerescência igual a 10, incluídos os dois possíveis valores de spin. Portanto existirá 5 tipos de orbitais, que no caso cúbico resultará em 3 orbitais do tipo  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{zx}$ ) e 2 orbitais do tipo  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{3z^2-r^2}$ ), Figura 7b. Como ilustrado na Figura 8a o desdobramento dos orbitais apresentam degenerescência distinta conforme o sistema cristalino. Em sistema com menor simetria (menos simétrico), como no caso de estruturas ortorrômbicas, todos os cinco orbitais se encontram resolvidos, isto é, apresentam energias diferentes (2,24). Agora, levando em consideração as características de interface, os orbitais apresentam sinal diferente para a função de onda dependendo da direção radial, e isso pode resultar no cancelamento das integrais de sobreposição com os orbitais  $p$  dos íons oxigênio entre os dois orbitais do íon do metal de transição vizinhos. Baseando-se na simetria cúbica, a Figura 8b ilustra quatro casos para a interface, dos quais três (lado esquerdo) sobrevivem a este cancelamento e levam a uma interação diferente de zero para o salto entre dois orbitais através da interface (plano  $xy$ ), o salto ocorre entre orbitais que utilizam a componente  $z$ . No caso que há o cancelamento (lado direito) é proibido ocorrer a interação orbital. Considerando efeitos de correlação sobre cada íon do metal das interações de Coulomb, o processo de troca ocorreria por uma transferência de elétron do orbital ocupado para a maior energia do orbital não ocupado e neste caso, para a interação entre orbitais  $xy$  com orbitais  $xy$ , essa regra não ocorre devido aos dois tipos de orbitais apresentarem estados ocupado (2).



**Figura 8** - Desdobramento e sobreposição orbital.

Fonte: a) adaptado de Barbeto et al. (24), b) obtido de Hwang et al. (2).

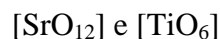
Em a) o desdobramento do campo cristalino para os orbitais 3d para diferentes simetrias do cristal, os números abaixo de cada nível representam a degenerescência, b) possibilidades de sobreposição dos orbitais  $d$  através da interface.

Baseado nas diversas interações orbitais dos óxidos complexos, estes podem apresentar uma grande diversidade estrutural e composicional, considerando a facilidade com que diferentes cátions metálicos podem substituir os sítios A e B ou serem inseridos nos interstícios da rede. Estruturalmente os óxidos podem ser alterados devido à variação no raio do cátion, ou eletronicamente através de alteração do sítio B, por substituição ou dopagem, no qual uma grande variedade de metais de transição com configurações distintas podem ser obtidas e formar solução sólida. Uma ferramenta que pode caracterizar os óxidos complexos é o fator de tolerância ( $f$ ) para as perovskitas (Eq. 11), definido como (36):

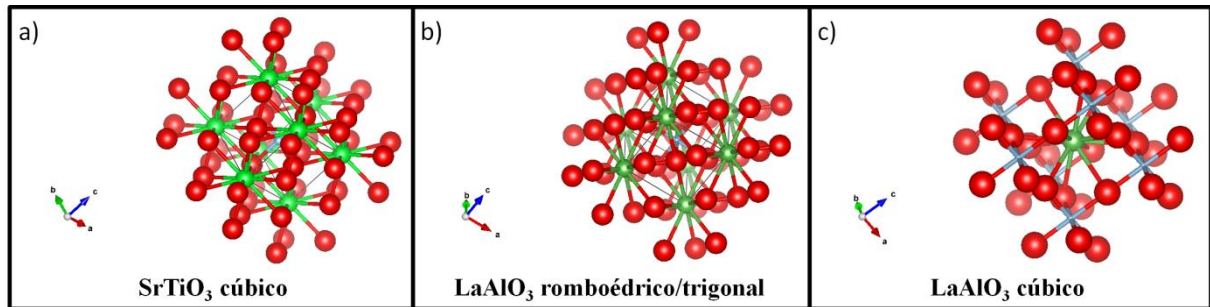
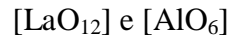
$$f = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde  $r$  representa o raio iônico de cada elemento A, B, e O da perovskita. Quando  $f$  é próximo a 1 representa uma estrutura de alta simetria, isto é, cúbica. Quando  $f$  diminui, ou equivalentemente o raio do cátion A, a estrutura se transforma primeiro para romboédrica e depois para ortorrômbica. Essa alteração estrutural ocorre à medida que o tamanho de  $r_A$  diminui e o ângulo da ligação B-O-B desvia-se de  $180^\circ$ . Essa distorção da ligação B-O-B resulta em uma diminuição da largura de banda de um elétron devido a queda de amplitude de transferência dos elétrons  $d$  entre os sítios B adjacentes associados com a mudança na hibridização  $3d-2p$  da ligação B-O. Como impacto deste tipo de distorção estrutural, esta a mudança na temperatura de transição metal-isolante (TMI), como explicado no tópico anterior. No melhor exemplo conhecido deste fenômeno esta a ocorrência de alta- $T_C$  de supercondutividade das camadas de cupratos ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ), provocado pela dopagem por Sr e induzindo buracos na estrutura, alterando o estado de carga neutra (Cu-O) para  $\text{Cu}^{(2+x)}+(\text{Cu-O})^{x+}$  (37). Outro caso relacionado a esse tipo de transição ocorre para o  $\text{SrTiO}_3$  cúbico de banda isolante que ao ser dopado no sítio A com íons  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Nb}^{5+}$  ocorre uma transição para um semicondutor do tipo-n (38). Há enorme relação estrutura e propriedades que estes óxidos complexos apresentam. Neste sentido, este trabalho estuda os óxidos  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{LaAlO}_3$ , e assim convém explorar as principais propriedades físico-químicas desses dois óxidos a seguir.

Estruturalmente tanto o  $\text{SrTiO}_3$  como o  $\text{LaAlO}_3$  podem apresentar a mesma estrutura cristalina cúbica, Figura 9, com parâmetros de rede próximos de 3,905 Å e 3,811 Å, respectivamente. Para o  $\text{SrTiO}_3$  cúbico, Figura 9a, apresenta comprimentos de ligação para Ti-O de aproximadamente 1,95 Å e para o Sr-O de 2,76 Å. Observa-se que o estrôncio ocupa os vértices da célula unitária cubica e é ligado a doze íons de oxigênio, enquanto que o titânio ocupa o centro da célula unitária e é ligado a seis íons de oxigênio. Estas coordenações são ilustradas na forma de clusters, isto é, aglomerados de átomos em uma determinada configuração:



Para o  $\text{LaAlO}_3$  na estrutura romboédrica, Figura 9b, o lantânio também ocupa os vértices da célula unitária e esta ligado a doze íons de oxigênio, enquanto que o alumínio ocupa o centro da célula unitária e ligado a seis íons de oxigênio. Para a estrutura cúbica, Figura 9c, a posição dos íons na célula unitária é invertida, o lantânio ocupa o centro da célula e o alumínio ocupa os vértices, com o mesmo número de coordenação. E a representação como clusters será:



**Figura 9** - Representação esquemática em raios iônicos das estruturas  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{LaAlO}_3$ .

Fonte: Produzido a partir do programa Vesta (39).

Figura montada a partir dados obtidos da base de dados ICSD para o  $\text{SrTiO}_3$  cúbico (CIF n° 23076) a),  $\text{LaAlO}_3$  romboédrico (CIF n° 28629) b), e  $\text{LaAlO}_3$  cúbico (CIF n° 92561) c), no qual as cores dos sítios são verde para A, azul para B, e vermelho para O.

Algumas propriedades de ambos os materiais são descritas na Tabela 2. Estruturalmente, o  $\text{SrTiO}_3$  (STO) apresenta *band gap* semicondutor de 3,4 eV (40), grupo espacial Pm-3m, no qual os íons  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$  formam a rede cúbica com os íons  $\text{Ti}^{4+}$  ocupando os espaços octaédricos criados pelos oxigênios (41). Um aspecto interessante observado para o  $\text{SrTiO}_3$  é que apresenta uma célula unitária cubica ideal com um fator de tolerância igual à um, que nos permite estimar uma estrutura de alta simetria (42). Com relação às propriedades elétricas o STO é um isolante (43), de característica intrinsecamente paraelétrica, tornando-se ferroelétrico a baixas temperaturas com temperatura de Curie  $T_C = 35,5$  K. Apresentando propriedades de permissividade dielétrica quando dopado com íons Ca e Bi (44). Das propriedades magnéticas o  $\text{SrTiO}_3$  se apresenta fracamente ferromagnético (45). Por sua vez, o  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) apresenta *band gap* de 5,6 eV (46), estrutura cristalina romboédrica, Figura 9b, com grupo espacial R-3c estável a 300 K, tornando-se cubica, Figura 9c, com grupo espacial Pm-3m a temperaturas acima de 800 K (47). É um material de alta estabilidade térmica (48), ferroelétrico, com alta constante dielétrica de 24 para o bulk e 16 em filmes finos amorfos sobre o Si, e de baixa perda dielétrica (49). Tanto o STO como o LAO, através da teoria de bandas, seriam classificados como semicondutores, contudo são isolantes ao levar em consideração os efeitos de correlação eletrônica (7,35).

**Tabela 2** - Propriedades físico-químicas do SrTiO<sub>3</sub> e LaAlO<sub>3</sub>.

Características	SrTiO <sub>3</sub>	LaAlO <sub>3</sub>
Band gap (eV)	3,4	5,6
Afinidade eletrônica $\chi$ (eV)	3,9	1,3
Estrutura cristalina	Cúbica	Cúbica
Grupo espacial	Pm-3m	Pm-3m
Parâmetros a (Å)	3,905	3,811
Constante dielétrica	300 (bulk, 300 K) 24000 (bulk, 4,2 K)	24 (bulk)
Propriedades	Ferroelétrico	Ferroelétrico

Fontes: (50–54).

O estado naturalmente isolante desses materiais é alterado, e há a formação de um gás de elétrons bidimensional na interface entre eles. Para esse fim, faz-se necessário obtê-los como uma heteroestrutura de STO/LAO, sob processamentos específicos tais como (9,55–58):

- ✓ Utilizar de substratos monocristalino de STO;
- ✓ A terminação de superfície do monocristal seja Ti-O.
- ✓ Obter o LAO como filmes ultrafinos crescidos epitaxialmente sobre o STO;
- ✓ Crescer o filme em limite mínimo de 4 monocamadas;

Seguindo esse processamento, a interface entre STO/LAO gerará um poço quântico que permitirá apresentar um gás de elétrons bidimensional de alta mobilidade de carga da ordem superior a  $10^6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (59,60). A terminação Ti-O necessária para geração desse gás advém do fato dos íons Sr terem alta energia das bandas 5s blindados pelas bandas 4d (61), enquanto que os íons Ti apresenta bandas 3d com estados  $t_{2g}$  e  $e_g$  em energias mais baixas próximas a região da energia de Fermi, responsável pela banda de condução no SrTiO<sub>3</sub> e transferência de elétrons na interface (62). O limite mínimo de 4 células unitárias do LAO sobre o STO necessários, vem do fato que as células unitárias do LAO acarretam uma divergência de potencial onde o máximo da banda de valência do LAO supera o mínimo da banda de condução do STO e permite que os elétrons movam-se da superfície do LAO para o STO (63). Desde o descobrimento por Hwang e Ohtomo (55) do gás confinado nessa

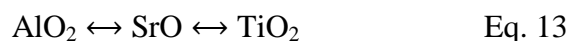
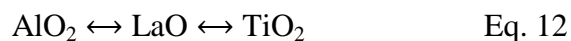
heteroestrutura, numerosos trabalhos têm explorado a origem desse gás entre as perovskitas de bandas isolantes (62,64,65). Sendo o 2DEG caracterizado como um poço quântico, a origem química dos elétrons e o estado confinante deles ainda são controversos (14–16). Estudos apontam algumas explicações para essa questão, como será mostrado nos próximos tópicos.

### 3.2.2 *Catástrofe Polar*

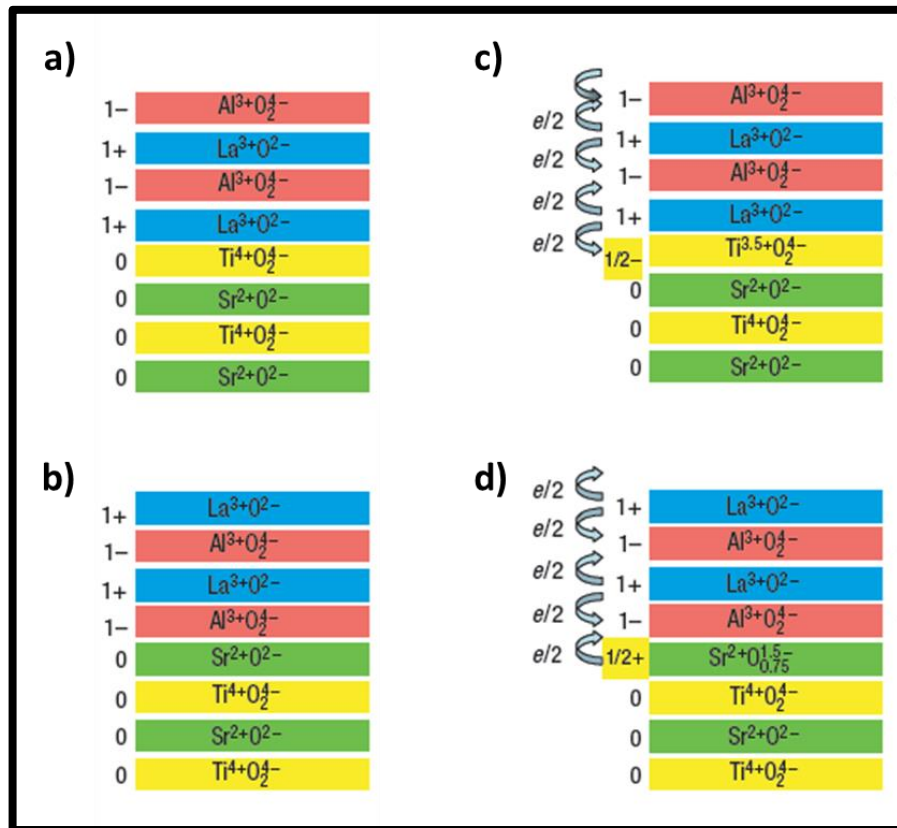
O argumento da catástrofe polar sobre a origem do estado doador para o gás de elétrons foi um dos primeiros a serem levantados e advém do crescimento controlado das camadas atômicas. Haveria na interface uma condição de contorno eletrostático dominado pela estrutura atômica e eletrônica. Considera-se que a interface seja dominada por dipolos resultantes de deslocamento das bandas e polarização das ligações (14,66).

Para isso o plano (001) da estrutura perovskita  $ABO_3$  é dividido dentro de camadas alternadas dos planos AO e  $BO_2$ . Considerando o oxigênio com uma valência formal de  $O^{2-}$ , os cátions A e B podem apresentar valores de  $A^{4+}B^{2+}$ ,  $A^{3+}B^{3+}$ ,  $A^{2+}B^{4+}$  ou  $A^{1+}B^{5+}$ , de tal forma que a estequiometria  $ABO_3$  permaneça neutra. As estruturas são divididas como polares ou não polares. Exemplo não polar são as estruturas formadas pelos elementos dos grupos 2 e 4 da tabela periódica, como o  $SrTiO_3$ , no qual contem os planos AO ( $Sr^{2+}O^{2-}$ )<sup>0</sup> e  $BO_2$  ( $Ti^{4+}O_2^{2-}$ )<sup>0</sup>. E para polar os compostos com estrutura dos grupos 3 e 13, o  $LaAlO_3$ , composto por um plano +1 do AO ( $La^{3+}O^{2-}$ )<sup>+1</sup> e -1 do  $BO_2$  ( $Al^{3+}O_2^{2-}$ )<sup>-1</sup> (14).

A explicação através da catástrofe polar ao considerar duas famílias de perovskitas com cargas diferentes no plano (001) resultam em uma descontinuidade polar na interface. No caso da junção LAO e STO, surgem duas possíveis configurações composicionais na interface (Eqs. 12 e 13):



As Figuras 10a,b representam essas duas possibilidades. Ilustrando como uma abrupta interface crescida atômica entre camadas não polares e polares levando a uma catástrofe polar.



**Figura 10** – Ilustração esquemática da catástrofe polar na interface SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>.

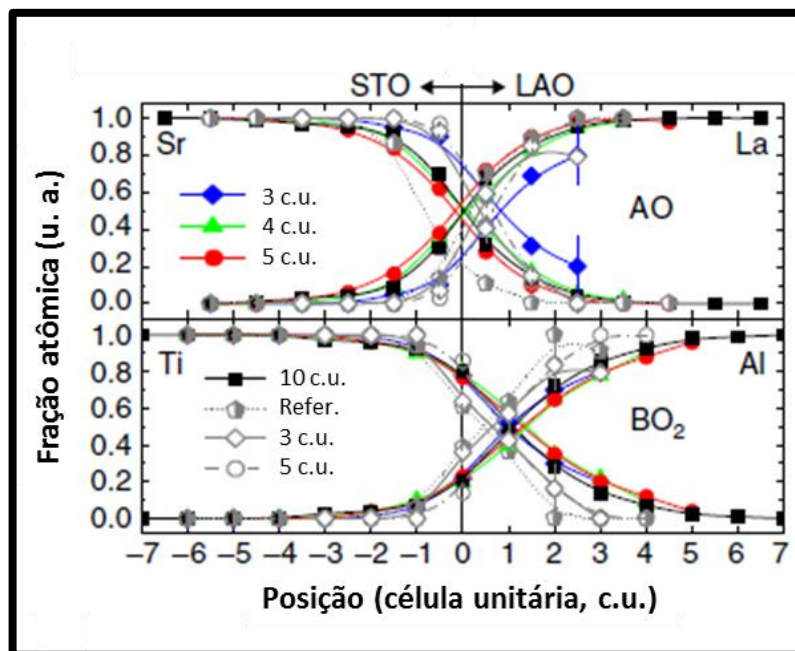
Fonte: Adaptado de Nakagawa et al. (14).

Neste caso há o crescimento de camadas de LaAlO<sub>3</sub> atômicamente organizadas sobre uma interface (001) de SrTiO<sub>3</sub> igualmente organizada. A interface é constituída pelos planos apolares de SrTiO<sub>3</sub> e polares de LaAlO<sub>3</sub>. Em a,c) ilustra respectivamente a interface não reconstruída e reconstruída para o tipo n, e em b,d) para o tipo p.

Ao contrario dos semicondutores convencionais, no qual cada íon possui uma valência fixa, para os óxidos complexos, ao considerar a catástrofe polar, esta não será a única opção para o rearranjo de cargas. Podem ocorrer compensações de cargas através de valências mistas, e os elétrons podem ser redistribuídos com menor custo de energia do que a redistribuição dos íons na rede cristalina (14). No caso exposto na Figura 10c, Eq. 12, há uma interface do tipo n, construída a partir de uma interface de átomos neutros, e em seguida, permite a ionização, resultando na transferência líquida de metade de um elétron por célula unitária bidimensional do LaAlO<sub>3</sub> para o SrTiO<sub>3</sub>. Este processo deixa a estrutura global neutra, com o íon Ti na interface tornando-se Ti<sup>3.5+</sup>, com o elétron extra na interface AlO<sub>2</sub>/LaO/TiO<sub>2</sub>. A Figura 9d, Eq. 13, mostra a construção para a interface AlO<sub>2</sub>/SrO/TiO<sub>2</sub> no qual a camada SrO deve agora adquirir metade de um buraco extra por célula unitária para manter a neutralidade da carga, ou seja, formalmente, deve ser do tipo-p (14). Por esses argumentos se explicaria a origem dos elétrons confinados na interface STO/LAO.

### 3.2.3 Intermistura Catiônica

Outros autores (37,59,67), defendem que a possível origem do 2DEG para a estrutura STO/LAO não está baseado em uma estequiometria perfeita na interface, mas sim em uma intermistura composicional. Nesse modelo, há um deslocamento da banda de valência e ausência de flexão de bandas (67). A Figura 11 mostra um estudo realizado por Lee et al. (2016) (68), sobre a interdifusão catiônica existente na região de interface entre STO/LAO.



**Figura 11** - Análise quantitativa em escala atômica de intermistura ocorrida na interface.

Fonte: Adaptado de Lee et al. (68).

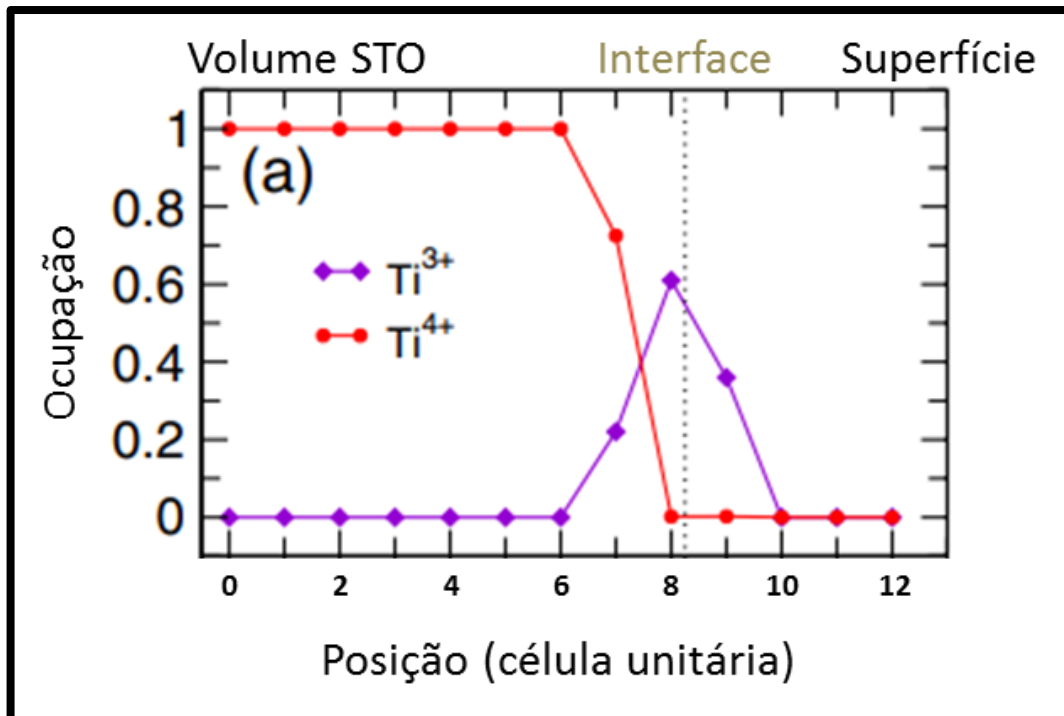
Interface entre STO/LAO, ilustrando a distribuição dos cátions nos planos AO e BO<sub>2</sub>.

A imagem ilustra o perfil de uma média de cinco análises químicas dos íons, baseadas em um mapeamento feito por microscopia eletrônica de transmissão da seção transversal da heteroestrutura. O zero no eixo x da imagem representaria a interface, e os resultados estatísticos sugerem as concentrações dos planos AO- (La e Sr) e BO<sub>2</sub>- (Al e Ti). A difusão da distribuição dos cátions na interface sugere, portanto, a interdifusão.

Considera-se que a mistura catiônica na interface resulte em distorções por dilatação e a formação de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> metálico. Também na intermistura é estimada a existência da alteração do estado de oxidação do titânio. Existindo em uma razão entre Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> através da interface (Figura 12), no qual a dilatação da rede seria explicada quantitativamente usando a



alteração dos raios iônicos (69). Portanto, nessa consideração chamada de intermistura ou interdifusão não se considera uma interface abrupta entre os planos AO e BO<sub>2</sub>, mas sim uma mistura dos íons e uma razão entre os estados de oxidação do Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>. Na qual se observa distorções tetragonal que explica a mobilidade dos elétrons 3d e formação do gás de elétron bidimensional.



**Figura 12** - Relação da concentração de Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> na interface SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>.

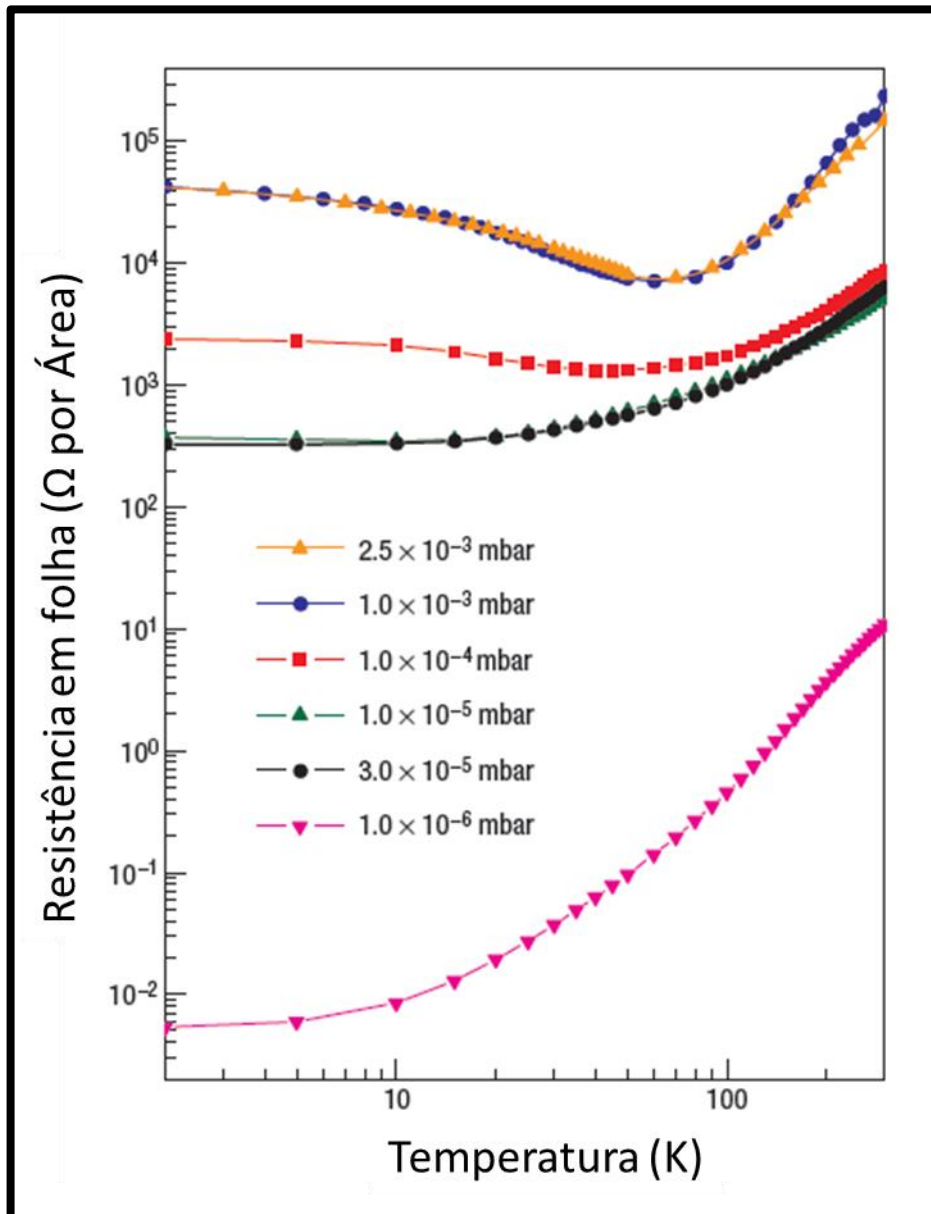
Fonte: Adaptado de Willmott et al. (69).

A imagem ilustra desde o volume do substrato de STO até o filme de LAO, a linha pontilhada corresponde à região de interface.

### 3.2.4 Vacâncias De Oxigênio

Outros estudos apontam que a introdução de vacâncias de oxigênio como doadores de elétrons dão origem à condução na interface dos óxidos quando há deposição a baixa pressão de oxigênio (28,70,71). As vacâncias seriam formadas no volume do substrato de STO como resultado da alta energia de bombardeamento das partículas durante o processo de deposição por *pulsed laser deposition* (PLD) usado no crescimento dos filmes de LAO, resultando em altos valores de mobilidade e condutividade elétrica. A Figura 13 ilustra a resistência em função da temperatura para diversos filmes de LAO obtidos com variação na pressão parcial

de  $O_{2(g)}$  de deposição (28). É evidente a presença de uma interface condutiva, em que se torna claro a dependência da resistência com as condições de deposição.



**Figura 13** - Dependência da temperatura com a resistência em folha em STO/LAO.

Fonte: Adaptado de Brinkman et al. (28).

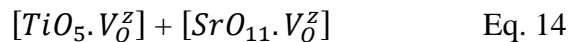
Na imagem há a interface para os filmes de LAO crescidos sob STO a varias pressão parcial de oxigênio.

Mas, se fossem as vacâncias de oxigênio ou a intermistura catiônica as responsáveis pelo 2DEG, realizando-se o inverso e depositando filmes finos de  $SrTiO_3$  sobre substrato monocristalino de  $LaAlO_3$ , controlando-se a mesma interface em  $(LaO)-(TiO_2)$ , e conseqüentemente também havendo vacâncias de oxigênio e intermistura catiônica, o 2DEG

também deveria também ocorrer, no entanto, isso não ocorre e verifica-se comportamento isolante para este caso (16).

### 3.2.5 Alguns tipos de defeitos e sua relação com a interface STO/LAO

Como observado nos tópicos anteriores muitos trabalhos têm relacionado o comportamento do gás de elétrons bidimensional como função das vacâncias de oxigênio presentes no material. Portanto, faz-se necessário melhor compreensão não somente sobre as vacâncias de oxigênio, mas dos tipos de defeitos em geral. Estes defeitos são na realidade a ausência de ora ânions de oxigênio ora cátions de metais em relação a uma rede cristalina perfeita e completa. Longo et al. (72) mostrou que estados de desordem estrutural no  $\text{SrTiO}_3$  levam a formação de clusters complexos do tipo (Eq. 14):

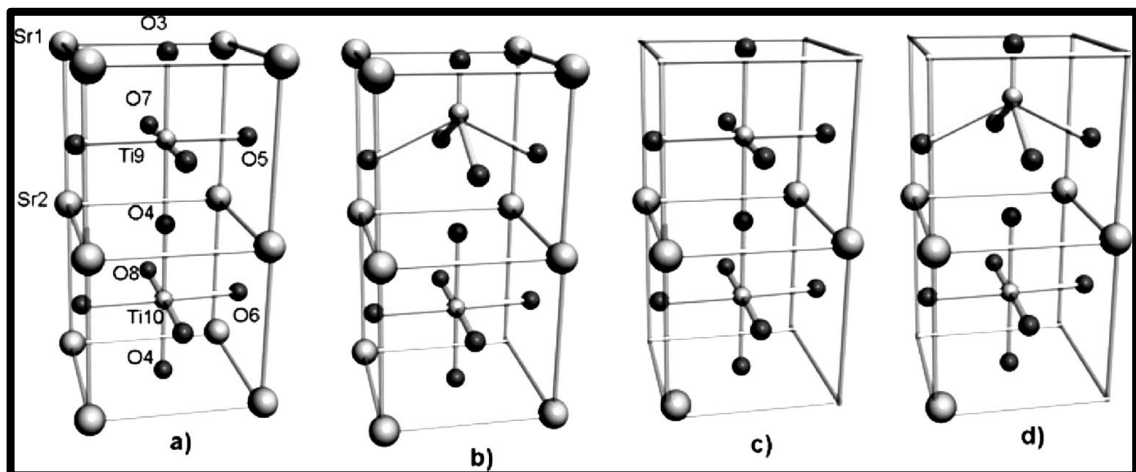


Na notação de Kroger-Vink (73) o índice em destaque corresponde ao elemento principal à rede cristalina, no caso as vacâncias são indicadas por V. O subscrito, ao lado de V, refere-se ao sítio da rede cristalina original, de uma rede perfeita, o sobrescrito representa a carga relativa do defeito, no qual  $z = \mathbf{x}, \cdot, \cdot\cdot, \cdot\cdot\cdot$ , x é um estado complexo no qual há o par de elétrons emparelhados,  $\uparrow\downarrow$ , e neutro em relação à rede, o símbolo de um ponto,  $\cdot$ , o estado complexo de carga monoionizada o qual há apenas um elétron  $\uparrow$  desemparelhado e uma carga positiva, e o símbolo de dois pontos,  $\cdot\cdot$ , o estado complexo no qual não há carga é duplamente positiva em relação à rede. E o símbolo apóstrofo,  $\cdot'$ , indica uma carga negativa, um elétron. Os defeitos podem ser classificados como defeitos pontuais do tipo doador ou aceitador, separados como intrínseco ou extrínseco (74).

- O tipo doador intrínseco, por exemplo, são as vacâncias de oxigênio,  $V_O^z$ .
- O tipo doador extrínseco, por exemplo, são o lantânio incorporado ao sítio de Sr em um sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_x$ , representado por  $\text{La}_{\text{Sr}}^{\cdot}$ , ou nióbio sobre o sítio do titânio em um sistema  $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_x$ , como  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\cdot}$ .
- Os tipos aceptadores intrínsecos são vacâncias catiônicas como  $V_{\text{Sr}}''$  ou  $V_{\text{Ti}}''''$ .

- E o tipo aceitador extrínseco são dopagens, por exemplo, ferro dopado em sítios de titânio,  $Fe'_{Ti}$ .

Como foi descrito nos tópicos anteriores o  $SrTiO_3$  de estrutura perovskita cubica, grupo espacial  $Pm3m$  e simetria  $Oh$ , apresenta os íons de Ti e Sr circunvizinhos com íons de oxigênio como mostrado na Figura 14. Para uma célula unitária em completo compartilhamento entre os íons de oxigênio e metais, temos um modelo periódico de cristalinidade ordenada (ST-o), neste caso os clusters podem ser designados como  $[TiO_6]_o-$   $[TiO_6]_o$ . No entanto, isso seria possível apenas em um estado de sistema estrutural perfeito, em nosso caso há a ocorrência de defeitos, como vacâncias de oxigênio ou de metais que podem mudar as configurações da rede do  $SrTiO_3$  como mostrado nas Figura 14b-d. O sistema pode passar agora de um modelo cristalino ordenado (ST-o) para um modelo onde há um deslocamento do formador (f) de rede Ti (ST-f – Figura 14b), ou um deslocamento do modificador (m) de rede Sr (ST-m – Figura 14c), ou simultaneamente um deslocamento tanto do formador como do modificador de rede Ti/Sr (ST-fm – Figura 14d) (72).



**Figura 14** - Modelos estruturais em  $SrTiO_3$  ordenado e desordenados.

Fonte: Longo et al. (72).

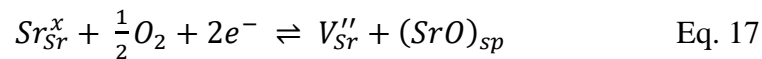
Em a) o Modelo ordenado de ST-o simétrico; b) modelo assimétrico de deslocamento do formador de rede, ST-f; c) modelo assimétrico de deslocamento do modificador de rede, ST-m; d) modelo assimétrico de deslocamento do formador e modificador de rede, ST-fm.

Em relação aos defeitos do tipo de formador e modificador de rede, Gunkel et al. (74) tem relatado sobre a origem da transferência de carga para a geração do 2DEG na interface STO/LAO, eles têm assumido a modificação das condições de neutralidade de carga próximas

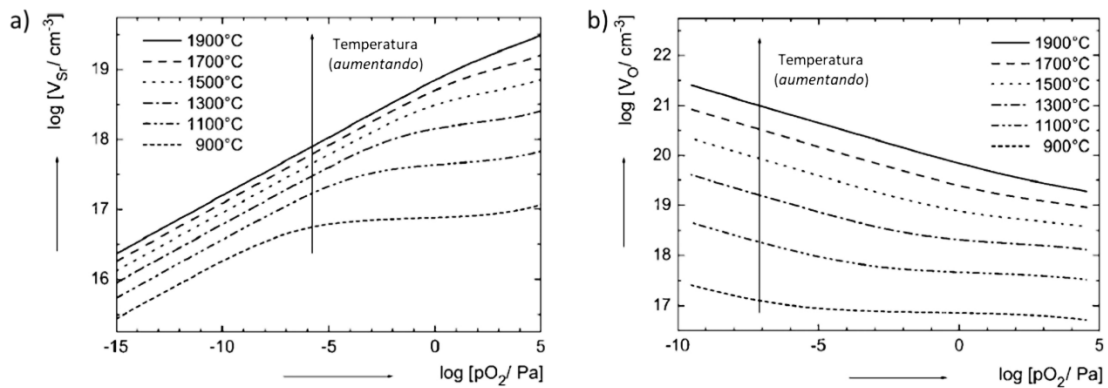
à interface. Supõem a existência de carga líquida global negativa, associada com a densidade de carga  $-\rho_p$ , no qual o balanço de carga do sistema seria dado pela Eq. 16:

$$p + 2[V_o^{\cdot\cdot}] - n - 2[V_{Sr}^{\prime\prime}] - 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}] = -\rho_p \quad \text{Eq. 16.}$$

Os colchetes indicam a concentração das espécies do defeito e  $n, p$  a concentração de elétrons e buracos, respectivamente. Indicando que o processo decisivo de dopagem na interface ocorre tanto por compensação eletrônica como por iônica, em particular por vacâncias de estrôncio,  $V_{Sr}^{\prime\prime}$ . Reinle-Schmitt et al. (75) também têm atribuído o retardamento da perda de condutividade interfacial no sistema STO/LAO pela redução do conteúdo de estrôncio na interface através da formação de vacâncias e fase secundária (Eq. 17), como segue:



onde  $SrO_{sp}$  é a fase secundária formada por óxido de estrôncio. No entanto, ao relatar sobre as vacâncias catiônicas de estrôncio como papel fundamental à existência do 2DEG nesse sistema, ambos os autores se baseiam em estudos termodinâmicos desse tipo de vacância (76,77). Nesses estudos as quantidades de fase secundária bem como os defeitos relacionados ao estrôncio aumentam com a temperatura e com a pressão de oxidação (76), Figura 15a. A divergência no contexto dessa explicação para a origem do comportamento metálico ocorre exatamente nesse ponto. O crescimento dos filmes de LAO para obtenção do 2DEG ocorre em extrema baixa pressão de oxigênio e alta temperatura (28,71), o que favorece os defeitos de oxigênio (Figura 15b) e não os de estrôncio para essa etapa. A etapa de oxigenação é realizada em temperatura reduzida à de deposição da camada de LAO. O que se verifica é que na etapa de oxigenação, ocorre a relaxação da rede relacionada principalmente à formação dos defeitos da parte superior da heteroestrutura, isto é, ao filme de aluminato de lantânio e não mais em específico a interdifusão de estrôncio da região de interface.

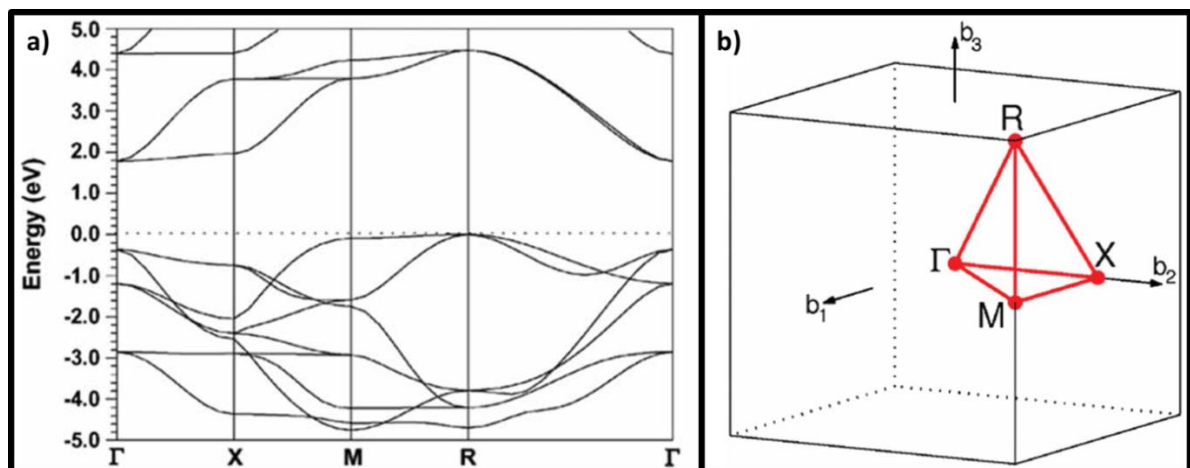


**Figura 15** - Concentração de vacâncias em função da temperatura.

Fonte: Adaptado de Meyer et al. (76).

A ilustração representa a concentração de vacâncias em função da temperatura e da pressão de oxigênio, para as vacâncias de estrôncio a) e de oxigênio b).

Ao observar a estrutura de bandas sobre a densidade eletrônica do estrôncio também não é possível considera-lo como um estado doador ao 2DEG. O diagrama de estrutura de banda calculado para a perovskita  $\text{SrTiO}_3$  (Figura 16a) ilustra a distribuição dos níveis de energia ao longo de um caminho específico através dos diferentes pontos- $k$  da primeira zona de Brillouin (Figura 16b). Esse diagrama oferece informações sobre a banda eletrônica do semicondutor  $\text{SrTiO}_3$ , no qual é mostrado ao longo do caminho  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow R \rightarrow \Gamma$ . O qual pode ser claramente observado que o semicondutor terá um *band gap* indireto em relação a R e  $\Gamma$ , isto é, o máximo da banda de valência é localizado na zona de simetria R e o mínimo da banda de condução localizado no centro da primeira zona de Brillouin,  $\Gamma$  (gama).

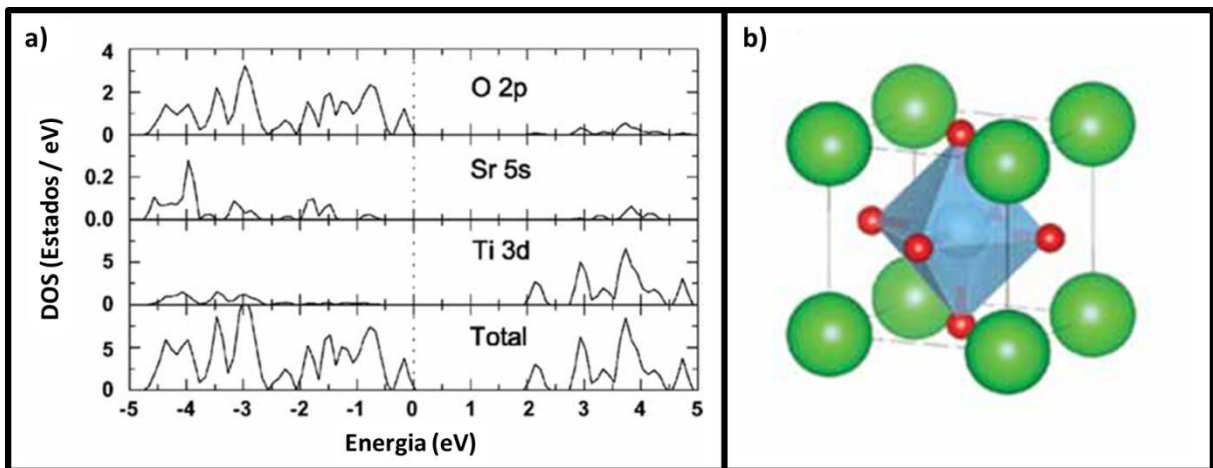


**Figura 16** - Estrutura de bandas e zona de Brillouin do  $\text{SrTiO}_3$  cúbico.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (78).

Em a) ilustrando as bandas ao longo do caminho  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow R \rightarrow \Gamma$ , e em b) a rede cúbica do STO ao longo de diferentes pontos- $k$  ilustrados em vermelho.

Maiores detalhes da estrutura eletrônica podem ser obtidos através do diagrama de densidade de estados (DOS, *density of states*), ilustrado na Figura 17a. Nesse diagrama é indicado o número de estados por intervalo de energia como uma função da energia. De  $-5$  eV abaixo da banda de valência para  $5$  eV acima. É observado na imagem que a parte superior da banda de valência do  $\text{SrTiO}_3$  é principalmente composta por orbitais  $2p$  do oxigênio e a banda de condução é principalmente composta por orbitais  $3d$  do titânio. O estado do Sr ( $5s$ ) é encontrado nessa faixa de energia e bastante disperso, o que implica que estes níveis são fracamente hibridizados com níveis do oxigênio (79). Na Figura 17b é indicado novamente a estrutura cúbica do  $\text{SrTiO}_3$ , para melhor observação e comparação da estrutura do material com sua densidade de estado.



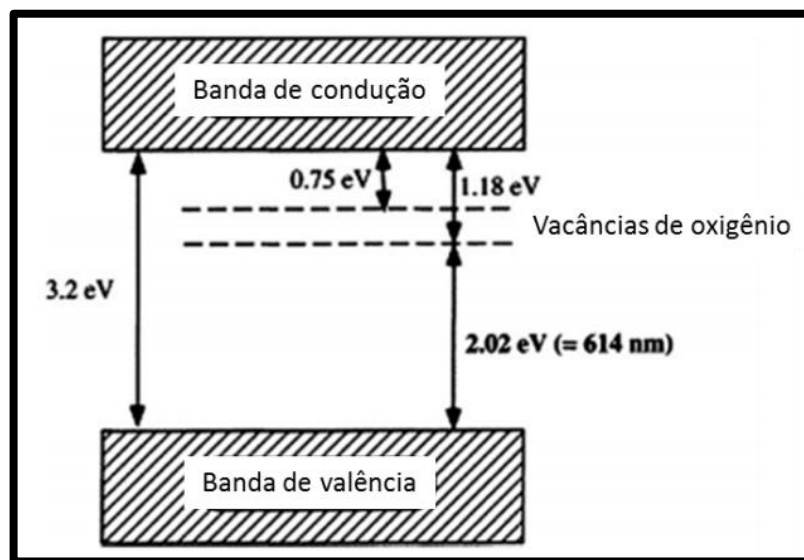
**Figura 17** - PDOS e estrutura cúbica do  $\text{SrTiO}_3$ .

Fonte: Adaptado de Liu et al. (78).

Em a) ilustrando densidade de estados parcial e em b) a estrutura cúbica do  $\text{SrTiO}_3$  com os átomos de Sr ilustrados em bolas verdes e os clusters de  $\text{TiO}_6$  em octaedros azuis.

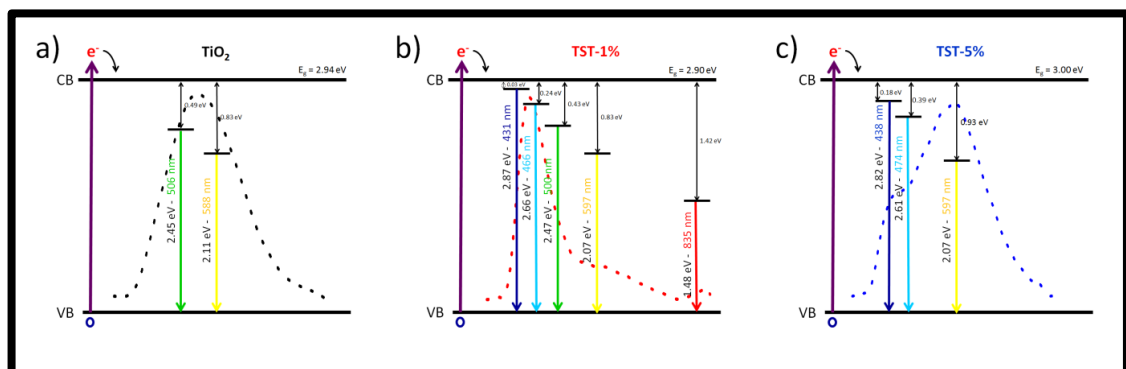
Portanto, se o estrôncio dificilmente tem participação efetiva para a existência do 2DEG, os defeitos relacionados ao oxigênio e estados de ordem-desordem dos clusters de Ti podem os ter. Os diferentes tipos de defeitos relacionados ao oxigênio, isto é, as vacâncias de oxigênio, ocupam diferentes posições de nível de energia na estrutura de bandas. Pan et al. (2013) (80) ao estudarem as vacâncias de oxigênio no  $\text{TiO}_2$  relataram que os níveis de energia originados das vacâncias de oxigênio estão localizados a  $0,75$ - $1,18$  eV abaixo da banda de condução, Figura 18. Estes resultados indicam mudança no nível de Fermi através do tipo de formação de vacâncias de oxigênio. Amoresi et al. (81) ao avaliarem a influência da ordem-desordem sobre interfaces de  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  observaram que, para materiais policristalinos, a concentração de uma das fases pode determinar o tipo de desordem e consequente

predominância de vacâncias monoionizadas ou duplamente ionizadas nos materiais ( $V_o, V_o''$ ), como mostrado na Figura 19. O esquema mostrado denota o fato da diferença energética de vacâncias monoionizadas, com energia de até 0,45 eV, para a existência de vacâncias duplamente ionizadas com valores acima deste. Isso foi alcançado em relação à tensão exercida pela concentração de fase secundária em relação à fase matriz. No mesmo sentido o sistema STO/LAO pode ser influenciado por diferentes tipos de defeito bem como ao ambiente estrutural formado, isto é, aos clusters ordenados e desordenados que contribuem ou não ao estado doador de elétrons para a interface.



**Figura 18** - Modelo de estrutura de bandas para o  $\text{TiO}_2$  anatase com vacâncias de oxigênio.

Fonte: Adaptado de Pan et al. (80).



**Figura 19** - Esquema de decaimento de energia da fotoluminescência para interface STO/ $\text{TiO}_2$ .

Fonte: Amoresi et al. (81).

O esquema representa as amostras a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2$ -1% $\text{m/mSrTiO}_3$  (TST-1%), e c)  $\text{TiO}_2$ -5% $\text{m/mSrTiO}_3$  (TST-5%).



## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Nos tópicos seguintes serão detalhados os materiais, equipamentos e metodologia adotados nas etapas de desenvolvimento dessa tese.

### 4.1 Reagentes

Nas duas tabelas a seguir estão escrito os reagentes e materiais que foram essenciais para o desenvolvimento da obtenção dos materiais e confirmação da presença do gás na interface.

**Tabela 3** - Reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Laboratório
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99,9%, Aldrich	Liec/Unesp
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99,7%, J. T. Baker	Liec/Unesp
Substrato monocristalino de SrTiO <sub>3</sub> (100), Alfa Aesar	Liec/Ufscar
Esferas de zircônia (5 mm de diâmetro)	Liec/Unesp
Isopropanol	Liec/Unesp
Acetona	Liec/Unesp
álcool etílico	Liec/Unesp
PVA	Liec/Unesp
ácido fluorídrico / fluoreto de amônia (BHF), Aldrich	Liec/Unesp
Ouro (metálico, em fios para medidas elétricas e deposição de eletrodos)	NanOLaB*
Titânio (metálico, para deposição de eletrodos)	NanOLaB
Fotoresiste Shipley S1805	NanOLaB
Revelador MF 319	NanOLaB

\* NanOLaB – Laboratório de Transporte Eletrônico em Nanoestruturas “<http://www.nano lab.ufscar.br>”

**Tabela 4** - Materiais utilizados no trabalho.

<b>Material Permanente</b>	<b>Laboratório</b>
Pulsed laser deposition, PLD	Liec/Ufscar
Microscópio FIB	Liec/Unesp
Evaporadora Edwards AUTO 306	NanOLaB
Forno tipo mufla	Liec/Unesp
Forno tubular	Liec/Unesp
Gás N <sub>2</sub>	Liec/Unesp
Prensa uniaxial	Liec/Unesp
Pinças	Liec/Ufscar
Prensa isostática	Liec/Unesp
máscara de sombra	NanOLaB
Spinner	NanOLaB

## 4.2 Metodologia

Nos tópicos referentes à metodologia são descritos o processamento adotado para obtenção dos materiais.

### 4.2.1 Obtenção dos pós de $LaAlO_3$

Os pós foram obtidos por mistura de óxido, utilizou-se óxido de lântanio,  $La_2O_3$ , e óxido de alumínio,  $Al_2O_3$ , misturando-os estequiometricamente na relação de 1:1. Em seguida, a mistura contendo os precursores foi levada ao moinho de bolas, em meio de álcool etílico contendo esferas de zircônia de 5 mm de diâmetro, pelo tempo de 12 horas com velocidade de rotação igual a 370 rpm/min. Em seguida, o pó foi seco a temperatura ambiente e calcinado a temperatura de 1200°C durante 12h, em atmosfera de ar estático. Após resfriado a temperatura ambiente, o produto foi levado novamente ao moinho de bola por mais 12 horas nas mesmas condições supracitadas.

#### 4.2.2 Preparo do Alvo

O alvo foi preparado a partir dos pós de  $\text{LaAlO}_3$  obtidos por mistura de óxidos. Para isso preparou-se uma barbotina dos pós contendo 5% de solução de PVA (5% m/m). Em seguida, fez-se a conformação por meio de prensagem uniaxial, utilizando um molde de 1 polegada, submetido a uma pressão de 1 tonelada durante 1 min. Com a pastilha obtida, esta foi prensada isostaticamente a 200 Mpa durante 1 min. O tratamento térmico finalizou o preparo do alvo, realizando-se as seguintes etapas de tratamento: 250°C/2h (rampa de aquecimento de 5°C/min) para a remoção da matéria orgânica, 450°C/4h (3°C/min) para completa remoção do PVA adicionado, e à temperatura de 1600°C/4h (5°C/min) para sinterização.

#### 4.2.3 Decapagem dos substratos de $\text{SrTiO}_3$

Realizaram-se dois procedimentos para avaliar a remoção das camadas atômicas de SrO e consequente terminação de Ti-O para a superfície do substrato monocristalino de  $\text{SrTiO}_3$ . Nomeamos essa remoção como “decapagem” e como ‘Processo #1’ e ‘Processo #2’ os procedimentos que foram testados para isso. O primeiro foi um procedimento mais brando em relação a tempo de ataque ao substrato e o segundo consideramos um procedimento mais agressivo. Ambos são descritos a seguir.

Processo #1, baseado no trabalho de Kawasaki et al. (82).

O substrato monocristalino de  $\text{SrTiO}_3$  (100) foi atacado por uma solução tamponada em pH 4,5 da mistura de ácido fluorídrico / fluoreto de amônio (BHF). A descrição da metodologia usada nesse processo foi:

1#1. O substrato é lavado com acetona e então colocado em um béquer com água e levado ao banho ultrassônico por 4min/40°C;

2#1. Em seguida é colocado em béquer de plástico contendo a solução tamponada de BHF, e é deixado por 20 segundos;

3#1. Retirado da solução anterior é enxaguado em abundância com água deionizada;

4#1. Então é enxaguado com isopropanol, e seco em fluxo de  $\text{N}_{2(g)}$ ;

5#1. Em seguida é levado a tratamento térmico a 950°C/15 min rampa de 5°C/min.

6#1. Após resfriado é então levado para câmara do PLD para deposição.

Processo #2, baseado no trabalho de Koster et al. (83).

O segundo processo consiste na seguinte sequência:

1#2. O substrato é colocado em um béquer com acetona e levado ao banho ultrassônico por 10min;

2#2. Retira-se o substrato da acetona, enxagua com isopropanol, e seca o substrato utilizando papel óptico macio;

3#2. O substrato é colocado novamente em um béquer com acetona e levado ao ultrassom por 10min;

4#2. Em seguida é colocado a 10 min / isopropanol / ultrassom;

5#2. Na sequência a 10 min / água deionizada / ultrassom;

6#2. Na sequência à 30 segundos / BHF pH: 4,5 / ultrassom;

7#2. Enxaguou-se com água deionizada em abundância e secou em fluxo de  $N_{2(g)}$ ;

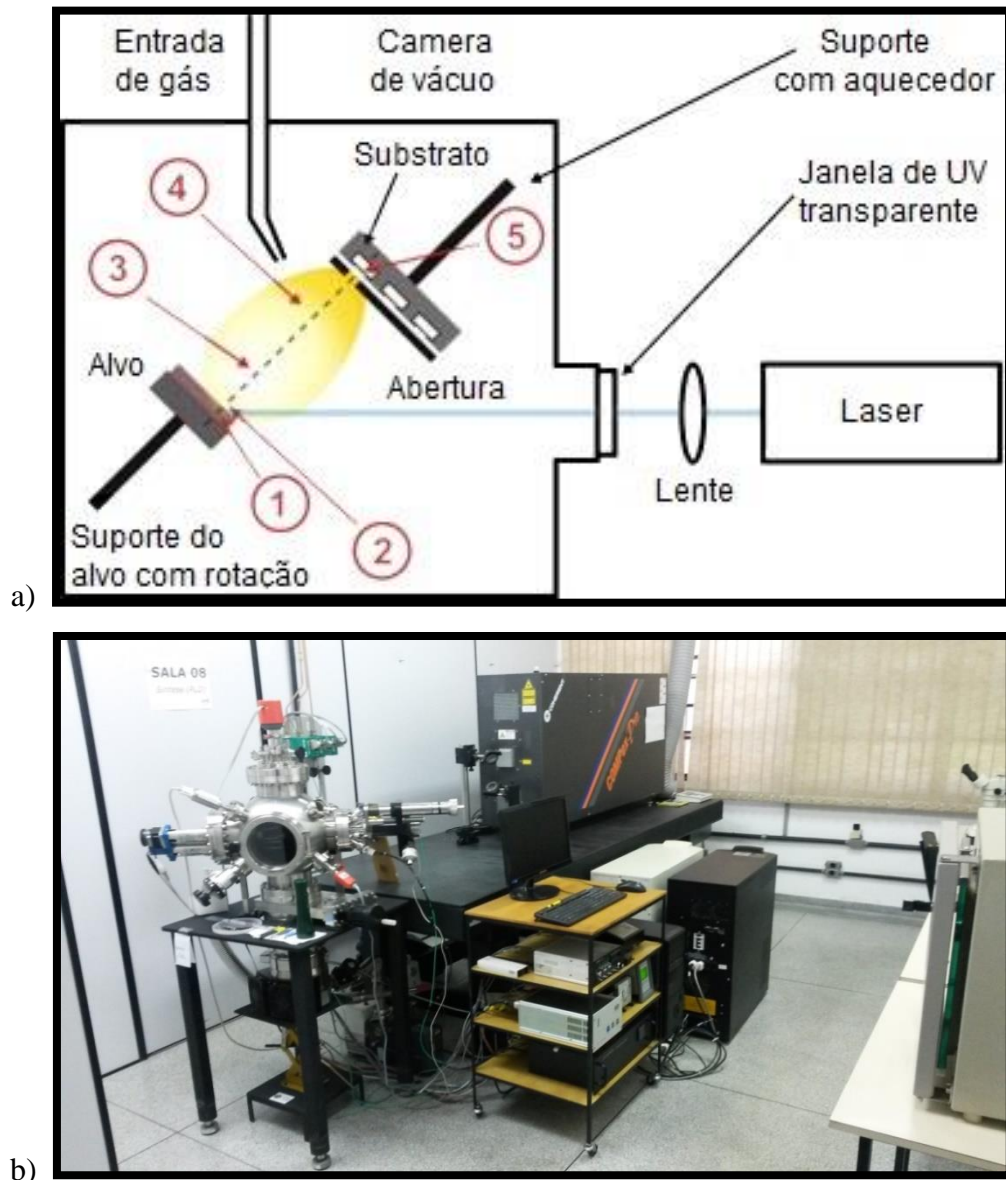
8#2. Levou-se para tratamento térmico a  $950^{\circ}C/10$  horas em atmosfera de  $O_{2(g)}$  (1 bolha / segundo). A rampa de aquecimento foi de  $10^{\circ}C/min$  até  $500^{\circ}C$  e de  $5^{\circ}C/min$  até  $950^{\circ}C$ .

#### 4.2.4 Deposição dos filmes

Os filmes obtidos heteroestruturalmente como STO/LAO foram crescidos por *pulsed laser deposition*, PLD (Figura 20). Nas seguintes condições: O aquecedor (*heater*) onde é colado o substrato foi posicionado na distância de 4cm do alvo, dentro da câmara de vácuo do equipamento. O laser utilizado a base de gás de KrF gera uma radiação de comprimento de onda de 248 nm. As frequências dos disparos do feixe de laser foram padronizados em 2 Hz. A densidade de energia (fluência) foi ajustada em torno de  $1,8 J/cm^2$ . As fluências foram calculadas levando em conta o tamanho do *spot* formado no alvo, ou seja, a energia incidente no alvo com relação à área ablacionada. A área típica formada durante a ablação para a deposição dos filmes fabricados nesta pesquisa foram de  $7 mm^2$ , uma elipse de  $\sim 10 mm$  por  $\sim 0,7 mm$ .

Para cada etapa do desenvolvimento do trabalho foram utilizadas diferentes temperatura de deposição, quantidade de pulsos e pressão parcial de  $O_{2(g)}$  tanto de deposição quanto de etapa posterior de oxigenação. Portanto, para facilitar o entendimento decidiu-se

detalhar esses parâmetros da metodologia no momento que apresentamos os resultados e assim correlacionando-os.



**Figura 20** - Esquema de um equipamento de PLD.

Fonte: a) Adaptado de (84), b) Imagem obtida no laboratório LIEC / UFSCar.

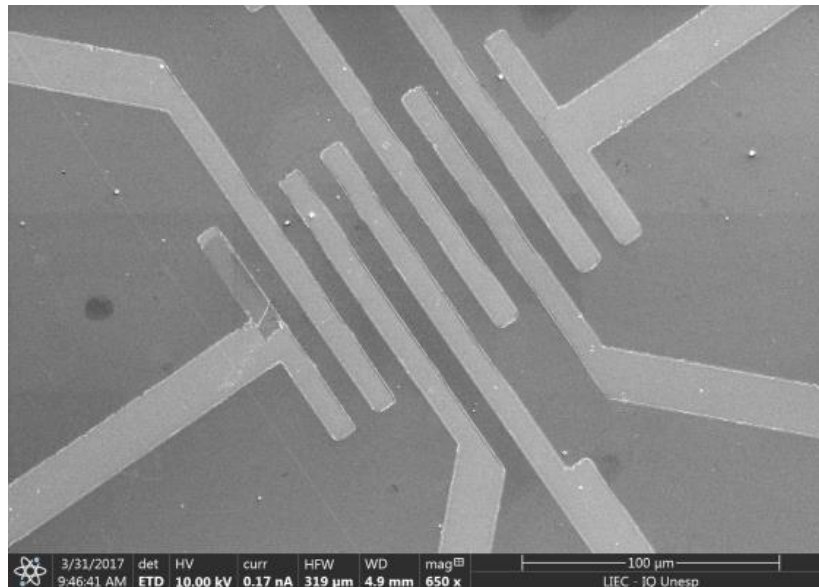
Em a) 1: absorção da luz pelo alvo, 2: expansão unidimensional durante o pulso do laser, 3: livre expansão tridimensional (pluma), 4: estágio de expansão do gás de fundo, 5: estágio de crescimento do filme sobre o substrato; b) Foto do equipamento PLD utilizado para a deposição dos filmes.

#### 4.2.5 Preparo dos dispositivos e medidas de transporte

Para a realização das medidas de transporte (elétricas e magnéticas) foram construídos dispositivos que permitiram a análise das propriedades de transporte na interface substrato/filme. Para a construção do dispositivo se utilizou de dois processos: o primeiro através de técnica de fotolitografia para a fabricação dos contatos na superfície, e o segundo por uso do microscópio FIB para o contato na interface filme/substrato.

- No primeiro processo de fotolitografia, realizado no laboratório NanoLab, departamento de Física da UFSCar, a sequencia realizada foi:

Após a fabricação dos filmes no PLD, estes foram guardados e transportados em dessecador sob vácuo para a Sala Limpa no qual se fez a fotolitografia. Neste procedimento foi gotejada uma gota de fotoresiste Shipley S1805. Em seguida o filme com o fotoresiste foi rotacionado em um spinner. Levado sob chapa de aquecimento a 116°C/1min. Em seguida foi levado para confeccionar o formato dos eletrodos através de uma mascara de sombra e da emissão de luz com radiação de 405 nm sobre a mascara. A escala das trilhas em nosso trabalho foi de 10 µm de largura espaçada uma da outra por igual distância, como mostrado na Figura 21. Para revelação foi utilizado um revelador MF 319 por 30 s a 1 min, em seguida lavado com água deionizada, o processo é repetido por 20 s quando necessário. Verificou-se no microscópio para analisar se a revelação foi suficiente. Em seguida sob as trilhas reveladas foram evaporados os contatos de metais Ti/Au. Para isso os dispositivos foram colocados dentro da evaporadora Edwards FL 400, feito um vácuo de  $7.0 \times 10^{-6}$  torr e evaporado os metais com 150 Å de Ti e 600 Å de Au. O Ti foi evaporado de inicio por ter uma função trabalho menor do que o ouro e assim apresentar melhor aderência à superfície do dispositivo. Após a deposição dos metais sobre toda a superfície foi realizado o Lift-Off. Nesse processo há uma descolagem, que cria estruturas (trilhas) de um material alvo na superfície de um substrato ou filme usando um material de sacrifício que em nosso caso foi o fotoresiste. O lift-off é a retirada do fotoresiste + metal da parte ao lado da formação da trilha, assim há a construção dos eletrodos que será realizada as medidas de transporte. Para o lift-off colocou-se o dispositivo em acetona e aquecimento em ~ 90 °C e vagarosamente foi-se agitando o dispositivo para a retirada da parte indesejada. De tempo em tempo foi verificado no microscópio ótico se a trilha (substrato + filme + metais) foi totalmente formada despreendendo-se da parte indesejada (substrato + filme // fotoresiste + metal).



**Figura 21** - Trilhas construídas para realização das medidas de transporte.

Fonte: o autor.

A imagem mostra a superfície do filme com os metais já depositados sobre a trilha, a largura da trilha é de 10  $\mu\text{m}$  espaçadas umas das outras por igual distância.

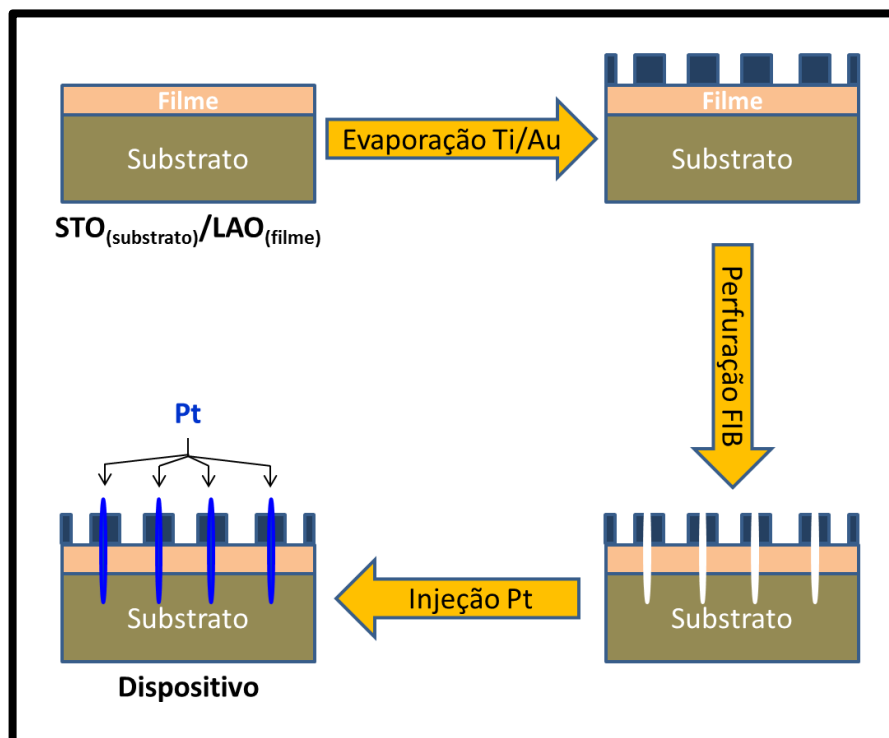
- No segundo processo foi contatar a interface. Realizado no laboratório LIEC, Instituto de Química de Araraquara – UNESP:

Esta segunda etapa foi necessária para permitir o contato dos eletrodos com a interface, visto que por outras técnicas para contato, como a difusão de índio metálico, não foi possível a penetração e contato. Assim optou-se por utilização do microscópio FIB que permite furar e contatar a interface com a deposição de platina nos furos realizados. Dessa forma a sequencia realizada foi, ao termino do Lift-off, transportar os filmes em dessecador sob vácuo para o laboratório LIEC de Araraquara e coloca-los no microscópio FIB. É muito importante o cuidado no transporte dos filmes, como coloca-los em dessecador e realizar vácuo, isso porque os filmes são extremamente finos e o contato com a atmosfera ambiente tende a degradá-los rapidamente.

O microscópio para o contato da interface utiliza-se de Feixe de íon focalizado (FIB “Focused ion beam”), o qual é uma técnica que se assemelha ao MEV. A diferença reside em que o MEV utiliza-se de feixes de elétrons focalizado para obter imagens da amostra, enquanto que o FIB utiliza-se além dos feixes de elétrons também feixes de íons para o

mesmo procedimento. Assim a técnica permite a análise de superfície, ablação dos materiais, perfuração, e deposição de gases de metais.

Nesse trabalho utilizou-se esta técnica como segunda parte do preparo dos eletrodos. Os filmes com o contato sob a superfície na forma de trilhas foram colocados dentro do equipamento FIB, e é então foi realizado uma perfuração, com feixes de íons de gálio, que ultrapassasse o eletrodo de superfície, o filme e o início do substrato. Dentro dessa perfuração foi injetado gás de Pt como mostrado no esquema montado na Figura 22.

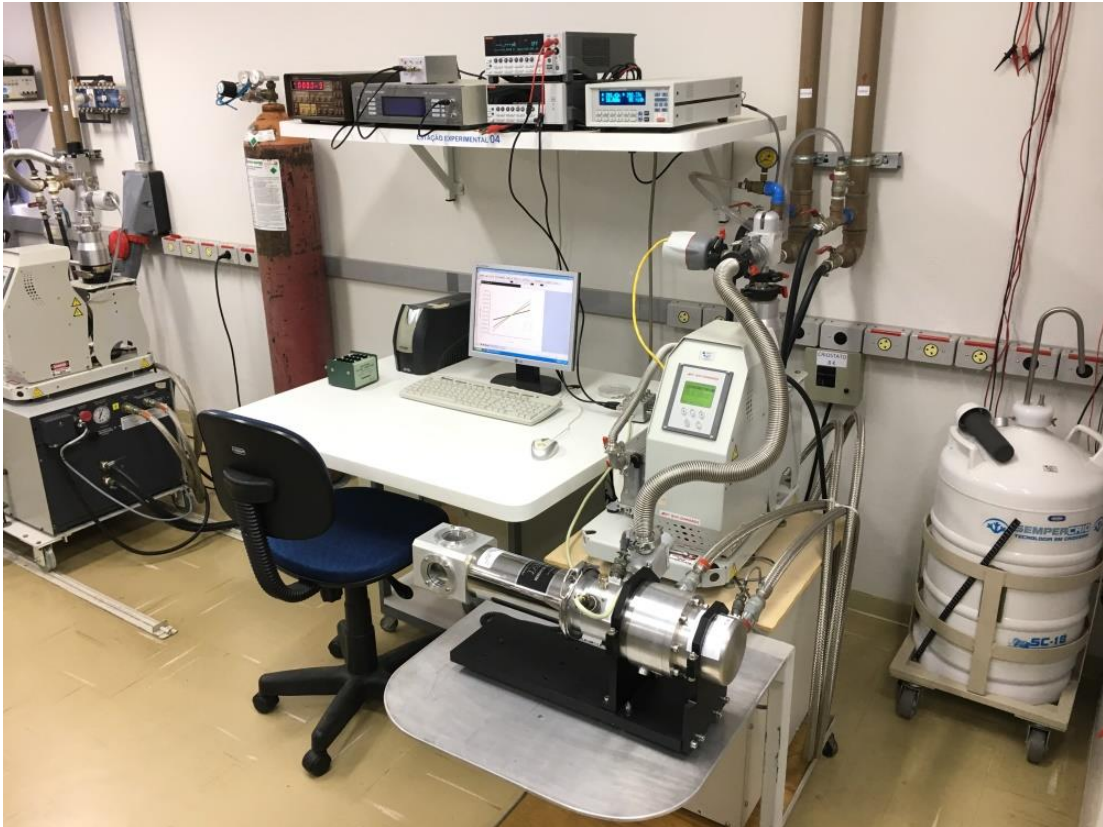


**Figura 22** - Esquema montado para as medidas de transporte nos dispositivos.

Fonte: o autor.

As medidas de transporte, foram realizadas no laboratório NanoLab/DF/UFSCar e no laboratório de Ótica do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras do Departamento de Física/UFSCar, para medidas de resistência em função da temperatura e de magnetorresistência, respectivamente. Para as medidas de resistência em função da temperatura os filmes foram inseridos em um criostato operando com um ciclo fechado de hélio com  $T_{\text{min}} \sim 8 \text{ K}$  (Janis Research® modelo CCS150), acoplado a um controlador de temperatura (Lake-Shore®, modelo LS331S), como ilustrado na foto da Figura 23, esta é uma foto da estação experimental do Laboratório NanoLab – Transporte eletrônico em nanoestruturas / UFSCar (85), onde foram feita as medidas elétricas.





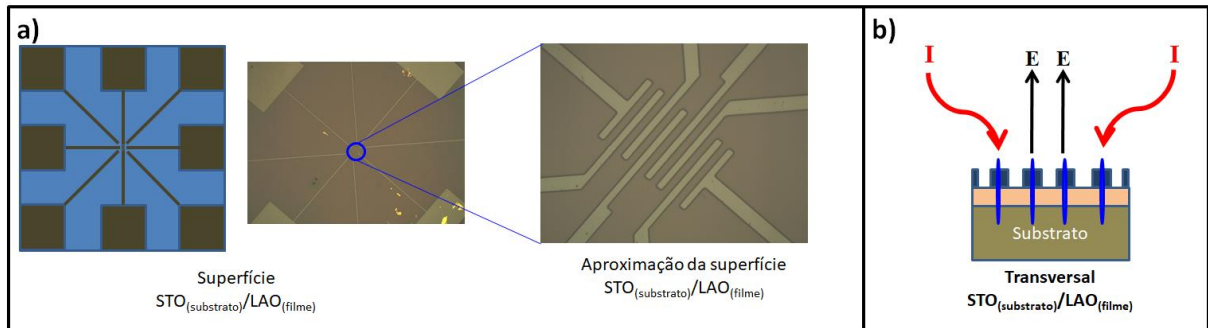
**Figura 23** – Estação experimental de medida elétrica em função da temperatura.

Fonte: Laboratório NanoLab – DF/UFSCar (85).

A foto ilustra a estação experimental n° 04 que foi realizado as medidas elétricas dos dispositivos, situada no Laboratório NanoLab do Departamento de Física, DF, da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Esta ilustrada os equipamentos de análise elétrica na parte superior, o microcomputador no centro, e o criostato na parte inferior da foto.

Os vários dispositivos, filme/substrato, foram acoplados em um suporte para fazer as medidas elétricas. Entre o suporte e os dispositivos foi previamente colada uma folha de Mica para garantir o isolamento elétrico. A cola utilizada foi de tinta prata misturado a uma resina epóxi, para melhorar a colagem. Entre o tempo para colagem da Mica e dos dispositivos estes foram levados para estufa a 100 °C por 20 minutos para que secassem. Com os dispositivos colados sobre a Mica/suporte, são então colados os fios de ouro que contatam os eletrodos da superfície do filme (Figura 24a) com os contatos presentes no suporte, e que darão a conectividade com os equipamentos elétricos. O suporte contendo os dispositivos (Filme/substrato), que foram previamente contatados na interface pelo FIB, Figura 22, é colocado dentro do criostato para as medidas elétricas, Figura 23. Com os filmes dentro do criostato foram realizada as caracterizações elétricas dos dispositivos com medidas aplicando-se corrente, Figura 24b, e analisando a voltagem através dos eletrômetros Keithley® modelo 2400-C e modelo 6517B.

As medidas de magnetorresistência foram realizadas com a amostra na configuração de quatro pontas conectada a um eletrômetro Keithley® modelo 2400 e colocadas dentro de um criostato de ultra-baixa vibração (Attocube / Attodry 1000) operando a 4 K. O campo magnético até nove tesla (9 T) foi aplicado usando geometria Faraday (perpendicular a superfície da amostra).



**Figura 24** - Montagem dos dispositivos de medidas de transporte.

Fonte: o autor.

Em a) do lado esquerdo é ilustrado um esquema da configuração padrão da trilha utilizada para as medidas elétricas, no centro a imagem feita por um microscópio ótico da superfície do filme e a direita a aproximação para o centro da imagem. Em b), esta ilustrado como foi efetuada a medida de corrente/tensão por quatro pontas.

#### 4.2.6 Caracterização

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado no laboratório multiusuários do Instituto de Química de Araraquara, Unesp. Para caracterização em etapas prévias no preparo dos pós e alvo do  $\text{LaAlO}_3$  e o acompanhamento do processo de decapagem dos substratos faz-se importante a caracterização de grupos funcionais e a técnica de FTIR satisfaz a esse quesito. O equipamento usado é um Vertex 70 da Bruker, detector DLaTGS, faixa de varredura de 4000-370  $\text{cm}^{-1}$ , acoplado a um acessório de reflexão total atenuada (ATR) que permite a análise de amostras sólidas, líquidas, soluções e pós.

Difratometria de raios X (DRX) realizado no Instituto de Química de Araraquara – Unesp, e no departamento de Física da UFScar. Para caracterização das informações sobre a cristalinidade, fases, e planos de orientação a longa distância dos materiais desde o alvo até os filmes. Na Unesp, para análises dos pós e do alvo, usou-se de um difratômetro Rigaku®, modelo RINT2000, realizando varredura angular em  $2\theta$  de 20 a 80°, em feixe monocromático de raios X por radiação  $K\alpha$  de cobre (50 kV, 120 mA) sobre o material, com incrementos  $\Delta 2\theta$

= 0,02°. No departamento de Física da UFSCar foi utilizado um equipamento Rigaku modelo DMAX 2500PC, radiação monocromática  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056$ , com passo de 1°/min, para análise dos filmes. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com as fichas padrões JCPDS-ICDD (Joint committee on powder diffraction standards - International center for diffraction data) utilizando-se do software Search Math®.

Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (FEG-MEV) realizado no Instituto de Química de Araraquara, Unesp: As análises de microscopia foram realizadas por um equipamento de FEG-MEV JEOL® modelo 7500F, utilizando detectores de elétrons secundários. As análises nos filmes finos foram feitas sem nenhum recobrimento, apenas com gotas de tinta de prata nos quatro vértices dos filmes a fim de que ocorra descarregamento das amostras que são altamente isolantes e possibilite melhor análise no equipamento.

Microscopia de força atômica (AFM) realizado no Instituto de Química de Araraquara, Unesp: As análises de rugosidade dos substratos e do filme foram feitas por um equipamento de AFM da Digital Instruments® modelo NanoScope IIIa usando o modo tapping, com uma ponteira de 10 nm de resolução.

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons – LEFE, no Instituto de Química da Unesp sob coordenação do Prof. Peter Hammer, para as análises dos substratos, e no laboratório de Física da USP sob coordenação do Prof. Valmor Roberto Mastelaro, para as análises dos filmes. No laboratório da UNESP as configurações do equipamento foram feitas utilizando um sistema modular de Ultra Alto Vácuo (UNI-SPECS UHV Surface Analysis System, SPECS, Berlim) equipado com a técnica XPS. No laboratório da USP as configurações de medidas foram obtidas usando um instrumento equipado com um analisador hemisférico de alto desempenho com detector de 128 canais e radiação não monocromática de  $Al K\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) como fonte de excitação (K-Alpha Thermo Scientific). A pressão de operação foi de  $10^{-9}$  Pa. A componente do pico C 1s foi usada como calibração na energia de ligação fixado em 285,0 eV para todas as análises.

Medidas de fotoluminescência foram realizadas no laboratório de Ótica do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras ([www.nanostructures.df.ufscar.br](http://www.nanostructures.df.ufscar.br)) do Departamento de Física/UFSCar. Utilizou-se um microscópio confocal comercial (Attocube/CFMI) compatível com baixas temperaturas e altos campos magnéticos. As amostras foram excitadas por um laser de 355 nm acoplado em uma fibra óptica mono modo, com o feixe focado na amostra por uma lente esférica de foco 1.6 mm e abertura numérica 0.64. Filtros de densidade neutra

foram utilizados para controlar a potência do laser. A luminescência foi colimada pela mesma lente e projetada em uma fibra óptica multimodo de 50  $\mu\text{m}$ . O feixe de laser retro-espalhado foi bloqueado com uso de um filtro "edge", e a luminescência dispersada por uma grade de difração de 150 linhas/mm contida dentro de um espectrômetro de 75 cm (Andor / Shamrock) e detectada por um detector de Silício do tipo dispositivo de carga acoplada (Andor/Idus). A resolução espectral do conjunto é de 0,44 nm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de mostrar a evolução do trabalho, essa seção será dividida em três partes.

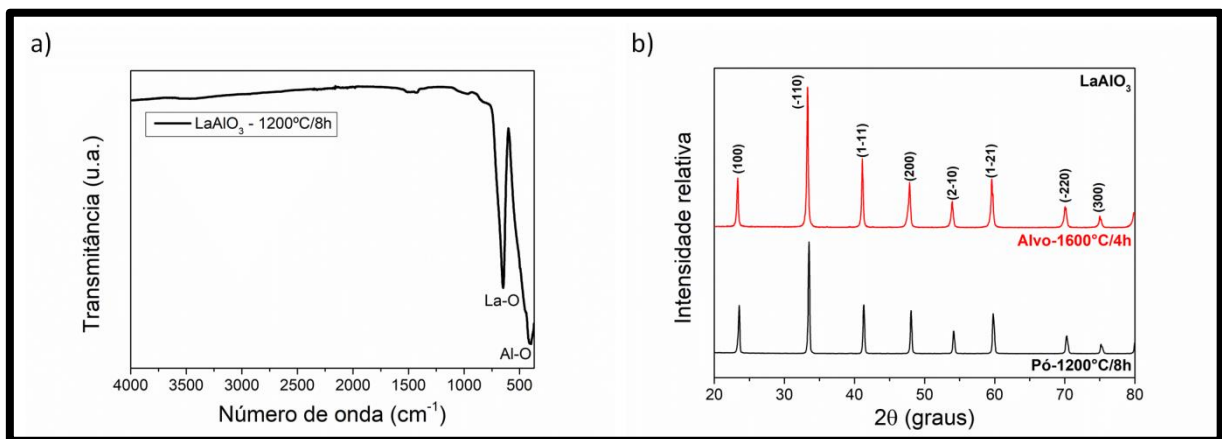
- Preparo e caracterização do alvo, e da superfície do substrato.
- Obtenção e caracterização do sistema Isolante.
- Obtenção e caracterização do sistema TMI e 2DEG.

Na primeira, compreenderá a obtenção do alvo utilizado para a deposição dos filmes de LAO, e também o tratamento da superfície do substrato buscando a terminação Ti-O da superfície através da remoção das camadas atômicas de SrO. Na segunda parte ilustra-se a obtenção das heteroestruturas, com comportamento isolante, na qual foram diversos testes buscando a texturização dos filmes, avaliação da morfologia, e caracterização do material. Na última parte tem-se finalmente a obtenção do gás de elétron na interface e um estudo de caso através da obtenção de um sistema com transição isolante metal, a fim de compreender a formação do 2DEG.

## 5.1 Preparo e caracterização do alvo, e da superfície do substrato

### 5.1.1 Preparo dos pós e alvo de $\text{LaAlO}_3$

Análises por espectroscopia de infravermelho dos pós de  $\text{LaAlO}_3$  obtidos por mistura de óxido são ilustradas na Figura 25a. O espectro ilustra bandas entre  $427\text{ cm}^{-1}$  e  $495\text{ cm}^{-1}$  referentes a modos vibracionais Al-O ativos no infravermelho da simetria  $F_{1u}$  e  $F_{2g}$  pertencente ao grupo espacial Pm-3m do sistema cristalino cúbico. A banda entre  $655\text{ cm}^{-1}$  e  $744\text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo  $F_{1u}$  de estiramentos de oxigênio (86). Os espectros ilustram ainda que os pós preparados por mistura de óxidos não apresentam carbonato, apenas um resíduos atmosféricos correspondentes as bandas na faixa de  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação C-O. Uma vez caracterizado os pós e descartando a possibilidade de carbonatos no material, foi realizada a caracterização por difração de raios X, mostrado na Figura 25b. Os difratogramas dos pós confirmam a perovskita formada no sistema cristalino cúbico, de grupo espacial Pm-3m, com planos indexados através da base de dados ICSD, nº 92561.



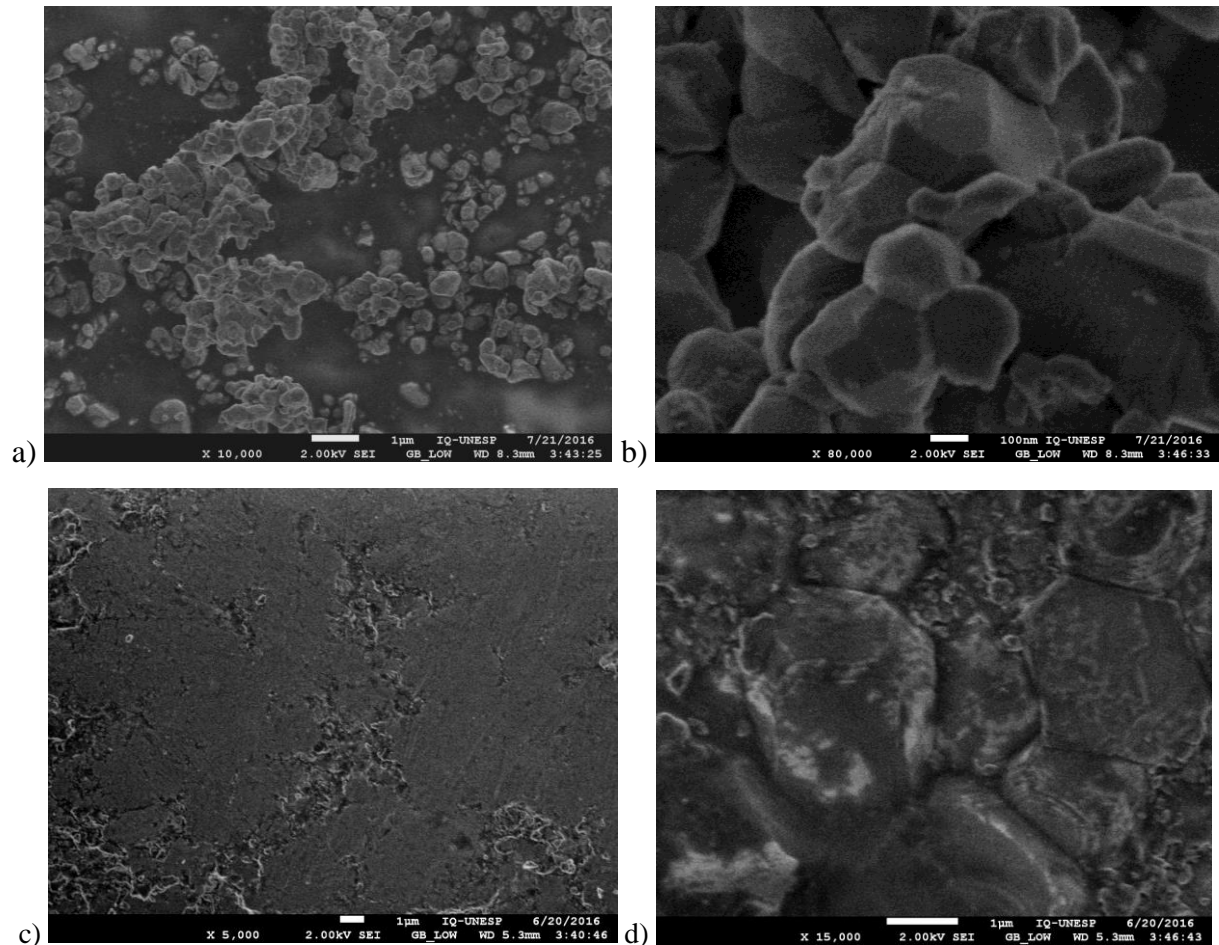
**Figura 25** - Espectro de FTIR e difratogramas de raios X para os precursores.

Fonte: o autor.

a) FTIR do pó de LAO obtido por mistura de óxido a  $1200^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ , e b) DRX do pó e alvo de LAO.

A densidade relativa do alvo foi obtida através do método de Arquimedes, e calculada em relação massa/volume resultando em  $6,2056\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  correspondendo a 95,12% da densidade teórica ( $6,524\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). As imagens de MEV do pó e do alvo são ilustradas na Figura 26. Para os pós (Figuras 26a,b) observa-se que o método de obtenção das partículas, temperatura e tempo de calcinação proporcionaram a aglomerações das partículas em escala micrométrica, de forma hexagonal e tamanho aproximado de 200 nm. As imagens da

superfície do alvo são mostrados nas Figuras 26c,d, com grãos de tamanho aproximado de 3  $\mu\text{m}$ , forma hexagonal, e não é observado a presença de poros, mostrando-se altamente denso ideal para a utilização no PLD.



**Figura 26** - MEV do pó e alvo utilizado para deposição no PLD.

Fonte: o autor.

(a,b) dos pós de  $\text{LaAlO}_3$  calcinado a  $1200^\circ\text{C}/8\text{h}$ , e (c,d) da superfície do alvo obtido a  $1600^\circ\text{C}/5\text{h}$ .

### 5.1.2 Preparo de superfície do substrato

Na Figura 27 estão ilustrados os espectros de absorção no infravermelho para as etapas dos dois processos de decapagem dos substratos descritos em materiais e métodos. Esses espectros são referentes a alíquotas retiradas das soluções dentre as diversas etapas de tratamento dos substratos. A Tabela 5 resume todos os modos vibracionais que aparecem nos espectros da Figura 27. A Figura 27a,b ilustram o espectro das alíquotas retiradas das soluções das etapas 1 e 5 dos processos #1 e 2#, respectivamente. Ilustram as bandas de

absorção da molécula de água de estiramento simétrico ( $\nu_1$ ), de flexão ( $\nu_2$ ) e estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) (87).

**Tabela 5** - Modos vibracionais dos espectros de IV dos processos de decapagem.

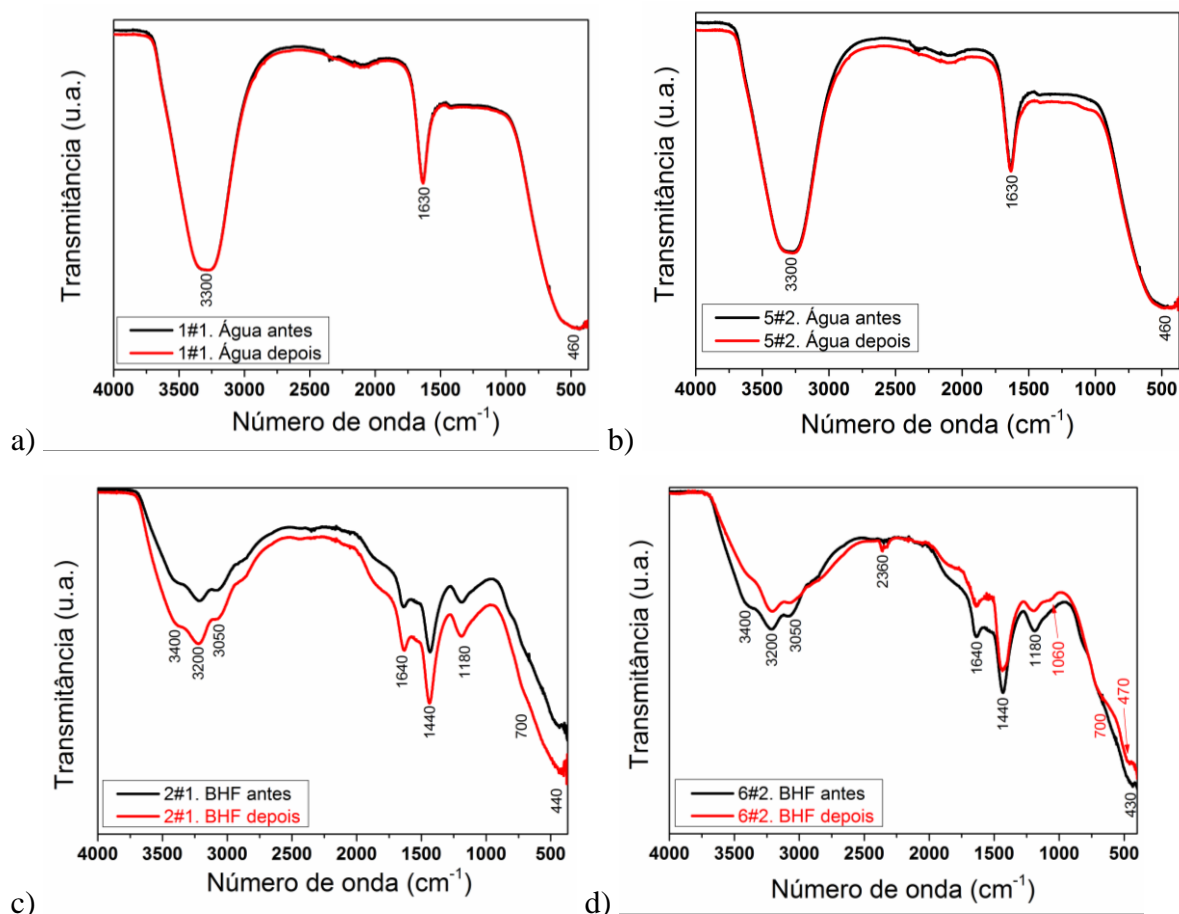
Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional
3600-3200	$\nu$ N-H
3500	$\nu$ O-H
3300-3200	$\nu$ H-O-H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$
2360	$\text{CO}_2$
2100	$\nu$ tes H-O-H
1640	$\nu$ C=O
1630	tes H-O-H
1440	$\nu$ C-O, $\delta$ N-H
1485-1390	$\nu$ N-H
1180	$\nu$ C-O (álcool terciário)
1060	$\nu$ C-O (álcool primário)
700-550	Metal-O (tetragonal)
430	Metal-O (octaédrico), $\nu$ C-F

$\nu$  = estiramento,  $\delta$  = deformação, tes = tesoura.

Dois intensas bandas são observadas a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1630 \text{ cm}^{-1}$  resultantes do estiramento O-H e de flexão em tesoura H-O-H, respectivamente. A banda na faixa de  $4000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  é muito larga devido às pontes de hidrogênio entre as moléculas de água. A  $2100 \text{ cm}^{-1}$  é resultado do acoplamento de flexão-tesoura da molécula de água com o infravermelho (88). As bandas de  $1630 \text{ cm}^{-1}$  refere-se a combinação do modo vibracional de flexão com o estiramentos das ligações de H (89). Em  $460 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionados às vibrações de ligações de hidrogênio (87). Neste estágio do processo de decapagem esperar-se-ia ocorrer à formação do hidróxido de estrôncio após o substrato ser tratado, contudo nenhuma alteração espectral é observada antes ou depois da inserção do substrato no procedimento, muito provável por que o SrOH não se despreendeu da superfície do substrato. Nas Figuras 27c,d são mostrados os espectros relacionados às etapas 2 e 6 dos processos #1 e #2, respectivamente. Observa-se modos em dubletos na faixa de  $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  que indicam estiramentos N-H de amina primária e é confirmada na banda entre  $1485 \text{ cm}^{-1}$  e  $1390 \text{ cm}^{-1}$ . Entre  $3300 \text{ cm}^{-1}$  e  $2500 \text{ cm}^{-1}$  são bandas características de estiramento de oclusão da  $\text{H}_2\text{O}$  e do etanol. A banda em  $2360$



$\text{cm}^{-1}$  do  $\text{CO}_2$  atmosférico (90). A região de  $1640 \text{ cm}^{-1}$  indicam estiramentos  $\text{C}=\text{O}$ , e na região de  $1440 \text{ cm}^{-1}$  indicam estiramento  $\text{C}-\text{O}$  bem como de flexão ou deformação  $\text{N}-\text{H}$  (91,92), os grupos funcionais das ligações carbono e oxigênio são resultados da lavagem do substrato com acetona. A banda em  $1180 \text{ cm}^{-1}$  refere-se a estiramento  $\text{C}-\text{O}$  característico de álcool terciário e a  $1060 \text{ cm}^{-1}$  de álcool primário. A banda em  $700\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$  é característico de ligações íons metal-oxigênio correspondente a vibrações tetragonais. Na região de  $430 \text{ cm}^{-1}$  é proporcional a vibrações de simetria octaédrica das ligações metal-oxigênio (93), e também de estiramentos de haletos de alquila como, por exemplo, a ligação  $\text{C}-\text{F}$ .



**Figura 27** - FTIR dos procedimentos de decapagem do substrato de STO.

Fonte: o autor.

A imagem ilustra o antes e depois das soluções utilizadas no processo de decapagem, relacionados aos est\u00e1gios a) 1<sup>o</sup> etapa #1 procedimento, b) 5#2, c) 2#1, e d) 6#2.

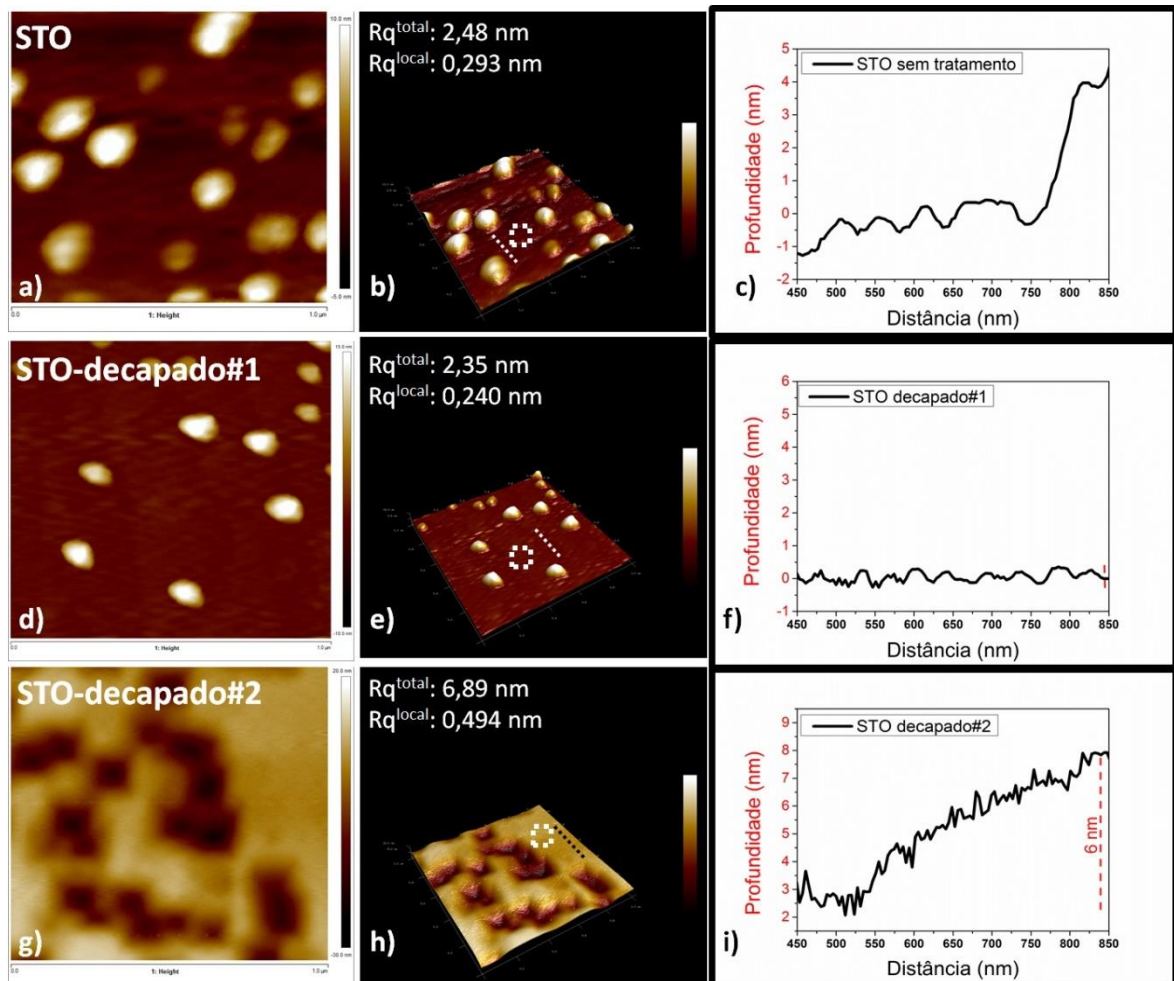
Atrav\u00e9s do espectro da solu\u00e7\u00e3o ap\u00f3s o tratamento do substrato com BHF se observa diferen\u00e7as nas bandas da regi\u00e3o de  $1640 \text{ cm}^{-1}$  correspondente a  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  no qual observa para o procedimento 6#2 que os picos antes e depois do procedimento est\u00e3o a  $1637,4 \text{ cm}^{-1}$  e  $1638,4 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, deslocando-o para maior energia, em contrapartida, para o

procedimento 2#1 esses picos foram deslocados para menor energia de  $1637\text{ cm}^{-1}$  antes para  $1631,7\text{ cm}^{-1}$  depois. É relatado na literatura que o deslocamento vibracional do estiramento C=O para maior frequência indica que o oxigênio ( $sp^3$ ) se complexa a átomos metálicos (91), o que leva indícios que há metal decapado da superfície do substrato e ligado ao oxigênio. Já a banda em  $1060\text{ cm}^{-1}$  aparece somente no material após o procedimento 6#2 relaciona-se com modos vibracionais de álcool primário o que pode confirmar a hipótese de complexação metálica através do aparecimento de grupos funcionais relacionado ao oxigênio. Já na faixa de  $700\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  o qual antes do tratamento do substrato não se apresenta como banda acentuada, aparece após o tratamento do substrato como banda intensa e pode ser característico a vibração tetraédricas das ligações metal-oxigênio (94).

Na Figura 28 estão ilustradas as imagens AFM dos substratos de STO antes e depois dos procedimentos de decapagem. O substrato puro de STO conforme observado nas imagens 2D e 3D das Figuras 28a,b, respectivamente, se mostra aparentemente liso, no entanto, aparecem algumas ondulações largas e altas de até 3 nm, possível de se observar na extremidade direita do gráfico da Figura 28c, provavelmente da própria fabricação do substrato monocristalino. Portanto, para melhor análise da superfície foi realizada duas mensurações de rugosidade, a total com um valor de  $Rq: 2,48\text{ nm}$  que analisa toda a área mostrada na imagem, e outra análise de rugosidade denominada como local, mostrada através do quadrado pontilhado na imagem, que analisa o substrato livre dessas ondulações, resultando em  $Rq: 0,293\text{ nm}$ .

Por comparação foram realizadas análises idênticas no primeiro processo de decapagem (#1), mostrados nas Figuras 28d,e, resultando em rugosidade total de  $Rq: 2,35\text{ nm}$  e a local de  $Rq: 0,240\text{ nm}$ . No segundo processo de decapagem, #2 (Figuras 28g,h), a rugosidade total foi de  $Rq: 6,89\text{ nm}$  e a local de  $Rq: 0,494\text{ nm}$ . Foi observado também o perfil de profundidade versus a distância através de uma linha de varredura na topografia da imagem de AFM marcado na figura como um tracejado retilíneo, esta análise foi feita para verificar se os processos de decapagem medido no substrato resultariam na retirada de camadas atômicas de óxido de estrôncio da superfície do substrato (82). Foi observado que o substrato sem tratamento (Figura 28c) mostra uma superfície irregularidade com formação de abruptos degraus relacionados à irregularidade da superfície, isto é, a superfície sem o tratamento não é homogênea em escala atômica (95). Para o substrato tratado no procedimento #1, mostrado na Figura 28f, é verificado uma superfície extremamente lisa, regular e livre de degraus. No procedimento #2 (Figura 28i) se observa que a superfície é lisa,

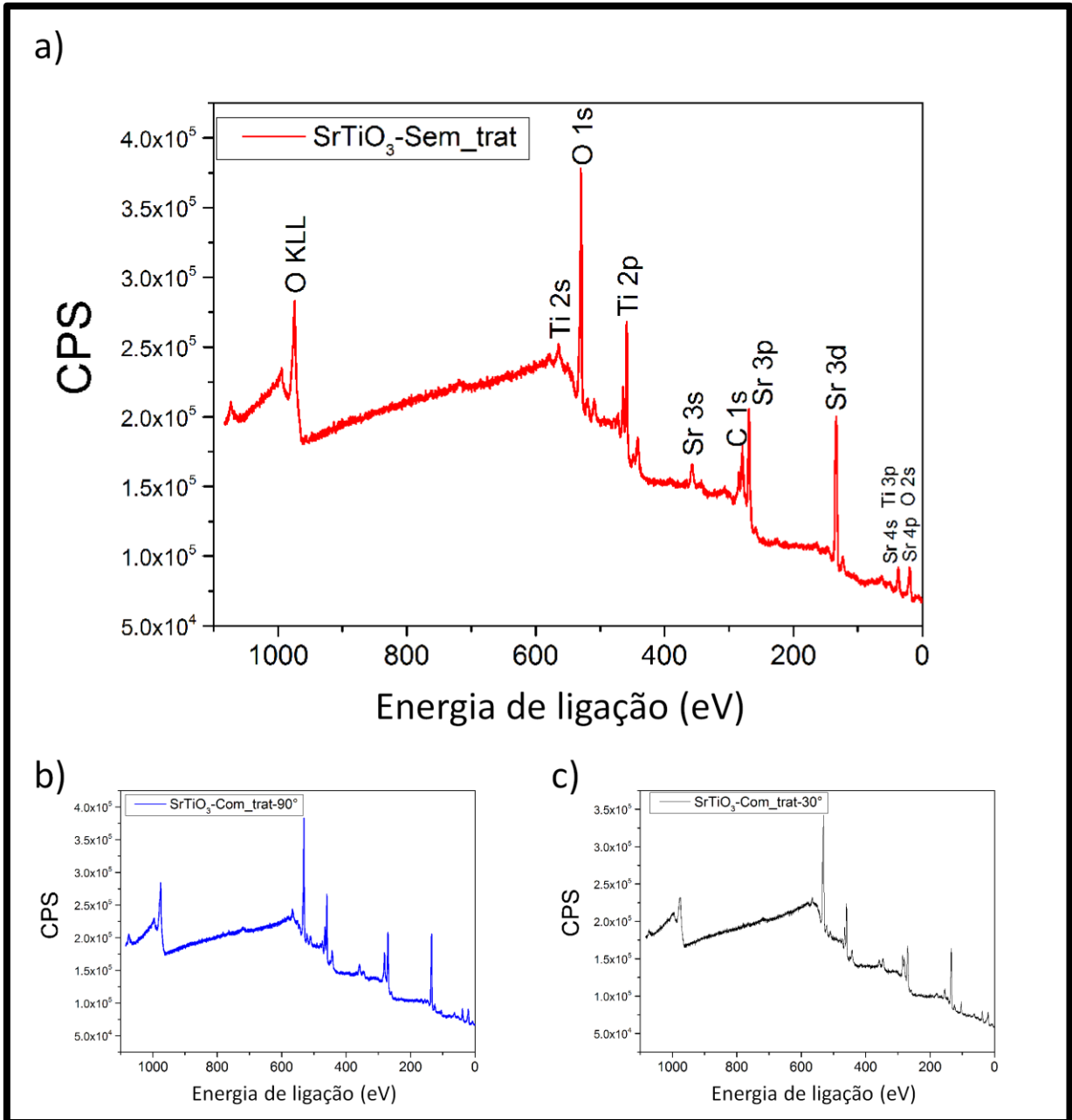
regular e com degrau linear em todo o espaço analisado. O que nos fornece indícios de decapagem de camadas atômica para os dois processos (83), contudo de maneiras distintas.



**Figura 28** - Imagens de AFM para os substratos antes e após os processos de decapagem.

Fonte: o autor.

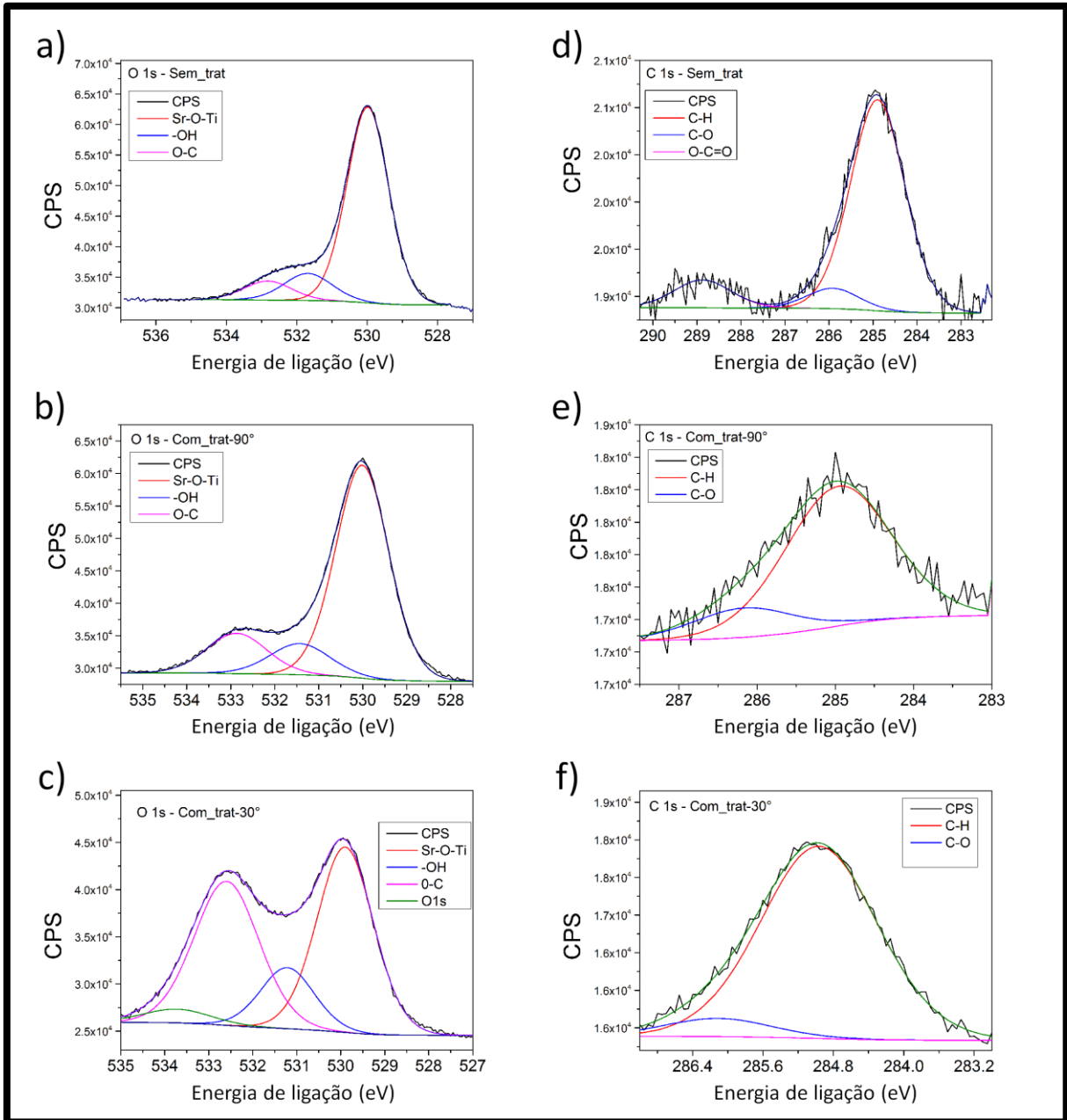
Análises por XPS também foram realizadas nos substratos antes e após o tratamento de decapagem, utilizando-se o procedimento #2 para a análise. As análises foram feitas com o feixe incidindo tanto a  $90^\circ$  como a  $30^\circ$  sobre os substratos analisados. Na Figura 29 se observa os espectros das amostras analisadas, varridos em energia de ligação de 0 a 1100 eV. No qual se observa tanto a presença dos elementos constituintes do substrato, Ti, Sr e O, como também a presença de carbono, o qual intrinsecamente apresenta-se nas superfícies das amostras. As figuras 29b e 29c ilustram os espectros dos substratos após o processo de decapagem, com espectros colhidos com o detector incidindo tanto a  $90^\circ$  como a  $30^\circ$ . O espectro varrido em incidência de  $30^\circ$  permite melhor resolução da superfície da amostra.



**Figura 29** - XPS dos substratos analisados antes e após a decapagem.

Fonte: o autor.

A Figura 30 ilustra em alta resolução a deconvolução dos espectros de O 1s e C 1s tanto para os substratos sem a decapagem (Figuras 30a e 30d) como para após o processo de decapagem á uma análise de 90° (Figura 30b e 30e) e a 30° (Figura 30c e 30f). As energias de ligação dos picos correspondem à diferença do ambiente químico dos átomos de oxigênio e carbono que são apresentados na Tabela 6, junto às respectivas áreas dos picos.



**Figura 30** - Espectros de XPS para o substrato de SrTiO<sub>3</sub> (001), espécies orgânicas.

Fonte: o autor.

Os espectros ilustram a fotoemissão para as espécies referentes a O 1s e C 1s antes e após o processo de decapagem.

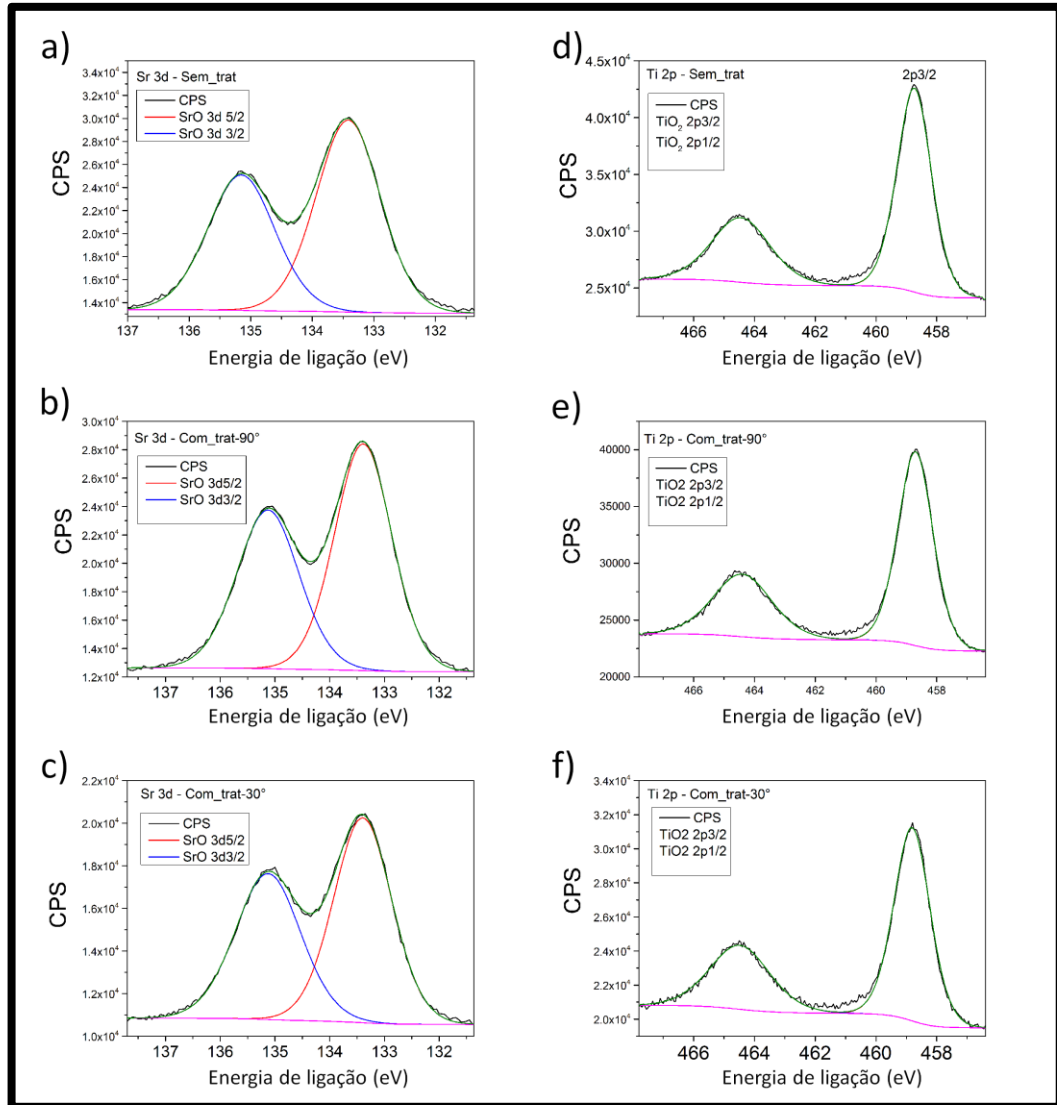
Não houve deslocamento significativo na energia de ligação das espécies para os espectros observados antes ou após o processo de decapagem. Após o tratamento dos substratos (Figura 27b-c) há leve aumento na intensidade dos espectros referentes ao O 1s principalmente das espécies O-C á 532,85 eV. A Tabela 6 esboça a energia de ligação das espécies, antes e após o processo de decapagem, e também a área composicional referente às espécies de oxigênio e carbono. Com relação ao oxigênio observa-se um aumento da área após o processo de decapagem, inferindo o aumento composicional dessa espécie após

tratamento de superfície, o mesmo é observado quando a área de carbono não é levada em consideração (\*C) ou quando é mensurado a um ângulo de 30°. Inversamente a área composicional de carbono presente no substrato diminui após o tratamento de decapagem de 11,0% para 4,5%. Ao analisar em um ângulo menor, observa-se o aumento na quantidade de carbono por ser uma análise de maior incidência às primeiras monocamadas de superfície (11,8). O aumento na porcentagem composicional de oxigênio leva a indícios de alteração na composição de superfície do substrato após o processo de decapagem.

**Tabela 6** - Energia de ligação ( $E_B$ ) dos elétrons O 1s e C 1s, e a área percentual total dos picos.

Substrato STO	Sem tratamento			Com tratamento (90°)			Com tratamento (30°)		
	$E_B$ (eV)	Área (%) *C		$E_B$ (eV)	Área (%) *C		$E_B$ (eV)	Área (%) *C	
O-C	532,85	56,2	63,2	532,85	63,8	66,8	532,6	67,5	76,5
-OH	531,70			531,45			531,25		
Sr-O-Ti	530,00			530,00			529,90		
C-H	284,90	11,0		284,90	4,5		284,90	11,8	
C-O	285,90			286,10			286,15		

Na Figura 31 são observados a deconvolução dos espectros Sr 3d em 3d<sub>5/2</sub> e 3d<sub>3/2</sub> e os espectros de Ti 2p<sub>3/2</sub> e Ti 2p<sub>1/2</sub> com as energias de ligações a 133,4 eV, 135,1 eV, 458,7 eV, e 464,5 eV, respectivamente. Sem haver deslocamento dos picos após o processo de decapagem do substrato. A composição química da superfície dos substratos é ilustrada na tabela 7. Os dados revelam uma maior concentração de estrôncio do que de titânio no substrato, sendo este um fato inesperado já que se esperaria por concentrações iguais, porquanto, são substratos monocristalinos e estequiométricos na razão de 1:1 para Sr/Ti. A tabela também nos revela a relação Sr/Ti antes e após o processo de decapagem, é possível observar na análise dos resultados a 30° que houve uma redução de 0,12 na razão Sr/Ti comparado ao substrato antes da decapagem, reduzindo de 1,37 para 1,25. Este valor representa uma redução significativa na concentração de estrôncio da superfície, já que este resultado está fora da faixa do erro da análise. Estima-se através das análises por XPS o aumento na concentração das espécies de titânio e oxigênio na superfície dos substratos após o processo de decapagem. Portanto, inferindo-nos a remoção das camadas de SrO e terminação em TiO para a superfície dos substratos, alcançando o esperado.



**Figura 31** - Espectro de XPS para o substrato de SrTiO<sub>3</sub> (001), espécies metálicas.

Fonte: o autor.

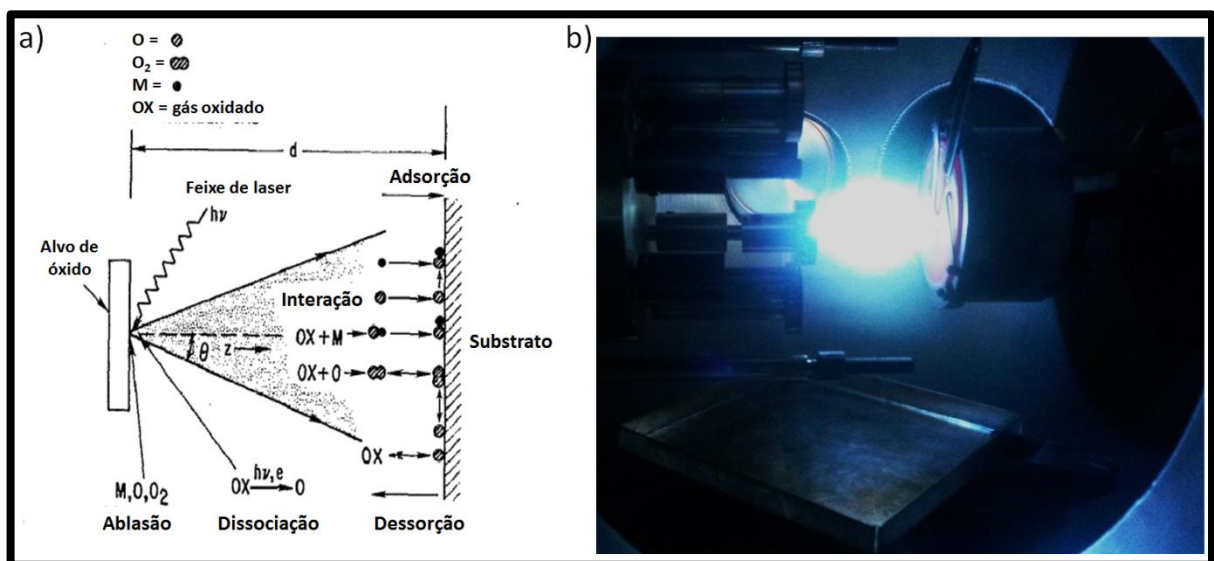
Referentes a antes e após o processo de decapagem das espécies Sr 3d e Ti 2p.

**Tabela 7** - Energia de ligação (EB) dos elétrons Sr 3d e Ti 2p, e a área percentual total dos picos levando em consideração o carbono da superfície e sem o carbono (\*).

Substrato STO	Sr 3d		Ti 2p		Razão Sr/Ti
	3d 3/2	3d 5/2	2p 1/2	2p 3/2	
Sem tratamento	135,1 eV	133,4 eV	464,5 eV	458,7 eV	
	19,0 % *21,3%		13,8 % *15,5 %		1,38 ±0,1 *1,37 ±0,1
Com trat. (90°)	135,1 eV	133,4 eV	464,5 eV	458,7 eV	
	18,3 % *19,15 %		13,4 % *14,05 %		1,37 ±0,1 *1,36 ±0,1
Com trat. (30°)	135,1 eV	133,4 eV	464,5 eV	458,8 eV	
	11,5 % *13,05 %		9,2 % *10,45 %		1,25 ±0,1 *1,25 ±0,1

## 5.2 Sistema Isolante

No início da pesquisa os filmes foram fabricados seguindo a rota comumente utilizada na técnica de PLD que é a formação de uma pluma elipsoidal, utilizando para esse fim durante a deposição pressões de  $O_2$  da ordem de  $10^{-1}$  mbar. O modelo fenomenológico de deposição no PLD consiste em uma quantidade de espécies neutras geradas a partir do alvo durante o curto intervalo de tempo, 20 ns, esse intervalo refere-se ao tempo pelo qual o feixe do laser incide no alvo e a pluma é gerada, isto é, durante a ablação e sua atenuação devido à dispersão reativa e elástica durante o transporte dos íons, como ilustrado na Figura 32a. Nesta figura estão ilustradas as etapas de adsorção, interação, e dessorção das espécies atômicas e moleculares que chegam ao substrato. No início da interação laser-alvo há uma expansão dinâmica das espécies, como uma “pluma”, na sequência a pluma será atenuada na presença do gás dentro da câmara. No qual a atenuação ocorre tanto por espalhamento elástico quanto por reações das espécies catiônicas com a fase gasosa (96). A taxa de crescimento instantânea dos filmes é muito alta por causa do grande fluxo de espécies ( $\sim 10^{19}$  espécimes /  $cm^2s$ ) incidentes sobre a superfície do substrato durante cada pulso. Por isso como proposto por Arunava Gupta (96) a oxidação durante o crescimento pode ser limitada cineticamente pela disponibilidade de oxigênio suficiente para oxidar o alto fluxo de espécies catiônicas e formar a estrutura do filme óxido.



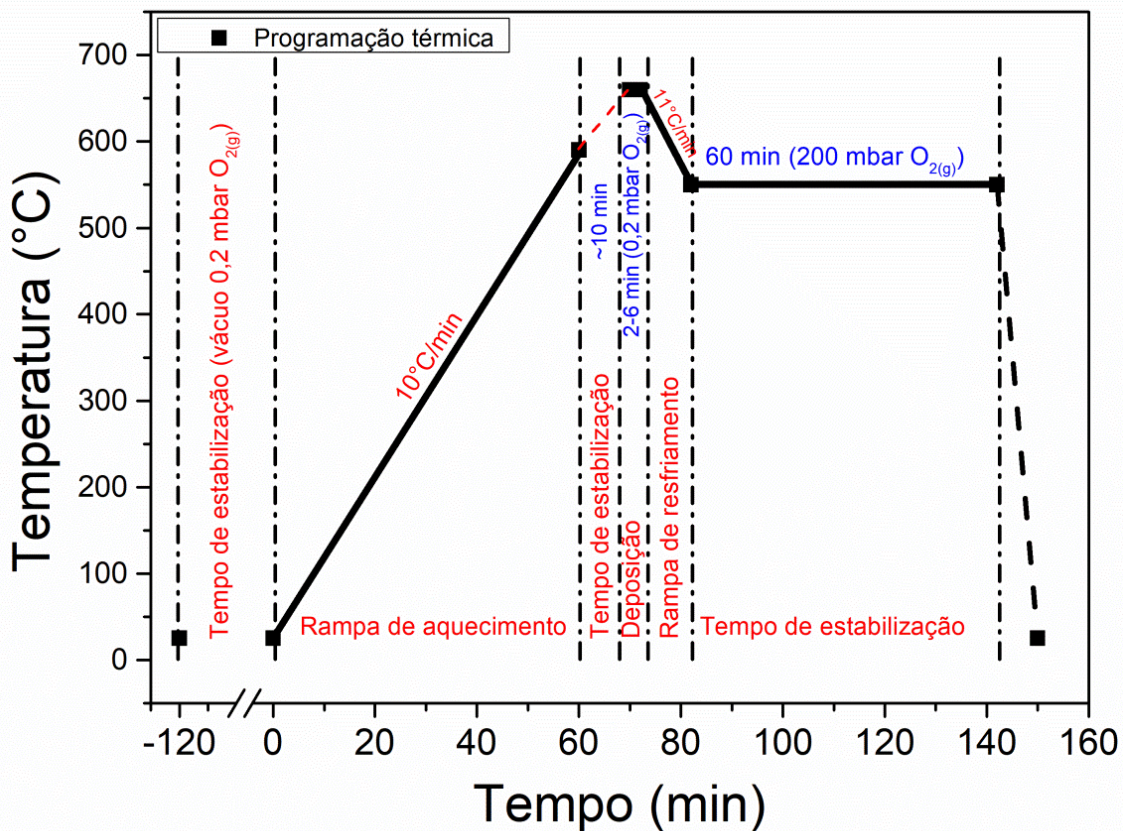
**Figura 32** - Esquema ilustrativo e foto da pluma de deposição por PLD.

Fonte: a) Adaptado de Arunava Gupta (96), b) experimento realizado pelo autor.

Referente a a) vários processos de superfície e de fase gás para a oxidação durante a deposição por laser pulsado de filmes óxidos em ambientes oxidados, e b) uma foto da pluma obtida durante a deposição dos filmes.



Segundo Gupta e trabalhos posteriores (97,98) recomenda-se utilizar uma alta pressão parcial de  $O_2$  ( $1 \times 10^{-1}$  -  $1 \times 10^2$  mbar) a fim de aperfeiçoar o processo de formação estrutural dos filmes. E assim, foi feito no início desse trabalho, obtendo filmes com pressão parcial de deposição de  $O_{2(g)}$  em torno de  $10^{-1}$  mbar, e o formato da pluma elipsoidal como a ilustrada na Figura 32b. A Figura 33 ilustra como foi realizado o processo de deposição para essa parte do trabalho. Em primeira instância foi realizado um vácuo de 0,2 mbar de  $O_{2(g)}$  na câmara do PLD em temperatura ambiente. Em seguida foi preparado para a deposição do filme, aumentando para a temperatura desejada atrás do substrato (550-660 °C). Ao atingir a temperatura iniciou-se a deposição dos filmes. Variando-se também o número de pulsos de deposição (90 a 1200 pulsos). Para cada filme com temperatura e quantidade de pulsos de deposição determinados, foram posteriormente dentro da própria câmara oxigenados a 200 mbar a uma temperatura mais baixa que a de deposição, 550 °C.



**Figura 33** - Processo de deposição dos filmes isolantes.

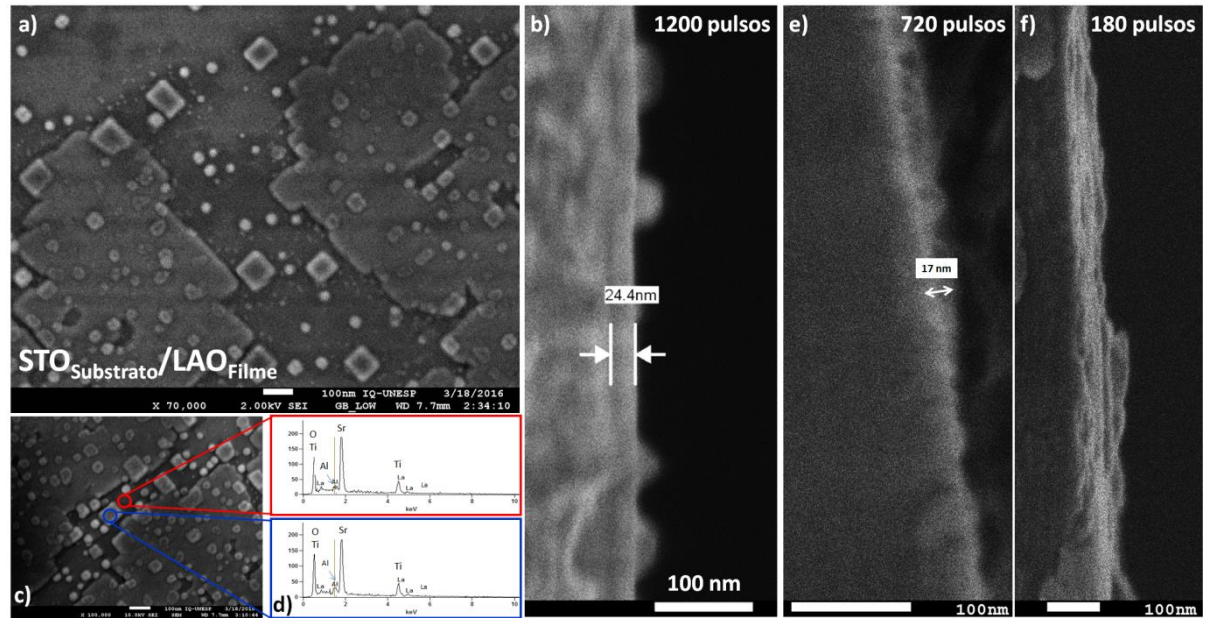
Fonte: o autor.

Os filme de LAO foram depositados sobre STO por deposição no PLD a uma frequência de deposição ( $f_d$ ) de 2Hz, pressão parcial de oxigênio de deposição ( $p_{O_2}$ ) de 0,2 mbar.

Assim foram obtidos filmes com 1200 pulsos variando a temperatura de deposição entre 590 °C a 660 °C e depois de encontrado o ótimo da temperatura de deposição foi avaliado a quantidade de pulsos, isto é, a espessura dos filmes variando entre 90 a 1200 pulsos.

### 5.2.1 Microestrutura do Sistema

Na Figura 34 são observadas as imagens por MEV do filme de LAO obtido a pressão parcial de oxigênio de deposição ( $p_{O_2\text{-dep}}$ ) de 0,2 mbar, em temperatura de deposição ( $T_d$ ) de 660 °C com 1200 pulsos (Figura 34a-d). Sabendo que o modo de crescimento dos filmes é dependente da nucleação no qual o sistema deve estar temporariamente, isto é, em um estado termodinamicamente instável, a deposição por PLD pode proporcionar distintos modos de crescimento. Nesse tipo de deposição pode-se alterar tanto a temperatura como a pressão do sistema e assim ter direta influência nas energias livres de superfície do substrato que depende da orientação cristalina, da superfície do filme, e da interface substrato-filme. Na Figura 34a observa-se a superfície do filme com morfologia quadrada para os grãos. A Figura 34b ilustra a seção transversal do filme, com espessura de 24,4 nm para os 1200 pulsos de deposição. As figuras 34c e 34d ilustram a análise composicional por EDS de duas regiões distintas dos filmes. Ambas regiões apresentaram mesma composição de La, Al, Ti, Sr, e O confirmando o crescimento do filme de LAO por todo o substrato. Nas Figuras 34e e 34f são ilustradas a seção transversal para os filmes obtidos nas mesmas condições de deposição do filme ilustrado na Figura 34a-d, exceto pela quantidade de pulsos: 720 e 180 pulsos, respectivamente. Observa-se o decréscimo da espessura dos filmes, observados para os filmes obtidos com 1200 pulsos para os obtidos a 720 pulsos. O filme obtido com 720 pulsos passa a ter espessura estimada de 17 nm (Figura 34e). No limite de detecção de espessura pela técnica de MEV, estão os filmes com 180 pulsos de deposição. Nesse filme não é possível observar a espessura, a região mais clara observada na Figura 34f corresponde apenas à superfície.

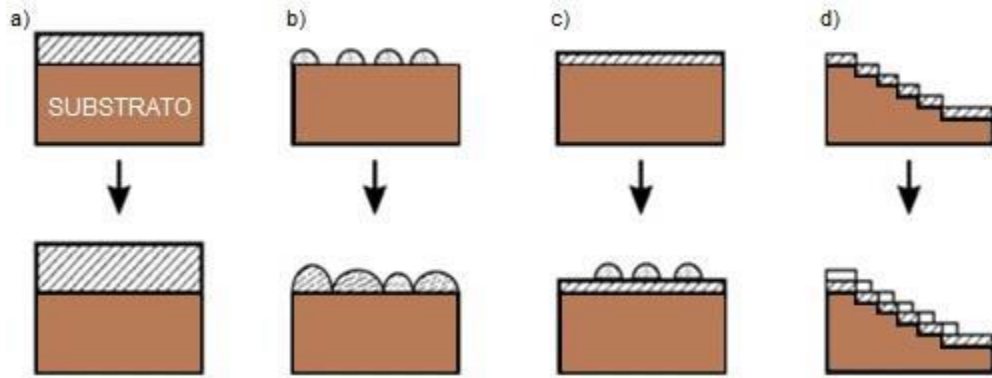


**Figura 34** - MEV para o filme de LAO sobre STO obtido por deposição no PLD.

Fonte: o autor.

Na imagem as seguintes condições foram utilizadas:  $f_d$ : 2Hz,  $p_{O_2-dep}$ : 0,2 mbar,  $T_d$ : 660 °C, 1200 pulsos (a-d), 720 pulsos (e), e 180 pulsos (f).

Para um crescimento ideal de camada por camada (2D) a energia livre total deve ser menor do que a energia livre da superfície do substrato e assim o filme tenderá a crescer no chamado crescimento Frank-Van der Merwe (99) (Figura 35a). Quando a ligação entre o substrato e o filme é fraca, não se gera ganho de energia livre, e as ligações das espécies se tornam mais fortes do que as interações com o substrato e então pequenas ilhas tridimensionais tendem a crescer e se coalescerem, no crescimento Volmer-Weber (100), Figura 35b. Um caso intermediário quando há forte interação substrato-filme levando a contínuas monocamadas, seguido de crescimentos discretos de ilhas é o chamado crescimento Stranski-Krastanov (101), representado na Figura 35c. Por fim um crescimento também observado é encontrado se o substrato consistir de terraços com largura finita, e a mobilidade que as espécies possam mover sobre a superfície for maior do que a largura do terraço, ocorrerá então a nucleação, sem a presença de ilhas e o modo de crescimento é chamado de step-flow (102), Figura 35d. Para o crescimento mais homogêneo e regular dos filmes faz-se necessário que as espécies tenham alta mobilidade sobre a superfície através da energia cinética das espécies e da temperatura de superfície do substrato, junto a uma boa conjugação entre os parâmetros de rede do filme e do substrato (103).



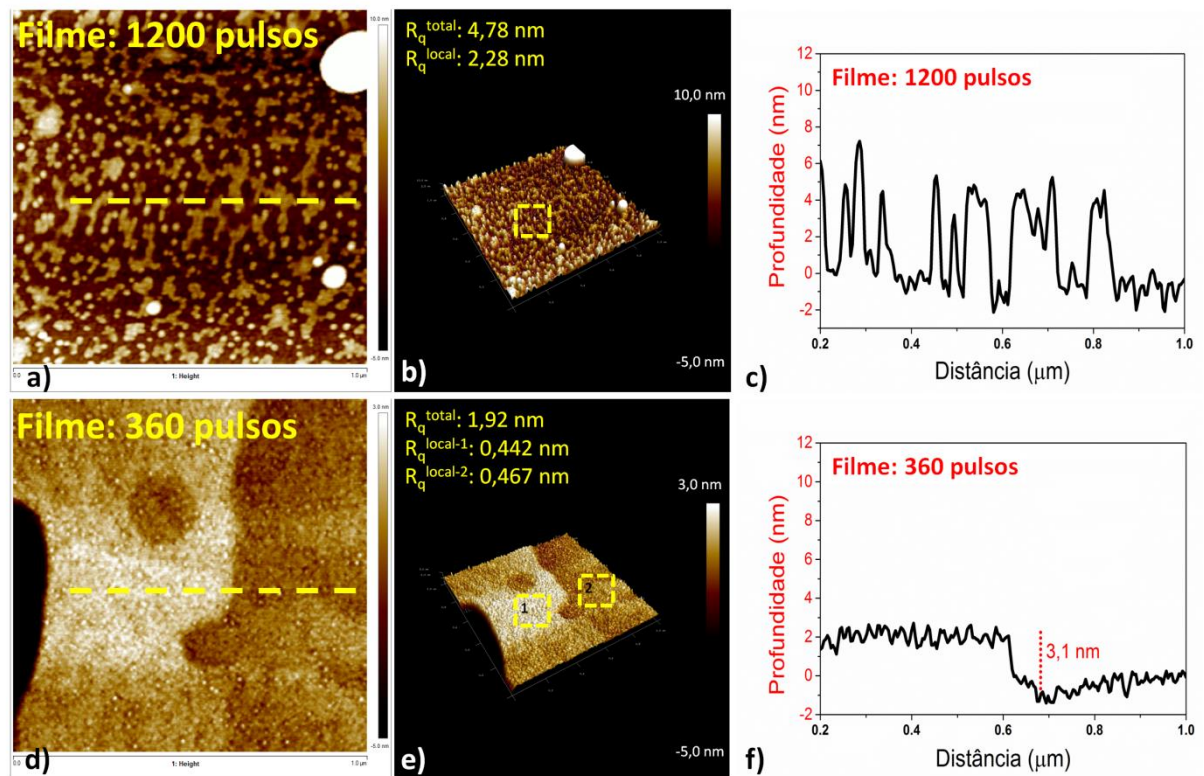
**Figura 35** - Esquema ilustrativo dos modos de crescimento dos filmes por PLD.

Fonte: Adaptado de Christof et al. (103).

Em a) o modo de crescimento camada-por-camada 2D (Frank–van der Merwe), b) crescimento em ilhas 3D (Volmer–Weber), c) camada-por-camada seguido por crescimento em ilhas (Stranski–Krastanov), e d) crescimento step-flow.

Portanto como ilustrado na Figura 34 para este sistema se observa que a superfície do filme (Figura 34a) é composta por pequenas ilhas quadradas tendo indícios de crescimento do filme através de camada-por-camada seguido por ilhas no modo Stranski–Krastanov. A Figura 34b ilustra a seção transversal do material com uma espessura de aproximadamente 24 nm, o que nos indica que a quantidade de 1200 pulsos resulta em um crescimento de 0,0203 nm / pulso. Isto é, um crescimento de aproximadamente uma monocamada de célula unitária (0,39 nm) a cada 20 pulsos.

Na figura 36 são ilustradas as imagens de AFM em 2D, 3D e a varredura de profundidade da topográfica para os filmes obtidos a 610 °C com deposição de 1200 pulsos e 360 pulsos. O filme com 1200 pulsos de deposição é ilustrado na Figura 36a-b uma superfície com formação de ilhas observada pelos círculos em branco, que também foram verificadas nas imagens de MEV. A rugosidade total foi de  $R_q$ : 4,78 nm, Figura 36b, e local, observada dentro dos tracejado amarelo, de  $R_q$ : 2,28 nm que exclui as ilhas da análise. O perfil de profundidade observado na Figura 36c como mostrado na região de análise pelo tracejado linear da figura 36a, ilustra um filme crescido regularmente e não homogêneo.



**Figura 36** - AFM para os filmes obtidos por PLD.

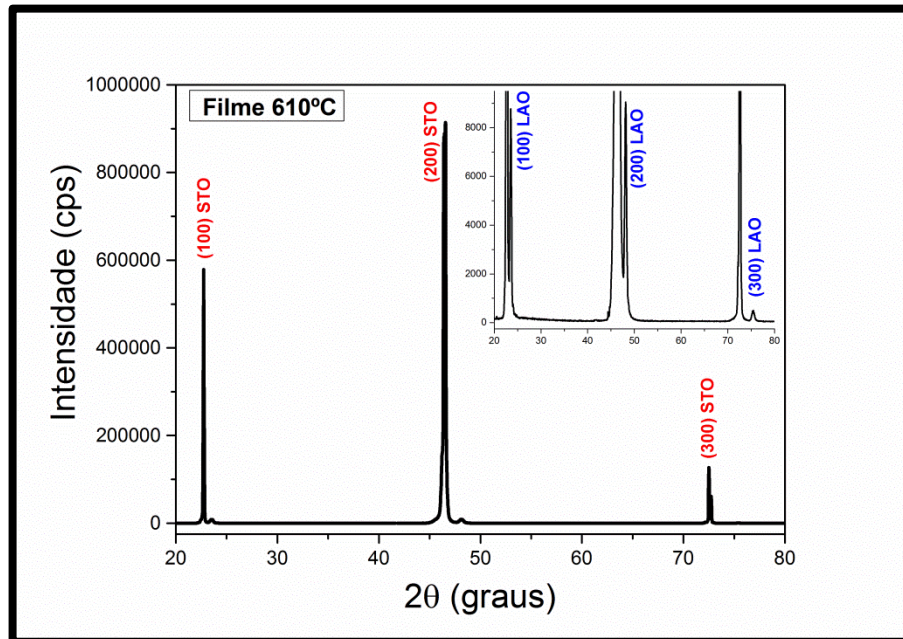
Fonte: o autor.

A imagem ilustra os filmes obtidos nas condições:  $f_d$ : 2Hz,  $p_{O_2-dep}$ : 0,2 mbar,  $T_d$ : 610 °C com deposição de 1200 pulsos (a-c) e 360 pulsos (d-f). Em 2D (a,d), 3D (b,e), e perfil de profundidade (c,f).

Já para o filme com 360 pulsos de deposição é observado nas imagens 2D (Figura 36d) e 3D (Figura 36e) uma superfície mais lisa com rugosidade total duas vezes menor comparado ao filme com 1200 pulsos. Verifica-se que o filme forma degraus entre regiões homogêneas e regulares observado na Figura 36e, para ambas as regiões é mensurado a rugosidade local com valores próximos de  $R_q$ : 0,4 nm. É verificado em trabalhos anteriores (104) que valores com rugosidade  $R_q$  menores do que 0,4 nm são considerados superfícies atômicamente lisas (flats) sugerindo modos de crescimento como camadas-por-camadas (99), em que a superfície final do filme reproduz a morfologia inicial do substrato.

Os filmes foram também caracterizados por difratometria de raios X e ilustrados nas Figuras 37 e 38. A Figura 37 ilustra o filme obtido com 1200 pulsos e depositado a 610°C. Os picos do substrato monocristalino da família ( $h00$ ) do STO são indexados como (100) em 22,74°, os do plano (200) em 46,56°, e do plano (300) em 72,52° em conformidade com a base de dados ICSD do CIF nº 23076 pertencente ao sistema cristalino cúbico do grupo espacial Pm-3m. Já para melhor visualização dos picos referente ao filme LAO, a inserção na Figura 37, ilustra o crescimento orientado e texturizado do filme na família ( $h00$ ). Os picos são

indexados como (100) em  $23,54^\circ$ , para os (200) em  $48,14^\circ$  e para os (300) em  $75,4^\circ$  pertencentes ao grupo espacial Pm-3m. O sistema cristalino cúbico foi indexado conforme a base de dados ICSD 92561.

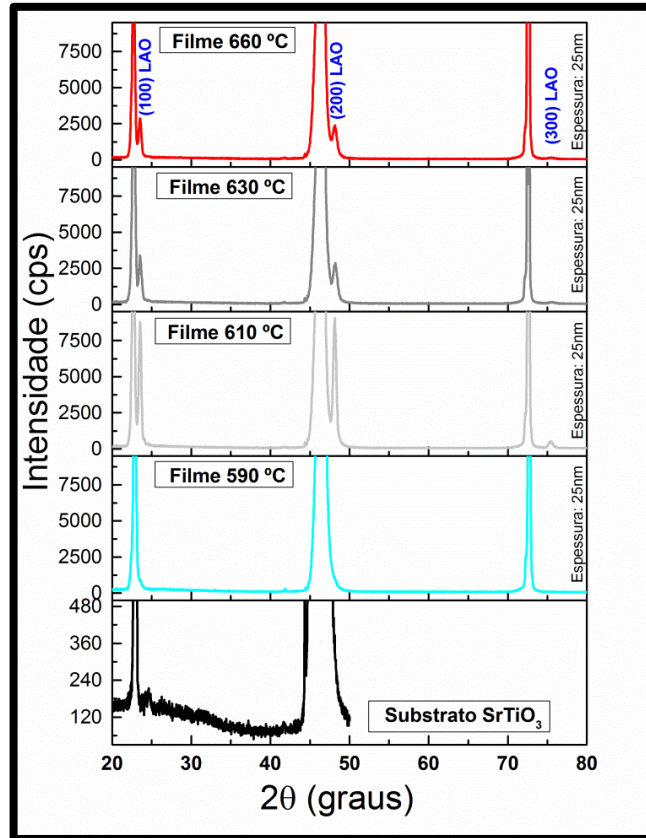


**Figura 37** - Difração de raios X para o filme obtido a 1200 pulsos.

Fonte: o autor.

Nas condições:  $f_d$ : 2Hz,  $pO_{2-dep}$ : 0,2 mbar,  $T_d$ : 610 °C.

Na Figura 38 estão ilustrados os difratogramas para o substrato e para os filmes obtidos a diferentes temperaturas entre  $590^\circ\text{C}$  e  $660^\circ\text{C}$  (todos com 1200 pulsos de deposição). Observa-se que o substrato puro, corroborando os resultados ilustrados na Figura 36, apresenta os picos referentes à família ( $h00$ ). Os difratogramas dos filmes estão na mesma intensidade de contagem por segundo (cps), com o intuito de melhor comparação entre as temperaturas de tratamento térmico utilizado. Observando os difratogramas a melhor condição definida para o crescimento dos filmes foi a que apresentou os picos mais intensos mantendo a orientação texturizado na família ( $h00$ ). Para o filme obtido na temperatura de  $590^\circ\text{C}$ , é observada a ausência dos picos cristalinos do filme o que pronuncia um desordenamento estrutural, talvez, pela insuficiência térmica para cristalização. No filme obtido a  $610^\circ\text{C}$ , são observados todos os picos orientados na família ( $h00$ ). Os filmes obtidos nas temperaturas de  $630^\circ\text{C}$  e  $660^\circ\text{C}$  se observam apenas a família de planos (100) e (200) presentes e ausência do pico referente ao plano (300), também se observa uma redução na intensidade desses picos, comparado ao filme obtido a  $610^\circ\text{C}$ .



**Figura 38** - Difração de raios X para o substrato e os filmes a diferentes temperaturas.

Fonte: o autor.

Os filmes obtidos a  $f_d$ : 2Hz,  $pO_{2-dep}$ : 0,2 mbar, com deposição de 1200 pulsos preparados a diferentes temperaturas de deposição 590°C-660°C.

O fato da ausência do pico referente ao plano (300) e a redução da intensidade dos picos se deve principalmente a maior temperatura utilizada, já que a energia de deposição para ejetar os átomos do alvo em direção ao substrato foi a mesma. A maior energia térmica presente na superfície do substrato no momento da deposição faz com que aumente o estresse dos parâmetros de rede do substrato gerando maior tensão na rede cristalina, como foi verificado em estudos prévios (105). Como verificado na Tabela 8, podemos observar leve deslocamento dos picos (100) e (200) para a esquerda conforme o aumento da temperatura. Esse deslocamento é observado tanto nos picos do substrato como do filme LAO, e esta relacionado à tensão gerada na rede cristalina pela variação da temperatura e tem relação direta com a texturização dos filmes.

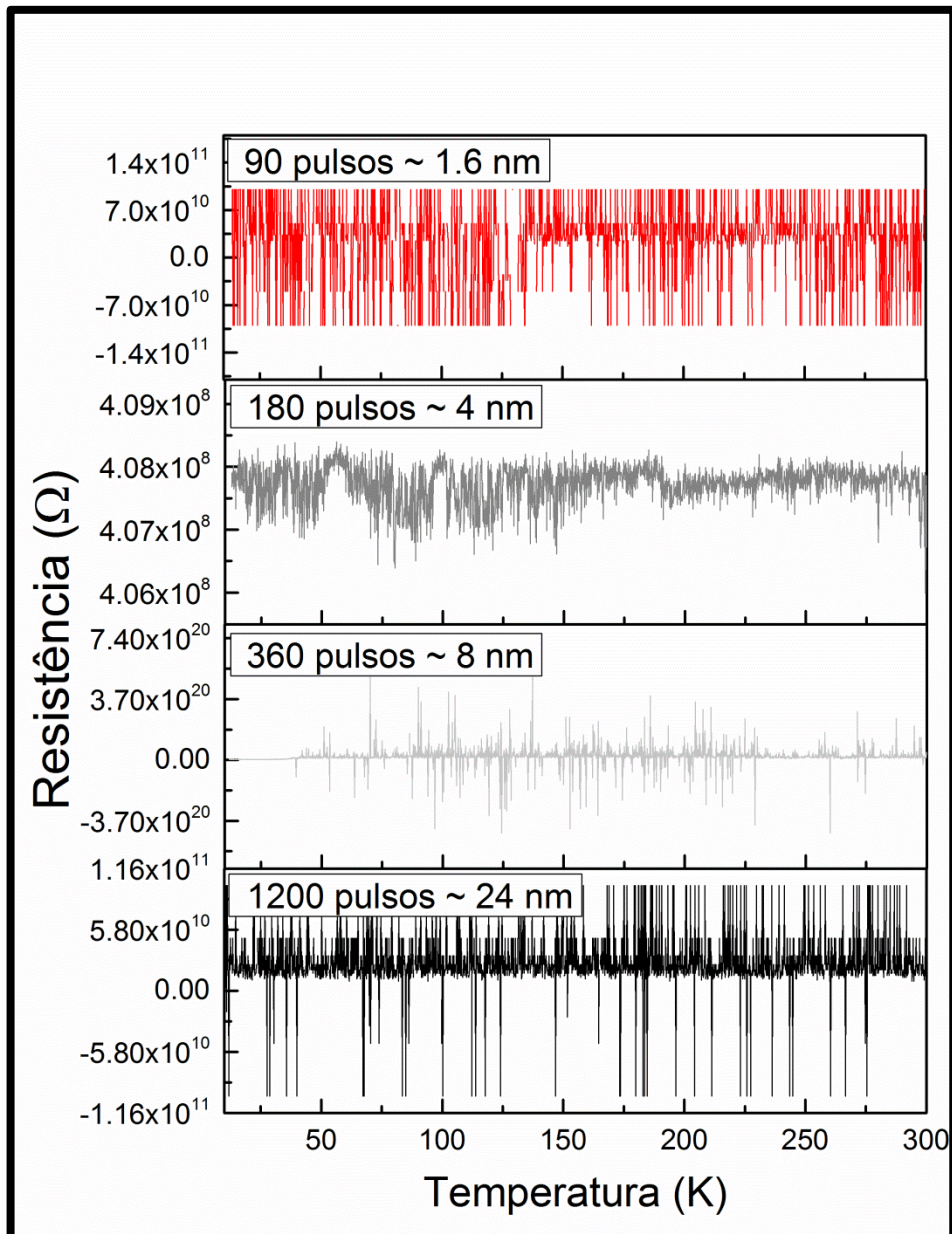
**Tabela 8** - Localização dos picos ( $h00$ ) para os filmes depositados na faixa de 590-660 °C.

Filme	Substrato STO		Filme LAO	
	(100)	(200)	(100)	(200)
660 °C	22,74	46,58	23,62	48,40
630 °C	22,74	46,58	23,68	48,50
610 °C	22,76	46,60	23,78	48,54
590 °C	22,88	46,70	-	-

### 5.2.2 Propriedades de transporte

Para os filmes obtidos a 610 °C em diferentes quantidades de pulsos, o que representa uma variação estimada da espessura entre 1,6 nm a 24 nm, foi realizada análises da dependência da resistência versus a temperatura, ilustradas na Figura 39. Podemos dizer que a resistência é constante por toda a faixa de temperatura (10 a 300 K). Com demasiado ruído nas medidas, por esse motivo valores negativos são observados. Outro fator observável é que a resistência é de ordem superior a  $10^8 \Omega$  para todas as amostras o que representa um comportamento altamente resistivo. A amostra que apresentou o comportamento de menor ruído foi a obtida com 180 pulsos, o que representa aproximadamente 4 nm de espessura ou 10 monocamadas de filme de LAO, considerando  $c = 0,4$  nm da célula unitária do LAO.





**Figura 39** - Temperatura  $\times$  resistência para filmes com deposição entre 1200 a 90 pulsos.

Fonte: o autor.

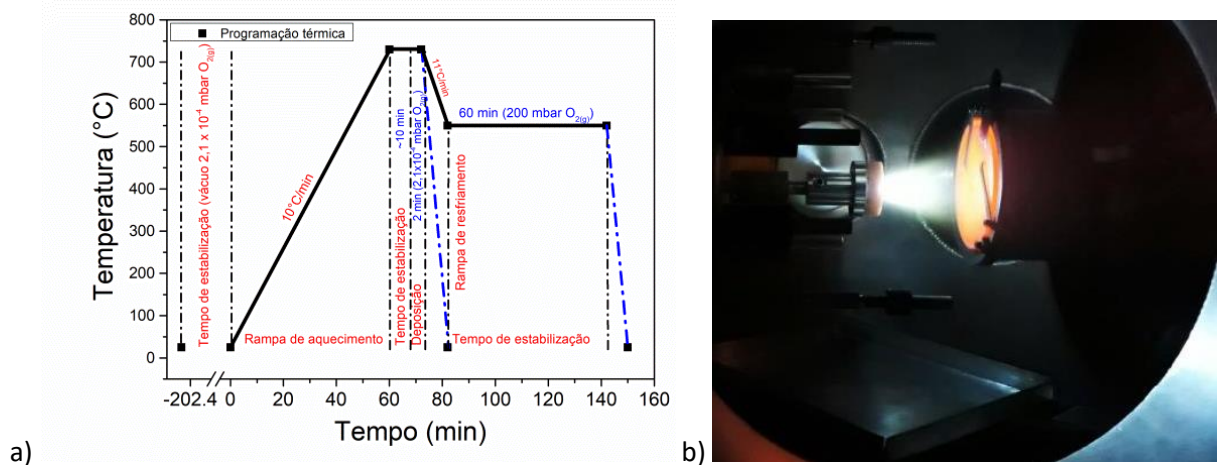
As condições de obtenção para os filmes foram  $f_d$ : 2Hz,  $p_{O_2\text{-dep}}$ : 0,2 mbar,  $T_d$ : 610 °C.

### 5.3 Sistemas 2DEG e TMI

Em continuidade ao observado dos resultados anteriores, no qual todas as amostras resultaram em um comportamento isolante. Bem distante do comportamento metálico esperado, e que, nos inferiria ser um de gás de elétrons bidimensional. Resolvemos então levantar as seguintes questões:

1. A superfície do substrato estava corretamente preparada para a terminação Ti-O?
2. Os eletrodos para medidas elétricas de superfície estavam montados da melhor maneira?
3. Os eletrodos de interface, com o uso do FIB, estavam conectados para análise elétrica?
4. A pressão de oxigênio de deposição estava adequada?

A questão número 1 não representava ser a problemática, visto que análises por espectroscopia no infravermelho das soluções de decapagem, AFM e XPS do substrato antes e após o tratamento de superfície levavam a fortes indícios do processo de remoção das camadas atômicas de SrO e terminação de Ti-O. Com relação à questão número 2, foram feitas várias tentativas otimizando a distância dos eletrodos da superfície o mais próximo possível de se fazer a fotolitografia (feito até a 5  $\mu\text{m}$  de distâncias os eletrodos da superfície), descartando-a. A questão número 3 estava descartada visto à operacionalidade correta no equipamento de microscópio FIB, observado pelas imagens dos eletrodos, expostas na Figura A1 do apêndice. A questão número 4 era fortemente fora de questionamento devido nossa base de conhecimento sobre deposição para o crescimento de filmes óxidos. Contudo, ao sair de nosso senso comum sobre a forma de deposição resolvemos fazer o teste de deposição a pressão de oxigênio mais baixa do que comumente estava sendo feito. Então alteramos o processo de deposição como ilustrado no esquema a seguir da Figura 40a, e realizamos a deposição, sem otimizar a pluma na forma elipsoidal comumente utilizada, Figura 40b. A grande diferença é que na deposição utilizamos uma  $p\text{O}_2$  de  $2,1 \times 10^{-4}$  mbar ao invés de  $p\text{O}_2$ : 0,2 mbar. Estudamos então dois sistemas. O primeiro que foi utilizada a etapa, posterior a deposição, de oxigenação a 550 °C por 1 hora a  $p\text{O}_2$ : 200 mbar. E o segundo sem a etapa de oxigenação, posterior a deposição, no qual após a deposição o sistema é resfriado na mesma pressão de deposição ( $p\text{O}_2$ :  $2,1 \times 10^{-4}$  mbar).



**Figura 40** - Processo de deposição dos filmes 2DEG e TMI e formato da pluma.

Fonte: o autor.

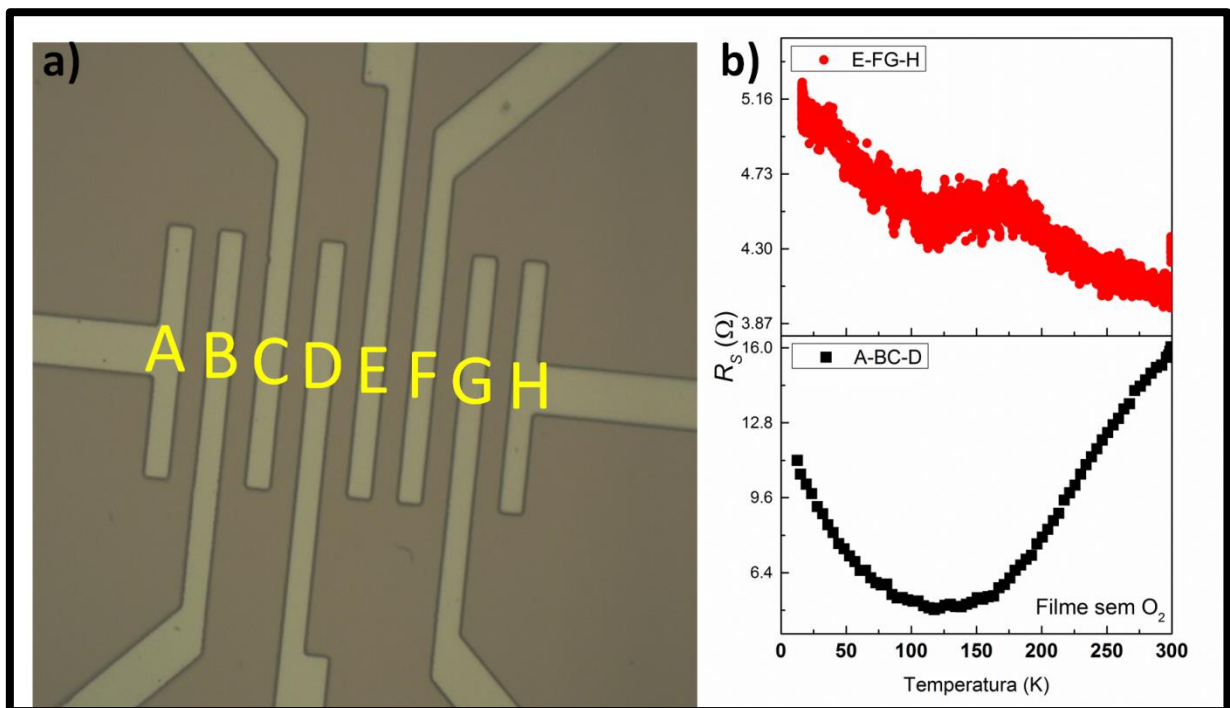
Em a) Os filmes de LAO foram depositados sobre STO por deposição no PLD a  $T_{dep}$ : 730 °C, pressão parcial de oxigênio de deposição ( $pO_2$ ) de  $2,1 \times 10^{-4}$  mbar, e resfriado com e sem oxigenação. b) formato da pluma para esse processo de deposição.

A partir da obtenção dos dois sistemas, com a etapa de oxigenação e sem a etapa de oxigenação, ambos foram caracterizados paralelamente quanto às propriedades de transporte através de resistência em função da temperatura e magnetorresistência; ordenamento estrutural a longa e curta distância através de difratometria de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman; por espectroscopias de fotoelétrons excitados por raios X; e através de fotoluminescência em função da temperatura.

### 5.3.1 Propriedades de transporte

A maneira como os eletrodos foram montados na superfície dos filmes e as curvas de resistência dependente da temperatura  $R(T)$  são ilustradas na Figura 41 para os filmes sem a etapa de oxigenação. Na ordem de determinar o comportamento elétrico dos filmes diferentes regiões da amostra foram analisadas como ilustrado na Figura 41a. Nessa figura esta ilustrada o comportamento elétrico para o filme que não passou pela etapa de oxigenação. A curva para os eletrodos de A a D, no qual é aplicado corrente em A e D e medido tensão em B e C, Figura 41b, exibem duas regiões de declive distintas, que atribuímos a dois mecanismos de condução distintos. A região de transição esta a 125 K. Temperaturas acima desta região, observa-se um caráter metálico devido ao aumento da resistência em função do aumento temperatura, isto é, à medida que a temperatura aumenta a excitação dos fônons também aumentam, ocasionando maior quantidade de eventos de dispersão experimentados pelos

elétrons de condução (106), resultando em um aumento da resistência. Abaixo de 125 K, os dados de resistência mostram um caráter isolante devido ao aumento da resistência com a diminuição da temperatura. No entanto, para os eletrodos de E a H apenas um comportamento isolante foi observado para a faixa de temperatura medida. Concluímos que os filmes que não passaram pela etapa de oxigenação apresentam apenas comportamento isolante ou de uma transição metal para isolante.



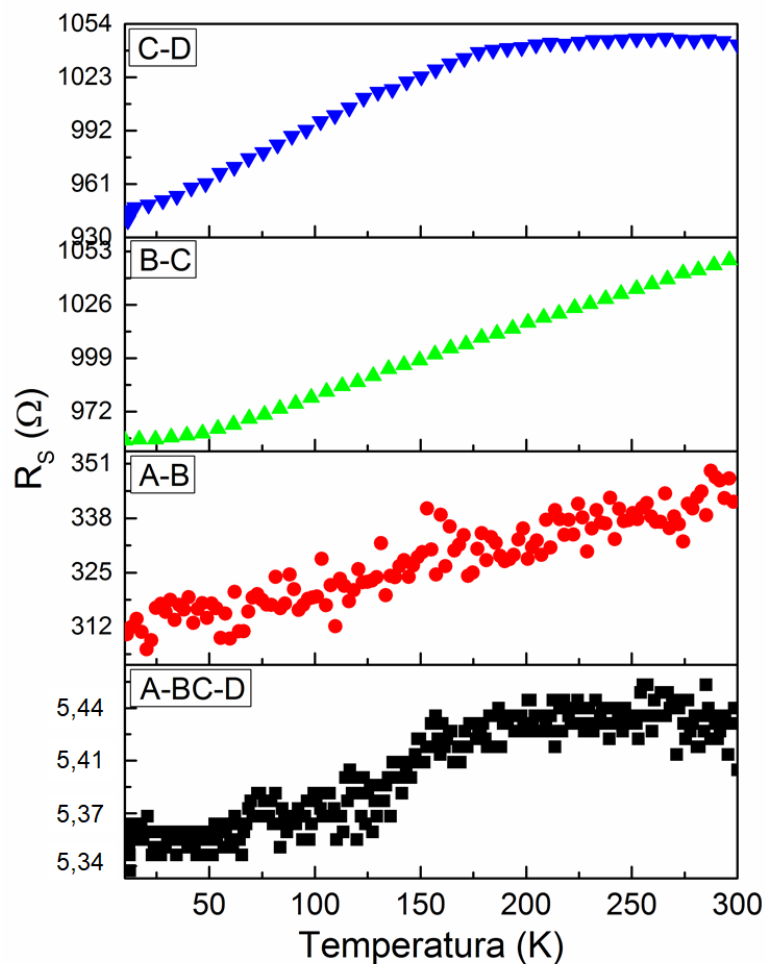
**Figura 41** - Transporte para filmes TMI.

Fonte: o autor.

Ilustração dos eletrodos e curvas de transporte para os conjuntos de amostras sem a etapa de oxigenação. a) ilustrado como os eletrodos foram analisados na superfície dos filmes, a largura das trilhas é de 10  $\mu\text{m}$  separadas por igual distância, b) as curvas de resistência em função da temperatura para os filmes sem a etapa de oxigenação.

Para o conjunto de amostras que passaram pela etapa de oxigenação, Figura 42, os dados de resistência por quatro pontas, medido nos eletrodos de A a D, apresentam comportamento metálico, como escrito anteriormente devido ao aumento da resistência em função do aumento da temperatura, com uma resistência de 5,35  $\Omega$  a 10 K. Finalmente, esse esperado comportamento metálico foi encontrado, e devido esses materiais serem altamente isolantes esse comportamento é uma clara assinatura da presença do gás de elétron bidimensional na interface. Foram realizadas medidas adicionais de duas pontas entre os eletrodos A-B, B-C e C-D e as curvas de resistência resultantes confirmaram o comportamento metálico. As medidas de duas pontas apresentaram maior resistência

comparada às medidas de quatro pontas, com resistência de 312  $\Omega$ , 970  $\Omega$ , e 940  $\Omega$  para as análises nos eletrodos A-B, B-C, e C-D, respectivamente. A maior resistência para essas medidas comparadas às de quatro pontas é esperado, visto que, ao aplicar a corrente ou tensão em apenas um dos eletrodos e realizar a resposta em outro, os portadores de carga podem se movimentar para diversos caminhos e uma resposta mais eficaz do sistema é perdida. Outros filmes foram feitos e as medidas também resultaram nesse comportamento, demonstrando a reprodutibilidade dos resultados encontrados.



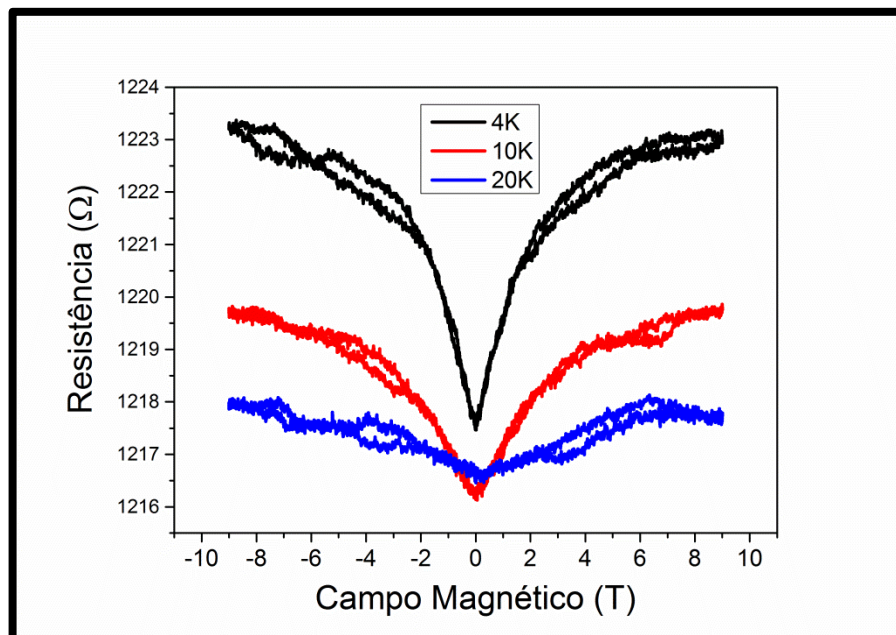
**Figura 42** – Medidas de transporte para filmes 2DEG.

Fonte: o autor.

Curvas de transporte para os conjuntos de amostras com a etapa de oxigenação. Medidas de resistência dependentes da temperatura para os filmes finos oxigenado medido entre os eletrodos A a D.

A fim de confirmar a presença do 2DEG nas amostras uma análise de magnetorresistência foi realizada no filme entre os eletrodos de A a D. A magnetorresistência

é a tendência de um material mudar seu valor de resistência elétrica em função de um campo magnético externamente aplicado. Em nossos resultados, Figura 43, observamos que conforme aumenta o campo magnético há um aumento da resistência, e que existe uma forte magnetoresistência á 4 K e diminui à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento, como foi descrito e explicado na parte da revisão de literatura dessa tese no tópico 3.1.2, confirma a presença do gás de elétrons bidimensional (107–109). Hara et al. (27) estudou o transporte em sistemas com a presença do 2DEG e submetidos a diferentes tipos de barreiras magnéticas e demonstra que a resistência em função do campo magnético exibe uma magnetoresistência positiva, similar aos nossos resultados.



**Figura 43** - Curvas de Magnetoresistência para filme 2DEG.

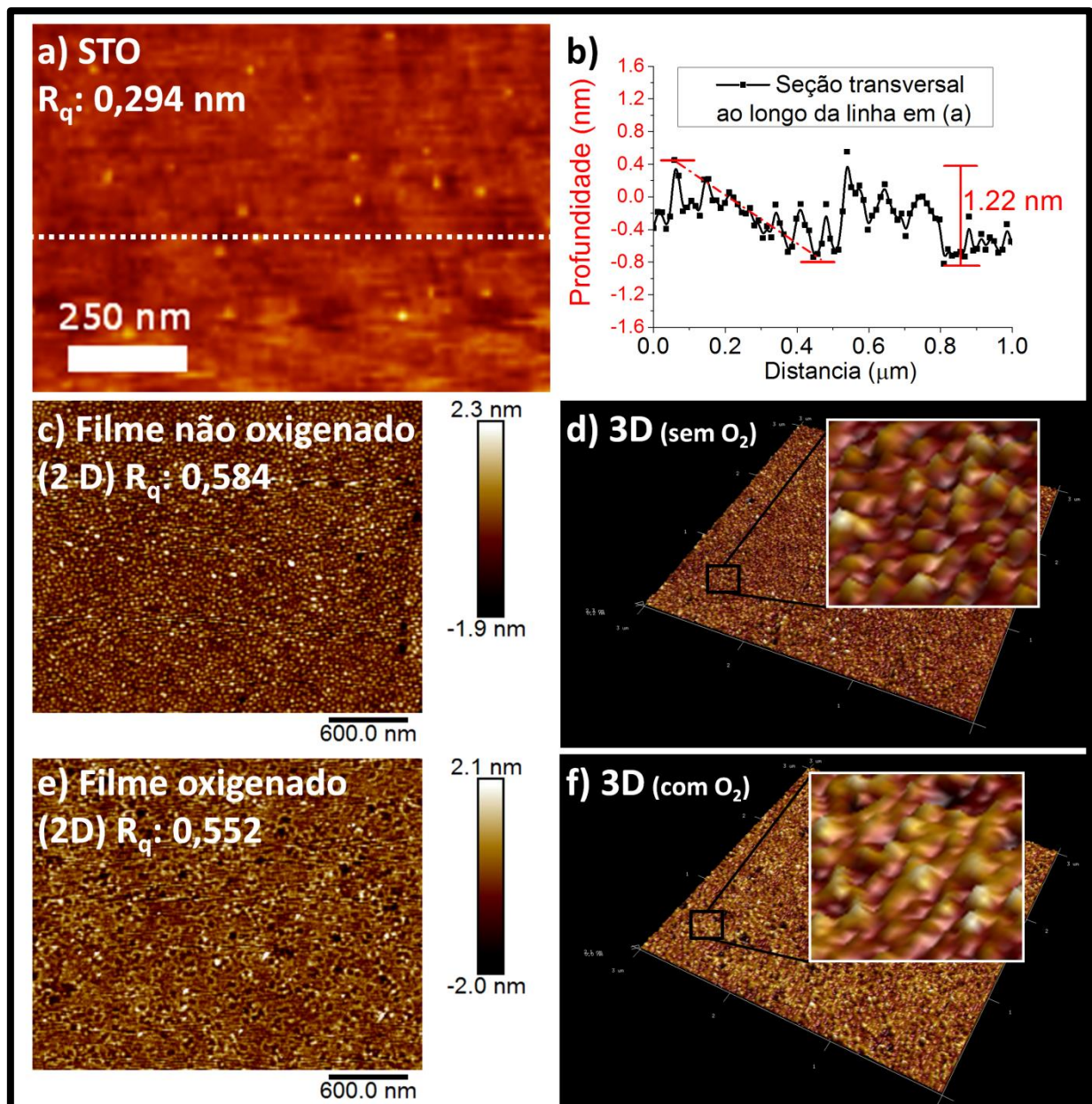
Fonte: o autor.

Campo magnético é aplicado até  $\pm 10$  Tesla a 4 K, 10 K, e 20 K nos eletrodos de A a D do filme oxigenado.

### 5.3.2 Microestrutura dos sistemas

A Figura 44 ilustra as topografias de superfície obtidas por AFM para o substrato com a terminação Ti-O e para os dois conjuntos de filmes usados. Como se observa na imagem para o STO, Figura 44a, não há rachaduras ou trincas e a rugosidade quadrática ( $R_q$ ) para a área de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de varredura foi de 0,294 nm. Ao longo da seção transversal da superfície, observada através da linha pontilhada na Figura 44a, é demonstrado seu perfil de profundidade na Figura 44b. Claramente se observa a formação de terraços de 1,2 nm através

de uma distância aproximada de 500 nm. Este valor corresponde a aproximadamente três células unitárias para o  $\text{SrTiO}_3$  considerando o parâmetro de rede como 0,39 nm. O mesmo perfil tem sido observado por outros autores (82,83) o que implica na remoção das camadas atômicas de SrO da superfície usando o prévio tratamento da superfície e que foi explorado no tópico 5.1.2 dessa tese. Colocou-se novamente esse resultado aqui para facilitar a comparação com os filmes obtidos.



**Figura 44** - Imagens de AFM para o substrato e os sistema 2DEG e TMI.

Fonte: o autor.

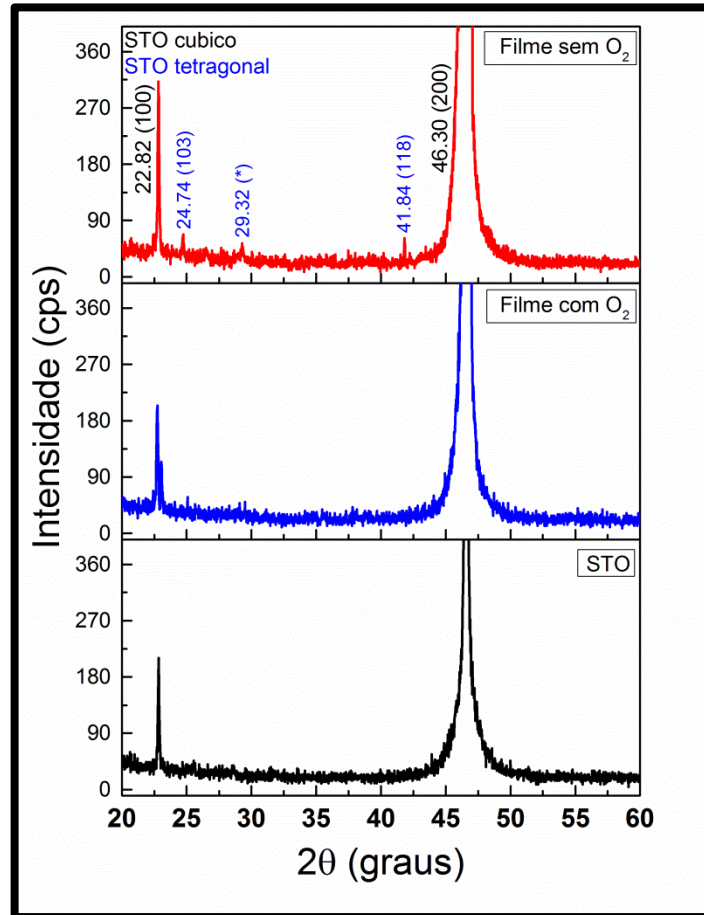
a,b) referem-se ao substrato de STO, c,d) são as imagens 2D e 3D para o sistema não oxigenado, e e,f) para o sistema oxigenado.

A investigação por AFM dos filmes revelaram a formação de pequenos grãos ~ 25 nm para o sistema não oxigenado como visto na Figura 44c com uma rugosidade de ( $R_q$ ) ~ 0,584 nm; e um tamanho médio de grão de 50 nm e  $R_{ms}$  ~ 0,543 nm foram obtido para o sistema oxigenado (Figura 44e). No sistema não oxigenado é possível distinguir claramente os contornos de grão, enquanto que para os filmes oxigenados isto é muito menos definido. O que é possível também ser observado através das imagens 3D (Figuras 44d,f). Ambos os filmes tem uma rugosidade entre 0,4-1,2 nm os quais são considerados filmes lisos apresentando grãos muito pequenos, indicando um modo de crescimento pseudo-bidimensional (Stranski-Krastanov) (95). Como verificado em trabalhos prévios (95,99,110) os menores valores de rugosidades dos filmes, isto é, rugosidade quadrática inferiores a 1,0 nm, significam superfícies lisas com modo de crescimento em camada-por-camada, no qual a superfície final dos filmes reproduz a morfologia inicial do substrato. Isto significa que os filmes obtidos são construídos como interfaces coerentes e super-redes, com estruturas crescidas ordenadamente ou texturizado. Estes fatores de crescimento coerente são principalmente observados nos filmes oxigenados que apresentaram menor rugosidade e ausência da definição dos contornos de grãos. Conseqüentemente, esse foi o filme onde o gás de elétrons bidimensional foi observado.

Foram realizadas análises estruturais a curta e longa distância. A Figura 45 ilustra a análise a longo alcance através dos difratogramas para o substrato STO e os sistemas sem e com as etapas de oxigenação. Os picos relacionados ao difratograma do substrato concordam com os padrões da estrutura cristalina cúbica, grupo pontual Oh, e grupo espacial Pm-3m, da base de dados ICSD CIF n° 23076. Por ser um substrato monocristalino (100), os picos coincidem com a família de planos ( $h00$ ) e localizam-se à 22,8° e 46,6° para os planos (100) e (200), respectivamente. Para ambos os sistemas, com e sem a etapa de oxigenação, os picos relacionados à fase cúbica do STO são também observados. No entanto, uma fase tetragonal,  $I4/mmm$ , da estrutura do STO foi detectada principalmente para o sistema sem a etapa de oxigenação. Os picos localizados a 24,74° e 41,84° são relacionados à fase tetragonal  $Sr_4Ti_3O_{10}$  (ICSD CIF N° 34630). O pico localizado a 29,32°, se relaciona com a fase tetragonal  $Sr_3Ti_2O_7$  (ICSD CIF N° 63740). Os picos de LAO não foram observados devido à espessura dos filmes. Esta análise nos leva a acreditar que clusters do tipo octaédrico e tetraédrico para o STO são formados sobre a superfície do substrato durante a deposição de LAO. Enterkin et al. (111) estudando a superfície do STO tem também reportado a possibilidade desses dois tipos de clusters concomitantemente existindo na superfície. Por



comparação os picos das respectivas bases de dados, cúbica e tetraédrica do STO e cúbica do LAO são escritos na Tabela T1 exposta no apêndice.



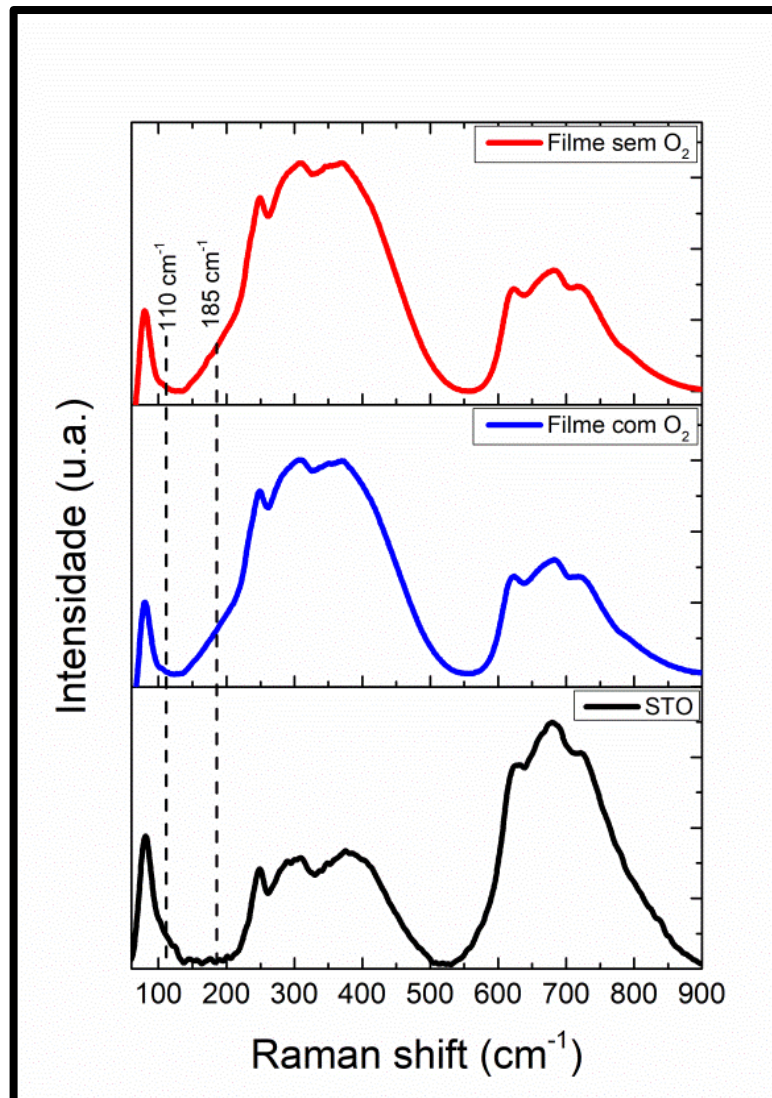
**Figura 45** - Difratoograma de raios X para o substrato e os sistemas 2DEG e TMI.

Fonte: o autor.

Inseridos na figura é possível observar os picos correspondentes aos planos das estruturas cúbicas e tetragonal do STO.

A Figura 46 ilustra as análises a curta distância por espectroscopia de espalhamento Raman para ambos os sistemas de filmes e para o substrato. O titanatos de estrôncio, a temperatura ambiente, tem uma estrutura cúbica ideal, onde há cinco átomos por célula unitária, cada um localiza-se em um ponto do inverso da simetria. No centro da zona de Brillouin, portanto, todos os modos fônons óticos na fase cúbica tem paridades ímpares e a dispersão Raman de primeira ordem ( $TO_m$ ,  $LO_n$ ) são proibidas (112). Por este caminho, o espectro será dominado por espalhamentos de segunda ordem. Os modos fônons óticos aparecem a  $87\text{ cm}^{-1}$  ( $TO_1$ ),  $179\text{ cm}^{-1}$  ( $LO_1$ ,  $TO_2$ ),  $472\text{ cm}^{-1}$  ( $LO_2$ ),  $542\text{ cm}^{-1}$  ( $TO_3$ ),  $792\text{ cm}^{-1}$  ( $LO_3$ ), e a  $265\text{ cm}^{-1}$  para o modo  $F_{2g}$  (113), onde TO e LO são os modos transversal óticos e longitudinal óticos, respectivamente, ilustrados na Figura 47. Para nossos resultados,

espectros da Figura 46, o substrato monocristalino de STO, apresenta uma banda localizada entre  $70\text{ cm}^{-1}$  e  $120\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada, e relaciona-se ao modo TO1. O alargamento dos picos na faixa entre  $235\text{--}445\text{ cm}^{-1}$  e  $625\text{--}725\text{ cm}^{-1}$  são relacionados a modos óticos longitudinais. Modos transversalmente óticos a  $179\text{ cm}^{-1}$  e  $545\text{ cm}^{-1}$  são proibidos para a simetria do monocristal (114), e assim eles não aparecem em nossos resultados.

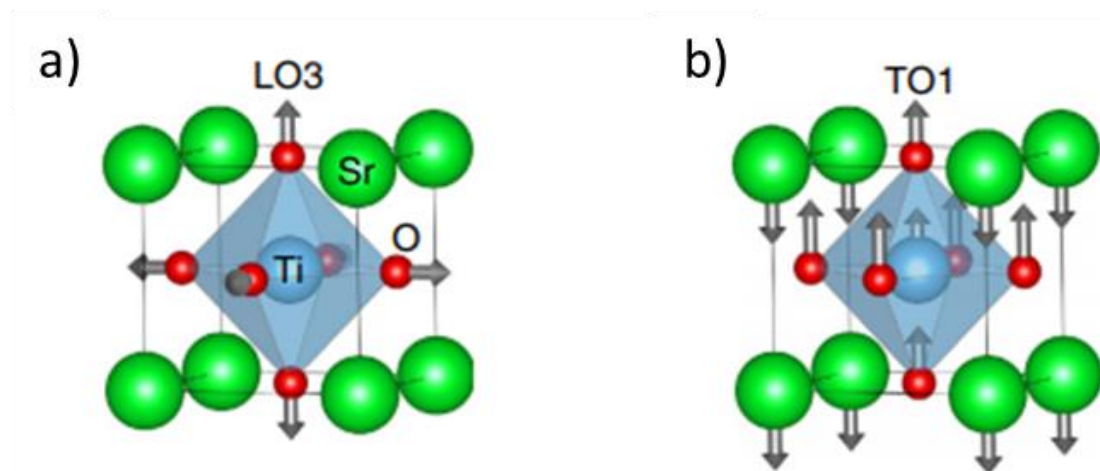


**Figura 46** - Espectros Raman para o substrato e os sistemas 2DEG e TMI.

Fonte: o autor.

Para os resultados Raman da heteroestrutura observa-se a formação de uma banda a  $185\text{ cm}^{-1}$  e a supressão de uma banda a  $110\text{ cm}^{-1}$ , assinalados pela linha pontilhada na Figura 44. O LAO apresenta modos  $A_{1g}$  ocorrendo a  $125\text{ cm}^{-1}$  representando a rotação de oxigênios octaédricos em torno da direção hexagonal  $[001]_h$ ; dois modos  $E_g$ , um em torno de  $155\text{ cm}^{-1}$  relacionado a vibrações de lantânio no plano hexagonal  $(001)_h$ , e outro a  $488\text{ cm}^{-1}$  relacionado

a vibrações de flexão do oxigênio (116,117). É claro para os resultados do espectro da heteroestrutura o modo  $E_g$  a  $185\text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações de La. Os modos  $E_g$  são relacionados a estados duplamente degenerados causados pela polarizabilidade  $\alpha_{xx}$  e  $\alpha_{xy}$ , o que, por sua vez, significa que o filme heteroestruturado de LAO deve apresentar certo grau vibracional em relação ao eixo de simetria no plano xy. No entanto, o modo  $A_{1g}$  do LAO à  $110\text{ cm}^{-1}$  é suprimido na heteroestrutura. Isto pode ocorrer porque esse modo exibe um caráter de deslocamento de simetria ao longo do eixo c da estrutura do LAO que possivelmente está em ressonância com o modo ótico transversal do STO. Como consequência, vibrações dos átomos de oxigênio do eixo de simetria do LAO e aqueles adjacentes aos átomos de STO cancelam o grau de liberdade vibracional (118–120), e conseqüentemente o espalhamento desse modo.



**Figura 47** - Deslocamentos atômicos associados aos modos fônons no  $\text{SrTiO}_3$ .

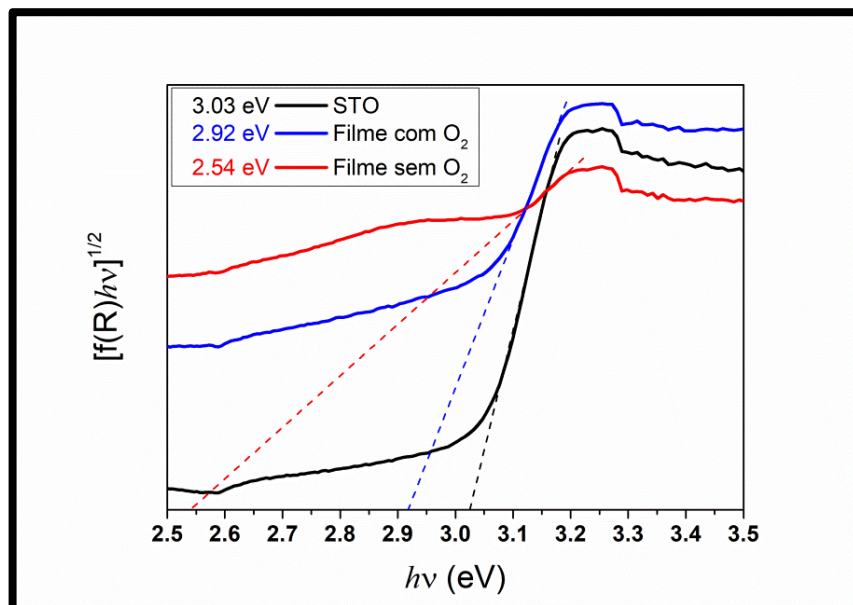
Fonte: Cancellieri et al. (115).

Na imagem as bolas em vermelho, não designadas, são os íons de oxigênio. Em (a) o deslocamento atômico relacionado ao movimento do modo LO3 e em (b) ao modo polar TO1.

Há mudança para a intensidade entre as bandas a  $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  para as heteroestruturas comparando-se ao substrato. Modos vibracionais relacionados a flexão ( $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramento ( $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ ) para clusters octaédricos  $[\text{BO}_6]$  são usualmente considerados para essas regiões (117,121). Na heteroestrutura, comparado ao substrato, os modos vibracionais de estiramento tem diminuído em relação aos modos de flexão, indicando novamente que a formação da heteroestrutura tem interação com o eixo c (quando relacionado a modos de estiramento). Portanto para a heteroestrutura, o aparecimento dos modos vibracionais a  $180\text{ cm}^{-1}$ , os suprimidos modos a  $110\text{ cm}^{-1}$ , e a diferença na intensidade dos

modos  $450/740\text{ cm}^{-1}$ , são evidências que suportam a ideia de interações de interface entre clusters adjacentes sobre o eixo-c durante a formação da heteroestrutura.

Os valores de energia de *band gap* experimental ( $E_{\text{gap}}$ ) do substrato e das heteroestruturas são ilustrados na Figura 48.  $E_{\text{gap}}$  foi calculado usando equações de Kubelka-Munk e Wood-Tauc (122). O substrato absorve fótons na faixa de comprimento de onda de 390-410 nm ( $E_{\text{gap}} = 3,03\text{ eV}$ ), o qual é consistente com dados prévios da literatura (40,123). As heteroestruturas foram caracterizadas por  $E_{\text{gap}} = 2,92\text{ eV}$  (Sistema oxigenado) e  $2,54\text{ eV}$  (Sistema não oxigenado). Esses menores valores de energia de band gap para as heteroestrutura comparadas ao substrato são atribuídos à presença de estruturas de ordem-desordem durante o crescimento dos materiais (81), o que cria subníveis de energia e altera a energia de gap na região do  $\text{SrTiO}_3$ .



**Figura 48** - Gráficos de Tauc com energia de band gap do substrato e sistemas 2DEG e TMI.

Fonte: o autor.

### 5.3.3 Efeitos de ordem-desordem sobre a interface

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi usada para caracterização adicional sobre a composição das amostras. Espectros de XPS relacionados aos constituintes da parte superior da heteroestrutura são ilustrados na Figura 49, enquanto que os constituintes da região de interface são ilustrados na Figura 50. A Figura 49 ilustra o espectro de XPS para o nível do núcleo de Al 2s, La 4d, e Al 2p para ambos os sistemas. Os picos de Al e La são ilustrados depois da normalização para o pico de Al 2s e claramente, a intensidade

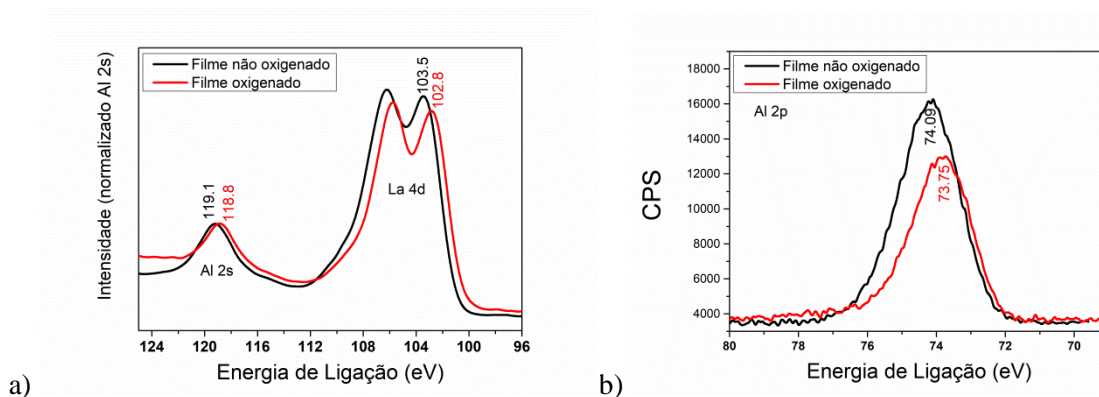
do pico é menor e deslocado para menor energia de ligação para o sistema oxigenado quando comparado ao não oxigenado. Esta análise qualitativa de intensidade/posição já foi mostrada na literatura (67,124). Qiao et al. (67) observou que intensidades iguais foram obtidos quando comparados filmes estequiométricos com monocristais de LAO e tem reportado que a diferença na intensidade é devido a diferenças na estequiometria dos filmes. A mais alta razão estequiométrica La/Al leva a maior intensidade do pico de La 4d. Drera et al. (124), tem também observado diferença na intensidade dos picos de La 4d. Eles tem observado que as amostras que apresentam mais alta intensidade dos picos são isolantes e sugerindo, portanto, que a pressão de deposição de oxigênio tem um relevante efeito sobre a estequiometria catiônica durante a formação do filme. Nesse trabalho foi observado variação em ambos, intensidade e deslocamento dos picos, e se compararmos os resultados para concentração atômica (Tabela 8) nota-se uma importante diferença na estequiometria das amostras. A razão da concentração Al/La é consideravelmente maior para a amostra oxigenada devido ao aumento da concentração de alumínio, esta diferença é acompanhada pelo pequeno deslocamento do pico de Al 2p ( $\Delta E = 0.36$  eV) na amostra oxigenada, Figura 49b.

**Tabela 9** - Composição atômica relativa da amostra oxigenada e não oxigenada.

<b>Amostra</b>	<b>Ti %</b>	<b>Sr %</b>	<b>La %</b>	<b>Al %</b>	<b>Ti/Sr</b>	<b>Al/La</b>
Não oxigenada	0.5	4.8	33.6	61.1	0.1 (5.3%)	1.8 (94.7%)
Oxigenada	1.2	10.4	24.3	64.0	0.1 (11.6%)	2.6 (88.3%)

A explicação para isso pode estar relacionado à variação do número de monocamadas (63); variação do estado de oxidação (125); ou alteração do ambiente químico relacionado à distribuição dos elétrons em torno do íon. A espessura dos filmes foi constante devido ao procedimento experimental para ambos os sistemas. Sobre o estado de oxidação, Palacio et al. (125) observou uma variação mínima de 1,2 eV, enquanto, observou-se nesse trabalho 0,3 eV (pico do Al 2s), o que também excluiu a possibilidade de mudança do estado de oxidação. No entanto, a variação da energia de ligação como resultado do ambiente químico é perfeitamente plausível: a estrutura do filme tem uma configuração de óxido complexo e há diferentes trabalhos (126,127) mostrando que diferentes geometrias de coordenação podem ser alcançadas. O ambiente tetraédrico tem maior energia de ligação do que ambiente octaédrico sem qualquer mudança no estado de oxidação. Acreditamos que isso é similar em nosso caso. Portanto, consideramos que o deslocamento para menor energia de ligação no sistema

oxigenado, assumindo que o crescimento dos filmes a mais baixa pressão de oxigênio tem maior contribuição de clusters tetraédricos, e após a oxigenação uma maior estabilização de clusters octaédricos para a coordenação dos filmes.

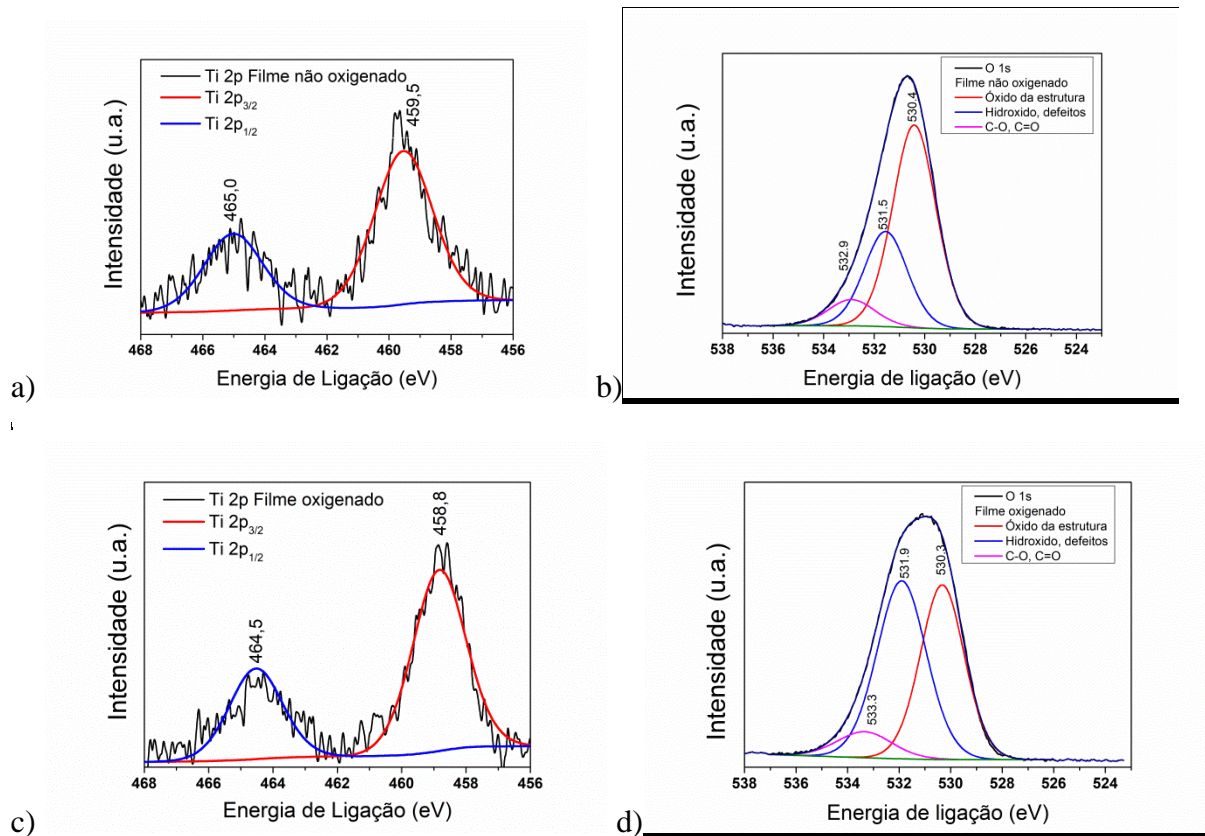


**Figura 49** - Espectro de XPS para Al e La.

Fonte: o autor.

Em a) Al 2s e La 3d e b) Al 2p, coletados dos sistemas oxigenados e não oxigenados.

O Ti, como constituinte da região de interface está ilustrado no espectro de XPS da Figura 50. O metal de transição pode fornecer fortes evidências de alteração do ambiente químico (67) principalmente na região de interface, sendo o Ti ainda detectável por XPS, por haver poucas células unitárias de LAO sobre o substrato. Estudos têm mostrado (68,128) a existência do estado  $Ti^{3+}$  aparecendo como um ombro a menor energia ao lado do pico principal  $2p_{3/2}$  do  $Ti^{4+}$ . Os autores sugerem que o componente  $Ti^{3+}$  está somente presente nas primeiras monocamadas ( $\sim 2$  nm) próximo a interface (68,129), e esta valência é associada com a ocupação dos estados vazios 3d do Ti (63). Este íon poderia difundir na interface e então seria o responsável pela alta mobilidade de carga (128,130). No entanto, Chambers et al. (37) tem mostrado que há uma completa compensação de cargas sobre os íons difundidos na interface (Ti/Al e Sr/La) resultando em uma invariância do estado de oxidação do Ti. Para o Ti, Figuras 50a,c, esta ilustrado o acoplamento spin-orbita do pico de  $Ti 2p_{3/2}$  e  $Ti 2p_{1/2}$ . O sistema não oxigenado tem energia de ligação para o  $Ti 2p_{3/2}$  centrado a 459,5 eV, enquanto para o sistema oxigenado esta deslocado para 458,8 eV, uma variação da energia de ligação de  $\Delta E = - 0.7$  eV. Ambos os valores correspondem ao estado de oxidação do Ti +4. No entanto, a menor energia de ligação para o sistema oxigenado indica que o Ti tem maior densidade eletrônica (131). O pico de O 1s para ambos os sistemas apresentam diferentes simetrias na forma do pico, Figura 50b,d.



**Figura 50** - Espectro de XPS para Ti e O.

Fonte: o autor.

Em a,b) sistema não oxigenado e c,d) sistema oxigenado, para os picos de Ti 2p e O 1s, respectivamente.

O sistema não oxigenado apresenta uma forma de pico afiada e assimétrica como resultado de uma calda no pico para maior energia, enquanto que para o sistema oxigenado a forma de pico é larga e simétrica. Atribuímos três componentes ao envelope do estado de O 1s, que são, da maior para menor energia de ligação: i) grupos  $-\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{O}_2$  adsorvidos ( $\sim 533$  eV), ii) regiões de deficiência de oxigênio comparado a rede cristalina com preenchimento total de oxigênio ( $\sim 531$  eV), e iii) oxigênio da rede cristalina ( $\sim 530$  eV) (132,133). Observamos que para o sistema oxigenado a área correspondente a regiões de deficiência de oxigênio aumenta (49,14 %), comparado ao sistema não oxigenado (29,14 %). Esta região corresponde a um ambiente químico para o oxigênio que não está totalmente circunvizinha por íons de  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{O}^{2-}$  (134).

Com os resultados obtidos dos dois sistemas até o momento diferentes aspectos em relação à interface STO/LAO podem agora serem levantados, tais como:

- A capacidade de hibridização dos orbitais d do Ti em relação a monocamadas (135);
- A formação de clusters com a variação do estado de oxidação do Ti (136);
- A presença de clusters tetraédricos [TiO<sub>4</sub>] e octaédricos [TiO<sub>6</sub>] compartilhados na interface sem variação do estado de oxidação (111).

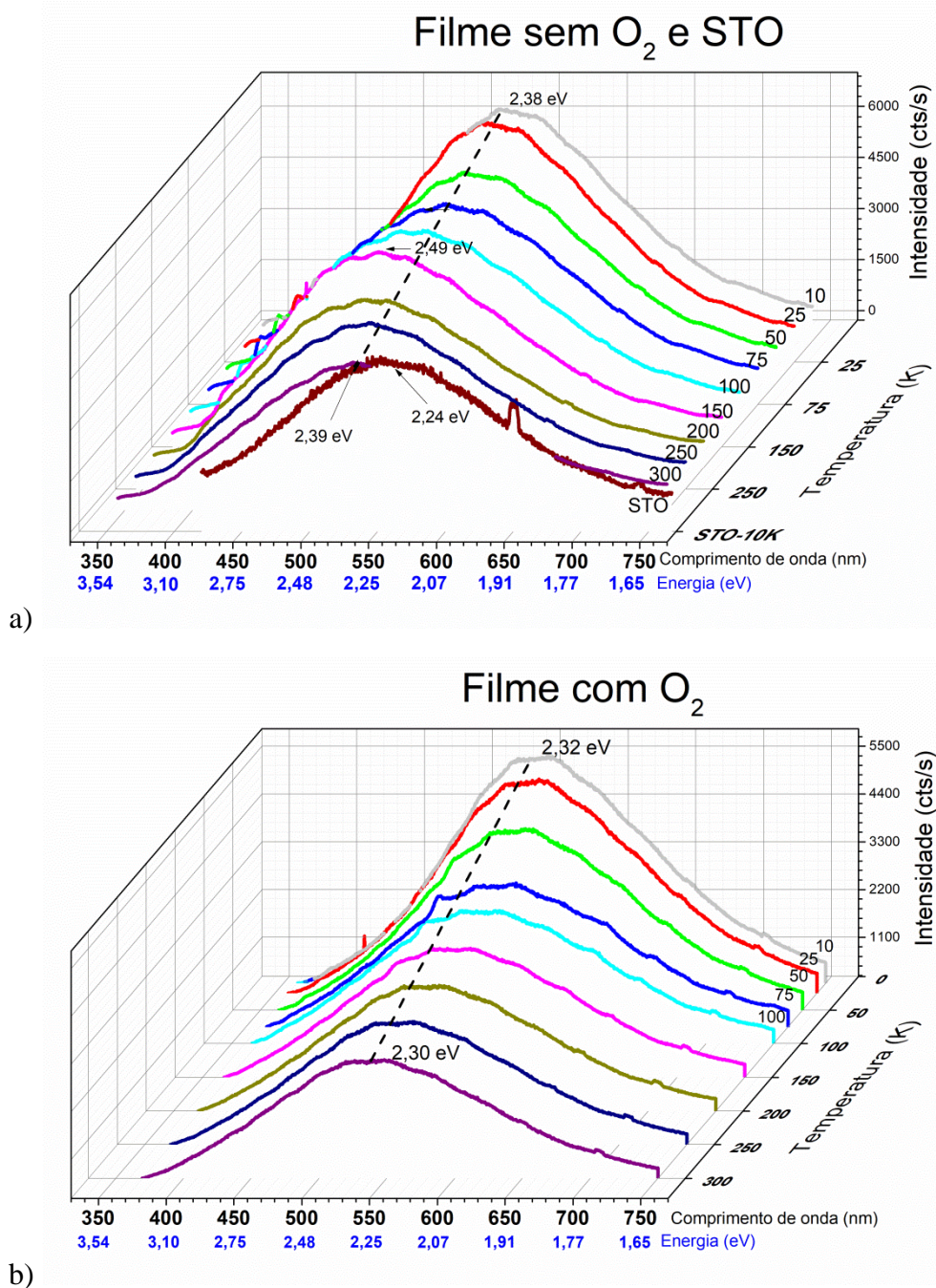
De fato, as propriedades da interface podem apresentar uma ampla gama de explicações para a formação 2DEG que, por sua vez, ainda não foi bem esclarecida. Nesse sentido, espectroscopia de fotoluminescência em função da temperatura, 10-300 K, foi usada para lançar luz sobre este assunto. As duas amostras heteroestruturadas compartilham similar comportamento fotoluminescente. Ambas tem maior intensidade de emissão na região verde de 495-570 nm a baixa temperatura. O sistema oxigenado tem um leve deslocamento do centro de emissão a 2,32 eV (10 K) comparado ao sistema não oxigenado a 2,38 eV (10 K),  $\Delta E = 60$  meV. Desde que o grau de ordem-desordem dos materiais tem uma direta relação sobre o perfil fotoluminescente, o qual é um típico processo multifonons, isto é, um sistema no qual a relaxação ocorre por diversos caminhos, envolvendo numerosos estados possíveis dentro da banda proibida do material (137).

Na Figura 51a é ilustrado o espectro de fotoluminescência do substrato STO mostrando menor intensidade do sinal, o qual foi multiplicado por um fator de 10 para melhor observação do pico de máximo. Isto é esperado, desde que emissão fotoluminescente de óxidos advém de desordem estrutural (137,138), e a amostra de STO é um substrato monocristalino. No entanto, a intensidade de emissão das amostras heteroestruturadas é muito intenso devido a presença de níveis de defeitos no gap causado por efeitos de ordem-desordem e vacâncias de oxigênio (61,72). Para o sistema não oxigenado, comparado ao oxigenado, a variação de temperatura induz algumas mudanças no espectro fotoluminescente. Há uma transição entre 75-150 K caracterizado por um deslocamento e estabilização da intensidade da banda. O deslocamento ocorre de 2,38 eV a 75 K para 2,49 eV a 150 K e retornando a maiores temperaturas de volta a 2,38 eV. Estes deslocamentos podem ser melhores observados na Tabela 10, que demonstram o máximo da emissão fotoluminescente em comprimento de onda e em energia.

Para um completo entendimento da emissão fotoluminescente duas temperaturas foram escolhidas para análise de suas bandas através de sua deconvolução, Figura 52. O primeiro espectro para esse tratamento foi o das amostras analisadas a 10 K, onde os fônons da rede cristalina tem uma menor contribuição, e o segundo a 150 K onde a transição foi



observada. A deconvolução tem sido feita usando a função Gauss. Para o sistema não oxigenado, a 10 K, há uma forte emissão na região verde e uma pequena contribuição da região vermelha; a 150 K há um deslocamento para maiores energia com contribuição para regiões azul e verde.



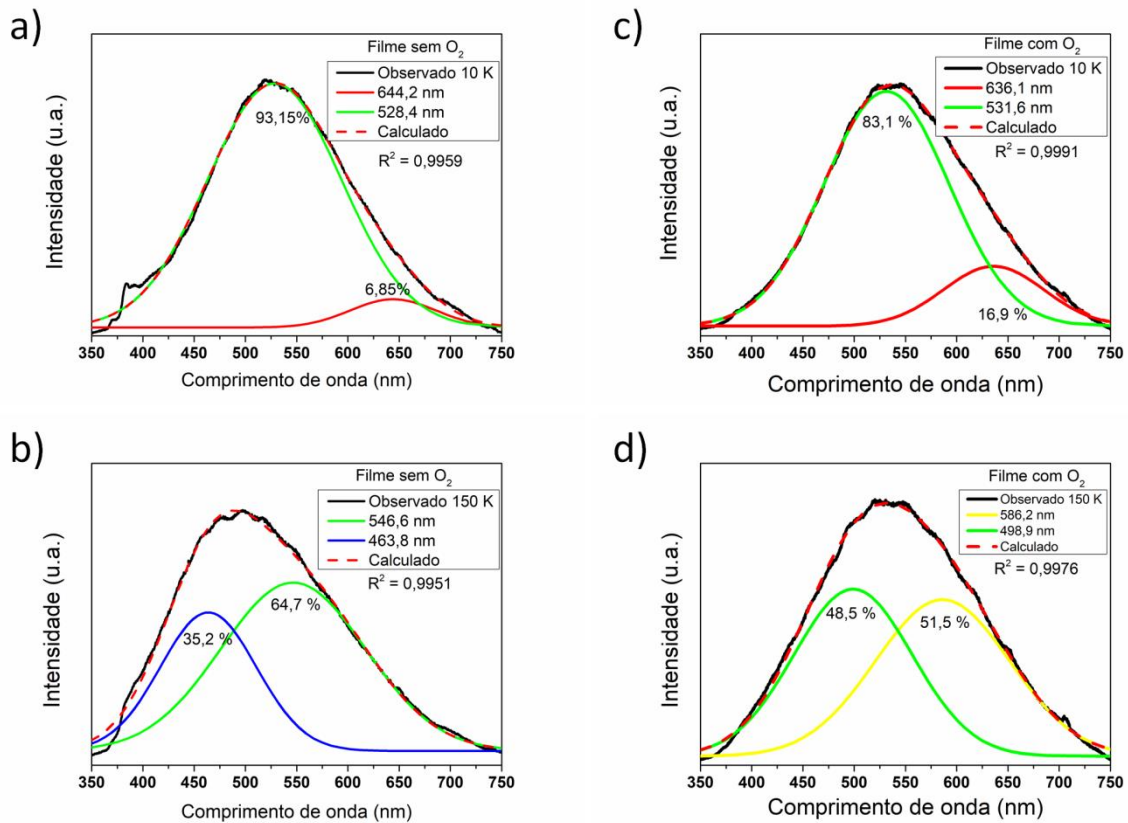
**Figura 51** - Espectro de PL para a) STO e sistema não oxigenado e b) sistema oxigenado.

Fonte: o autor.

As análises foram realizadas entre 10-300 K, o espectro de STO por apresentar baixo sinal foi multiplicado por um fator de 10 para melhor avaliar o sinal.

**Tabela 10** - Emissão dos máximos dos espectros de fotoluminescência.

Faixa de temperatura	Filme sem oxigenação		Filme com oxigenação	
	$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)
10	519,0	2,39	533,8	2,32
25	519,7	2,39	534,4	2,32
50	520,6	2,38	537,1	2,31
75	520,1	2,38	536,2	2,31
100	500,1	2,48	535,5	2,32
150	497,5	2,49	534,6	2,32
200	503,8	2,46	536,4	2,31
250	519,2	2,39	536,4	2,31
300	521,3	2,38	536,2	2,31

**Figura 52** - Deconvolução do espectro de PL.

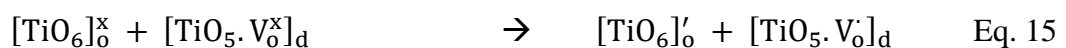
Fonte: o autor.

Em a e b para o filme sem a etapa de oxigenação, e em c e d para o filme com a etapa de oxigenação, mensurado a PL a 10 K e 150 K, respectivamente.

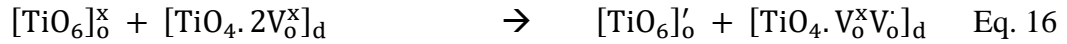
O sistema oxigenado tem similar emissão a menores temperaturas, maior contribuição para região verde e menor para região vermelho. No entanto, não foi observado mudança na região de transição. Há somente um leve deslocamento para maiores energias, do vermelho para o amarelo. Este deslocamento pode ser energeticamente explicado usando vacâncias do tipo mono ( $V_o^\bullet$ ) e duplamente ( $V_o^{\bullet\bullet}$ ) ionizado. Como vacâncias monoionizada apresentam energia de aproximadamente 80 meV abaixo da banda de condução, consideramos que o sistema não oxigenado apresentando  $\Delta E = 100$  meV entre 10-150 K, podem representar esse tipo de vacância.

#### 5.3.4 Comportamento 2DEG e TMI

Os defeitos gerados no material são produzidos termodinamicamente pelo equilíbrio de energia (custo para gerar o defeito) e entropia (quanto ganha para gerar o defeito), conforme estudado por Reinle-Schmitt et al. (75) que sugeriu que o comportamento 2DEG advém de uma camada estequiométrica entre Sr/Ti e um comportamento isolante estaria relacionado a uma camada rica em Sr. No entanto, a partir dos nossos resultados de XPS, observamos que a razão Ti/Sr para ambos os sistemas, 2DEG ou TMI, são as mesmas. Portanto, não é uma razão estequiométrica que leva ao comportamento 2DEG, mas sim os defeitos decorrentes do formador de rede cristalina, o Ti. O que esta de acordo com cálculos *ab initio* (139) que preveem aumento considerável da covalência de ligação de Ti-O próximo à superfície, tornando o Ti importante para a estrutura eletrônica dos defeitos de superfície. Como compreendido a coordenação do titânio na estrutura cúbica se dá por clusters do tipo  $[TiO_6]$ , no entanto, análises realizadas por nosso grupo através de XANES e EXAFS (140,141) demonstram um menor numero de coordenação de Ti-O, através de clusters  $TiO_5$  causados por formação de vacâncias de oxigênio ( $V_o^\bullet$ ,  $V_o^{\bullet\bullet}$ ). Acreditamos, através dos resultados de PL ( $\Delta E = 100$  meV) e também através de estudos já realizados por EPR (72,142), que possam existir defeitos rasos, ou seja, poucos meV abaixo da banda de condução, do tipo intrínseco, como a vacância monoionizada de oxigênio,  $V_o^\bullet$ , relacionada à variação de energia (Eq. 15). Para alcançar esse estado, o processamento do sistema de interface passa pelo seguinte caminho de acordo com o uso das notações de Kroger-Vink:



Sendo os clusters do tipo ordenado, com o símbolo ‘o’ ao lado do colchete, e ‘d’ para o tipo de cluster desordenado no sistema, e  $[\text{TiO}_6]_o'$  como o estado doador de elétrons. O ambiente tetraédrico observado nas análises DRX é então formado (Eq. 16); este atuará, desde que o elétron seja preso, como o estado doador dos elétrons para o sistema:



Conforme relatado pela teoria do campo cristalino neste estado tanto o ambiente químico orbital (143) como o elétron da vacância monoionizada atuam como doadores de elétrons. Conforme verificado no esquema ilustrado na Figura 53.

Considerando três itens: i) as condições para o 2DEG, ii) a fonte de elétrons para esse gás, e iii) o efeito confinante. A diferença para a heteroestrutura que apresenta o comportamento 2DEG e TMI está no efeito confinante, isto é nos clusters de alumínio. Para o comportamento TMI, o sistema ao ser obtido não teve a etapa de oxigenação, e assim na falta de oxigênio conforme observado pela análise de XPS, os clusters de alumínio tendem a ser acomodados em um ambiente com deficiência de oxigênio, tendendo ao tetraédrico. Para isso, mais vacâncias monoionizadas surgirão no sistema (Eq. 17), ora capturando ora liberando elétrons, e assim verificamos a transição metal isolante no sistema (Figura 41b).

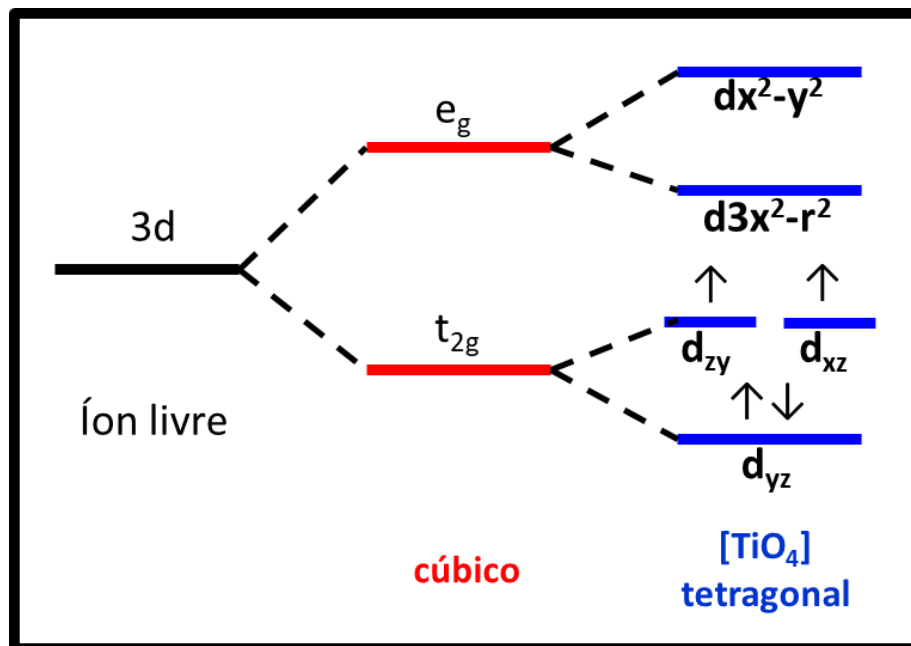


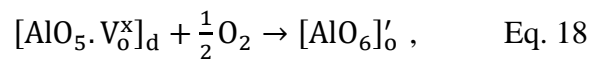
Figura 53 - Diagrama orbital para clusters tetraédricos  $[\text{TiO}_4]$ .

Fonte: o autor.

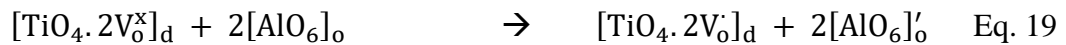


Nesse caso, os defeitos permanecem na estrutura, no entanto, estes não são ativos e o comportamento 2DEG não é verificado.

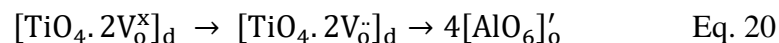
Em contrapartida, no comportamento 2DEG, o sistema passa pelo estágio de oxigenação, o que aumenta a difusibilidade do íon Al pela estrutura difundindo-o para a parte superior do filme. Por isso aparece em maior quantidade na análise XPS, fazendo com que haja a complexação dos clusters de alumínio para ambiente octaedro com a oxigenação do sistema (Eq. 18), como observado nas análises de XPS para um ambiente octaedro para o Al na amostra oxigenada.



Causando a não captura do elétron da interface e ao mesmo tempo aprisionando-o (Eq. 19), e gerando o 2DEG. Como também já foi estudado por Filatova et al. (144) o qual demonstra a proibida hibridização dos orbitais  $p-d$  para simetria  $O_h$  do Al.



Podendo resultar em um efeito cascata na interface, tal como ilustrado na equação 20.



Nos estudos de Chambers et al. (2010) (37) mostra-se que os valores numéricos dos deslocamentos da banda e a extensão da flexão de banda (onde há existência do poço quântico de elétrons no gás) na interface determinam as propriedades do potencial de confinamento

necessário para manter os elétrons dentro da região interfacial. Sendo a presença dos diferentes tipos de vacância os responsáveis por alterar a energia de band gap, mostrado por Longo et al. (79). Os diferentes tipos de desordem podendo alterar a predominância de um determinado tipo de vacância (81). Acredita-se que o conjunto de fatores de distorções estruturais e níveis energéticos relacionados à estrutura de interface e vacâncias de oxigênio são os fatores relevantes ao estado de gás de elétrons bidimensional nesse tipo de interface.

## 6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho os objetivos foram alcançados e obteve-se, pela primeira vez no Brasil, o gás de elétrons bidimensional na interface dos óxidos de banda isolante SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>. O trabalho foi desenvolvido durante todo seu curso atentando-se as mais recentes descobertas referentes à heteroestrutura SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>. O alvo utilizado no processo foi obtido por mistura de óxidos, livre de impurezas e com alta densidade, ideal para deposição dos filmes de LAO através da técnica por PLD. A superfície dos substratos de STO foi tratada por método químico, as etapas do processo de remoção do SrO puderam ser analisadas por técnica espectroscópica de infravermelho, e a superfície do substrato antes e após o tratamento de decapagem foram analisados por XPS e AFM, as quais forneceram indícios da remoção da camada em escala atômica do SrO para a terminação TiO. A etapa de deposição dos filmes foi explorada experimentalmente a fim de obter os melhores parâmetros físico-químicos de deposição para obtenção do gás de elétrons. Verificou-se que o modelo fenomenológico de deposição por PLD para o crescimento de óxidos cristalinos impossibilita a formação da interface necessária ao comportamento metálico, obtendo-se um material com comportamento isolante. Em sequência ao estudo experimental, foi observado que a pressão parcial de O<sub>2</sub> de 10<sup>-4</sup> mbar para a etapa de deposição, sem a otimização da pluma dentro da câmara do equipamento, possibilitou a formação da interface geradora do 2DEG. Outra etapa de fundamental importância alcançada na tese foi mensurar as propriedades de transporte elétrico na região de interface, contando com técnicas de litografia e utilização do microscópio de feixe de íon focalizado (FIB) para o preparo dos eletrodos. Com esse aporte foi possível determinar e comprovar a existência do gás de elétrons na interface através dos gráficos de aumento da resistência em função da temperatura e de magnetoresistência. A fim de avaliar o estado doador e confinante dos portadores de cargas na interface, um segundo sistema foi propositalmente obtido e avaliado, chamado de sistema TMI. Esse sistema foi obtido ausentando-se uma das etapas do processo de deposição, a de oxigenação do sistema. Com isso pôde-se avaliar o grau de ordem-desordem dos clusters formados no sistema. E se supõe que o estado doador para o 2DEG é composto por um ambiente deficiente em oxigênio na interface, resultando na formação de clusters tetragonais do Ti. E o estado confinante por um ambiente octaédrico, nesse trabalho por clusters octaedros de Al.

## 7 ETAPAS FUTURAS

A compreensão do comportamento do gás de elétron bidimensional entre óxidos de bandas isolantes abre imenso campo de pesquisa sobre esse novo tipo de dispositivo. Trabalhos futuros, além dos que vem sendo relatado, podem explorar diversas questões, como:

- Realizar um estudo teórico da interface STO/LAO, para maior suporte das interações possíveis.
- Estudar a relação do tempo prévio de deposição, a alta temperatura, baixa  $pO_2$  e antes da deposição do filme de LAO, a fim de verificar a influência desse parâmetro na formação da superfície do STO e obtenção do gás na interface.
- Verificar a formação de heteroestruturas com monocamadas de filmes de óxido de alumínio e óxido de lantânio, formando interfaces  $SrTiO_3/Al_2O_3$  e  $SrTiO_3/La_2O_3$ , assim poderia verificar a influência dos clusters puramente de Al e se o ambiente químico da perovskita contribui para o aprisionamento dos portadores de carga.
- Analisar a formação de heteroestruturas com monocamadas de óxidos que atuam como eletrodos, tais como  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$  (LSCO),  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO),  $SrRuO_3$  (SRO), e  $LaNiO_3$  (LNO). Estimando assim um possível aumento da mobilidade de cargas na interface.
- Realizar medidas de excitação e supressão de fotoluminescência.



## REFERÊNCIAS

- 1 Ohtomo, A; Hwang, H.Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface. **Nature**, v. 427, n. 6973, p. 423–6, 2004.
- 2 Hwang, H.Y. et al. Emergent phenomena at oxide interfaces. **Nature Publishing Group**, v. 11, n. 2, p. 103–113, 2012.
- 3 Choi, K. K. et al. Size effects on electron-electron interactions in GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As heterostructures. **Physical Review B**, v. 32, n. 8, p. 5540–5542, 1985.
- 4 Wess, B. J. et al. van Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. **Physical Review Letters**, v. 60, n. 9, p. 848–850, 1988.
- 5 Novoselov, K. S. et al. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.
- 6 Kozuka, Y. et al. Insulating phase of a two-dimensional electron gas in Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/ZnO heterostructures below  $\nu=13$ . **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 84, n. 3, p. 1–4, 2011.
- 7 Imada, M. et al. Metal-insulator transitions. **Reviews of Modern Physics**, v. 70, n. 4, p. 1039–1263, 1998.
- 8 Wang, J. et al. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. **Science (New York, N.Y.)**, v. 299, n. 5613, p. 1719–22, 2003.
- 9 Huijben, M. et al. Defect engineering in oxide heterostructures by enhanced oxygen surface exchange. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 42, p. 5240–5248, 2013.
- 10 Coey, J.M.D.; Pickett, W.E. Magnetism at the edge: New phenomena at oxide interfaces. **MRS Bulletin**, v. 38, n. 12, p. 1040–1047, 2013.
- 11 Liang, H. et al. Giant photovoltaic effects driven by residual polar field within unit-cell-scale LaAlO<sub>3</sub> films on SrTiO<sub>3</sub>. **Scientific reports**, v. 3, p. 1975, 2013.
- 12 Teixeira, G.F. et al. Photoluminescence in NaNbO<sub>3</sub> particles and films. **Materials Letters**, v. 139, p. 443–446, 2015.
- 13 Manfroi, D.C. et al. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART A, p. 14483–14491, 2014.
- 14 Nakagawa, N. et al. Why some interfaces cannot be sharp. **Nature Materials**, v. 5, n. 3, p. 204–209, 2006.
- 15 Qiao, L. et al. Surface Science Cation mixing, band offsets and electric fields at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001) heterojunctions with variable La:Al atom ratio. v. 605, p. 1381–1387, 2011.
- 16 Liu, Z.Q. et al. Atomically flat interface between a single-terminated LaAlO<sub>3</sub> substrate and SrTiO<sub>3</sub> thin film is insulating. **AIP Advances**, v. 2, n. 1, p. 012147, 2012.
- 17 Barnham, K.; Vvedensky, D. **Low-Dimensional Semiconductor Structures: Fundamentals and Device Applications**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 408 p.
- 18 Jacoboni, C. **Theory of Electron Transport in Semiconductors: A Pathway from**

**Elementary Physics to Nonequilibrium Green Functions.** 1. ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 590 p.

19 Yu, P. Y.; Cardona, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and materials properties.** 4. ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999. 778 p.

20 Lyklema, J. **Fundamentals of interface and colloid science.** 1. ed. London: Academic Press, 1991. 751 p.

21 Willett, R. L. et al. Anomalous sound propagation at  $\nu=1/2$  in a 2D electron gas: observation of a spontaneously broken translation symmetry? **Physical Review Letters**, v. 65, n. 1, p. 112–115, 1990.

22 Annadi, A. et al. Anisotropic two-dimensional electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (110) interface. **Nature communications**, v. 4, p. 1838, 2013.

23 Kittel, C. **Introdução a física do estado sólido.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 430 p.

24 Barbeta, V.B.; Jardim, R.F. Metais , isolantes e transições de fase metal-isolante. **Pesquisa & Tecnologia FEI**, v. 28, p. 50–59, 2006.

25 Parker, P.M. **The bohr-sommerfeld model of the atom.** Michigan State University, 2000. Disponível em: <[http://www.physnet.org/modules/pdf\\_modules/m309.pdf](http://www.physnet.org/modules/pdf_modules/m309.pdf)> Acesso em: 26 jan. 2018.

26 Davies, J.H. **The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction.** Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 460 p.

27 Hara, M. et al. Magnetotransport in 2DEG with magnetic barriers. **Physica E**, v. 12, p. 224–228, 2002.

28 Brinkman, A. et al. Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides. **Nature materials**, v. 6, n. 7, p. 493–6, 2007.

29 Hara, M. et al. Magnetotransport in 2DEG with magnetic barriers. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 12, n. 1–4, p. 224–228, 2002.

30 Davison, M. et al. Temperature and angular dependence of magnetoresistance oscillations in a 2deg subjected to a periodic potential. **Physica B: Condensed Matter**, v. 165–166, p. 867–868, 1990.

31 Chiquito, A.J. et al. Quantum interference in intentionally disordered doped GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As superlattices. **Physical Review B**, v. 66, p. 035323, 2002.

32 Efetov, D.K.; Kim, P. Controlling electron-phonon interactions in graphene at ultrahigh carrier densities. **Physical Review Letters**, v. 105, p. 256805, 2010.

33 Costa, I.M. et al. Metal to insulator transition in Sb doped SnO<sub>2</sub> monocrytalline nanowires thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 120, n. 22, 2016.

34 Altshuler, B.L. et al. Metal-insulator transition in 2D: Resistance in the critical region. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 9, n. 2, p. 209–225, 2001.

35 Zhang, J.Y. et al. Symmetry lowering in extreme-electron-density perovskite quantum wells. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 25, p. 1–5, 2013.

36 Dagotto, E.; Tokura, Y. Strongly Correlated Electronic Materials: Present and Future. **MRS Bulletin**, v. 33, n. 11, p. 1037–1045, 2008.

37 Chambers, S.A. et al. Instability, intermixing and electronic structure at the epitaxial LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) heterojunction. **Surface Science Reports**, v. 65, n. 10–12, p. 317–352,

2010.

38 Ohta, S. et al. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- Or Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 34106, 2005.

39 Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal Applied Crystal**, v. 44, p. 1272–1276, 2011.

40 Wang, L. et al. The photocatalysis and mechanism of new SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. **Solid State Sciences**, v. 31, p. 85–90, 2014.

41 Johnsson, M.; Lemmens, P. Crystallography and Chemistry of Perovskites. In: Kronmuller, H.; Parkin, S. **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials**. 2007, DOI: 10.1002/9780470022184.hmm411.

42 Johnsson, M.; Lemmens, P. Perovskites and thin films - crystallography and chemistry. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 264001, 2008.

43 Chang, C.H.; Shen, Y.H. Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst. **Materials Letters**, v. 60, n. 1, p. 129–132, 2006.

44 Chen, A. et al. Dielectric Polarization Processes in Bi:SrTiO<sub>3</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 2, p. 191–196, 2000.

45 Zhang, S. et al. Magnetism in SrTiO<sub>3</sub> before and after UV irradiation. **Applied Surface Science**, v. 335, p. 115–120, 2015.

46 Lu, Q. et al. Fabrication and luminescent properties of Ce:LaAlO<sub>3</sub> translucent ceramics. **OPTICAL MATERIALS**, v. 42, p. 35–38, 2015.

47 Lemanski, K. et al. Efficient up-conversion emission and energy transfer in LaAlO<sub>3</sub> doped with Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup> ions. **OPTICAL MATERIALS**, v. 34, p. 1990–1993, 2012.

48 Sønsteby, H. H. et al. Deposition and x-ray characterization of epitaxial thin films of LaAlO<sub>3</sub>. **Thin Solid Films**, v. 550, p. 90–94, 2014.

49 Popovici, I.C. et al. Structural characterisation of lanthanum aluminate synthesized by the Pechini method. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 10, n. 11, p. 2942–2946, 2008.

50 Robertson, J. Band offsets, Schottky barrier heights, and their effects on electronic devices. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 31, p. 50821, 2013.

51 Christen, H. et al. Dielectric properties of sputtered SrTiO<sub>3</sub> films. **Physical Review B**, v. 49, n. 17, p. 12095–12104, 1994.

52 Sakudo, T.; Unoki, H. Dielectric Properties of SrTiO<sub>3</sub> at Low Temperatures. **Physical Review Letters**, v. 26, n. 14, p. 851–853, 1971.

53 Edge, L.F. et al. Measurement of the band offsets between amorphous LaAlO<sub>3</sub> and silicon. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 5, p. 726–728, 2004.

54 Krupka, J. et al. Dielectric properties of single crystals of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, NdGaO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and MgO at cryogenic temperatures. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 42, n. 10, p. 1886–1890, 1994.

55 Ohtomo, A.; Hwang, H.Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface. v. 427, p. 423–427, 2004.

56 Thiel, S. et al. Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures. **Science (New York, N.Y.)**, v. 313, n. 5795, p. 1942–5, 2006.

- 57 Ohtomo, A. et al. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. **Nature**, v. 419, n. 6905, p. 378–80, 2002.
- 58 Hilgenkamp, H. Novel transport phenomena at complex oxide interfaces. **MRS Bulletin**, v. 38, n. 12, p. 1026–1031, 2013.
- 59 Huijben, M. et al. Defect engineering in oxide heterostructures by enhanced oxygen surface exchange. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p. 5240–5248, 2013.
- 60 Shalom, M. et al. Shubnikov-de Haas oscillations in SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> interface. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 20, p. 1–4, 2010.
- 61 Longo, V. M. et al. First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> perovskites. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 124, n. 5–6, p. 385–394, 2009.
- 62 Aezami, A. et al. Exchange interaction, electronic structure and magnetic properties of (LaMnO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> superlattices: Ab initio study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 778–782, 2014.
- 63 Treske, U. et al. Universal electronic structure of polar oxide hetero-interfaces. **Nature Publishing Group**, v. 5, p. 14506, 2015.
- 64 Moetakef, P. et al. Toward an artificial Mott insulator: Correlations in confined high-density electron liquids in SrTiO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 86, p. 201102, 2012.
- 65 Ghosh, R. et al. Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. **Journal of Applied Physics** v. 2689, n. 2004, 2016.
- 66 Savoia, A. et al. Polar catastrophe and electronic reconstructions at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface: Evidence from optical second harmonic generation. **Physical Review B**, v. 80, p. 75110, 2009.
- 67 Qiao, L. et al. Epitaxial growth, structure, and intermixing at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface as the film stoichiometry is varied. **Physical Review B**, v. 85408, p. 1–10, 2011.
- 68 Lee, P.W. et al. Hidden lattice instabilities as origin of the conductive interface between insulating LaAlO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>. **Nature Communications**, v. 7, p. 12773, 2016.
- 69 Willmott, P.R. et al. Structural basis for the conducting interface between LaAlO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 155502, 2007.
- 70 Kalabukhov, A. et al. Effect of oxygen vacancies in the SrTiO<sub>3</sub> substrate on the electrical properties of the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 12, p. 2–5, 2007.
- 71 Siemons, W. et al. Origin of Charge Density at LaAlO<sub>3</sub> on SrTiO<sub>3</sub> Heterointerfaces: Possibility of Intrinsic Doping. **Physical Review Letters**, v. 98, p. 196802, 2007.
- 72 Longo, V.M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO<sub>3</sub>: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 23515, 2008.
- 73 Kröger, F.A. et al. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid State Physics**, v. 3, n. I, p. 310–435, 1956.
- 74 Gunkel, F. et al. Transport limits in defect-engineered LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> bilayers. **Nanoscale**, v. 7, n. 3, p. 1013–1022, 2015.

- 75 Reinle-Schmitt, M.L. et al. Chemistry and structure of homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> films and their influence on oxide-heterostructure interfaces. **Nanoscale**, v. 6, n. 5, p. 2598, 2014.
- 76 Meyer, R. et al. Cationic surface segregation in donor-doped SrTiO<sub>3</sub> under oxidizing conditions. **Journal of Electroceramics**, v. 9, n. 2, p. 101–110, 2002.
- 77 Gunkel, F. et al. High temperature conductance characteristics of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-heterostructures under equilibrium oxygen atmospheres. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 1, p. 1–4, 2010.
- 78 Liu, X. et al. Theoretical calculations on layered perovskites: implications for photocatalysis. **Complex Metals**, v. 1, n. 1, p. 103–121, 2014.
- 79 Longo, V.M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO<sub>3</sub>: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 23515, 2008.
- 80 Pan, X. et al. Defective TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 9, p. 3601, 2013.
- 81 Amoresi, R.A.C. et al. Electrosteric colloidal stabilization for obtaining SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction: Microstructural evolution in the interface and photonics properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1621–2631, 2018.
- 82 Kawasaki, M. et al. Atomic control of the SrTiO<sub>3</sub> Crystal Surface. **Science**, v. 266, p. 1540–1542, 1994.
- 83 Koster, G. et al. Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 20, p. 2920–2922, 1998.
- 84 Schou, J. Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5191–5198, 2009.
- 85 Chiquito, A.J. (2011). **Laboratório NanoLab – Transporte eletrônico em nanoestruturas**. Disponível em: <http://www.nanolab.ufscar.br> Ultimo acesso: 03 de abril 2018.
- 86 Willett-gies, T. et al. Vibrational properties of bulk LaAlO<sub>3</sub> from Fourier-transform infrared ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 571, p. 620–624, 2014.
- 87 Stuart B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons. 2004. DOI: 10.1002/0470011149.
- 88 Mojet, B.L. et al. Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 12, p. 4643, 2010.
- 89 Genty, C.; Reversat, G. Isotopic analysis of tritiated water. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 9, p. 1710–1715, 1973.
- 90 Vaqueiro, P. et al. Synthesis of yttrium iron garnet nanoparticles via coprecipitation in microemulsion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 501–504, 1997.
- 91 Silva, C.D.G. da et al. A new, efficient and recyclable [Ce(I-Pro)]<sub>2</sub>(Oxa) heterogeneous catalyst used in the Kabachnik–Fields reaction. **RSC Advances**, v. 6, n. 32, p. 27213–27219, 2016.
- 92 Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. 2006. DOI: 10.1002/9780470027318.a5606.

- 93 Melo, R.S. et al. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109–115, 2015.
- 94 FIZ Karlsruhe. ICSD Partners. **Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: [http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd\\_partners.html?&L=1&cHash=01a97bd0993f364350cfb8cabd19f9d7](http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_partners.html?&L=1&cHash=01a97bd0993f364350cfb8cabd19f9d7). Acesso em: 30 jan. 2018.
- 95 Golalikhani, M. et al. Narrow growth window for stoichiometric , layer-by-layer growth of LaAlO<sub>3</sub> thin films using pulsed laser deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 443, p. 50–53, 2016.
- 96 Gupta, A. Gas-phase oxidation chemistry during pulsed laser deposition of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-S films. **Journal of Applied Physics**, v. 73, p. 7877, 1993.
- 97 Zhao, J.-L. et al. Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD). **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 3–4, p. 507–512, 2005.
- 98 Cichetto Jr., L. et al. Influence of substrate on structural and transport properties of LaNiO<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition. **AIP ADVANCES**, v. 7, n. 2, 2017.
- 99 Frank, F.C. et al. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 198, n. 1053, p. 205–216, 1949.
- 100 Volmer, M., Weber A., Nucleus formation in supersaturated systems. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 119, p. 277, 1926.
- 101 Stranski, I.N. and K. Theory of orientation separation of ionic crystals. **Acad. Wiss. Math.-Naturw. Klasse Iib**, v. 146, p. 797, 1938.
- 102 Sunagawa, I. **Preparation and Properties of Solid State Materials**. Dekker, New York.: 1982.
- 103 Schneider, C.W. Laser Ablation and Thin Film Deposition. In: **Springer Series in Materials Science**. 2010, p. 89–112.
- 104 Golalikhani, M. et al. Narrow growth window for stoichiometric , layer-by-layer growth of LaAlO<sub>3</sub> thin films using pulsed laser deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 443, p. 50–53, 2016.
- 105 Khakani, M.A. El. et al. Effect of the deposition temperature on the properties of iridium thin films grown by means of pulsed laser deposition. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 8, p. 3241–3246, 1999.
- 106 Chiquito, A.J. et al. Electron-electron scattering in Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 3, p. 449–451, 2008.
- 107 Renshaw Wang, X. et al. Parallel charge sheets of electron liquid and gas in La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 18282, 2016.
- 108 Lifshitz, I.M.; Peshanski, G. Galvanomagnetic characteristics of metals with open fermi surfaces. **Soviet Physics JETP**, v. 35, n. 8, p. 875–883, 1959.
- 109 Abrikosov, A.A. Galvanomagnetic Phenomena in Metals in the Quantum Limit. **Soviet Physics JETP**, v. 29, n. 4, p. 746–753, 1969.
- 110 Golalikhani, M. et al. Stoichiometry of LaAlO<sub>3</sub> films grown on SrTiO<sub>3</sub> by pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 27008, p. 1–5, 2013.
- 111 Enterkin, J.A. et al. A homologous series of structures on the surface of SrTiO<sub>3</sub> (110). **Nature Materials**, v. 9, p. 245–248, 2010.

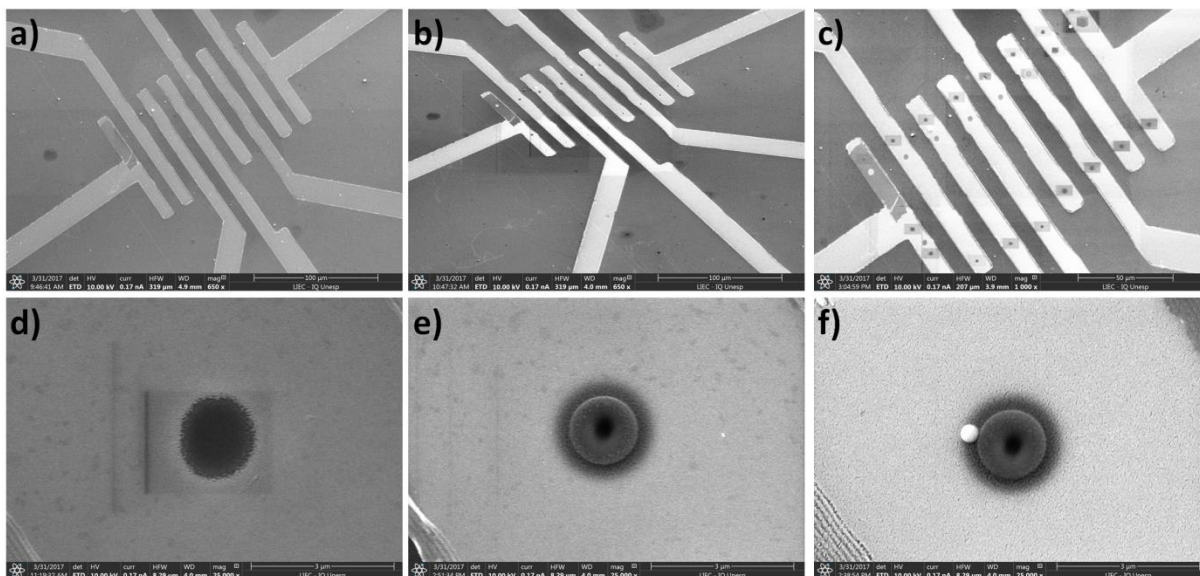
- 112 Zhang, Y. et al. Controllable formation of resistive switching filaments by low-energy  $H^+$  irradiation in transition-metal oxides. **Applied Physics Letters**, v. 101, p. 43502, 2012.
- 113 Denisov, V. N. et al. Hyper-Raman Scattering By Vibrational Excitations in Crystals, Glasses and Liquids in Crystals, Glasses and Liquids. **Physics Reports**, v. 151, n. 1, p. 1–92, 1987.
- 114 Merkulov, V. I. et al. Metal–oxide bilayer Raman scattering in  $SrTiO_3$  thin films. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 25, p. 3291–3293, 1998.
- 115 Cancellieri, C. et al. Polaronic metal state at the  $LaAlO_3/SrTiO_3$  interface. **Nature Communications**, v. 7, p. 10386, 2016.
- 116 Sathe, V. G.; Dubey, A. Broken symmetry in  $LaAlO_3$  single crystal probed by resonant Raman spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 38, p. 382201, 2007.
- 117 Abrashev, M. V. et al. Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites  $LaAlO_3$  and  $LaMnO_3$ . **Physical Review B**, v. 59, n. 6, p. 4146–4153, 1999.
- 118 Grzeszczyk, M.; Gołasa, K.; et al. Raman scattering of few-layers  $MoTe_2$ . **2D Materials**, v. 3, n. 2, p. 25010, 2016.
- 119 Altendorf, E. et al. Temperature dependences of the 340-, 440-, and 500- $cm^{-1}$  Raman modes of  $YBa_2Cu_3O_y$  for  $6.7 < y < 7.0$ . **Physical Review B**, v. 47, n. 13, p. 8140–8150, 1993.
- 120 Zhang, X. et al. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 2757–2785, 2015.
- 121 Aruta, C. et al. Preparation and characterization of  $LaMnO_3$  thin films grown by pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 23910, 2006.
- 122 Wood, D. L.; Tauc, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.
- 123 Benthem, K. Van et al. Bulk electronic structure of  $SrTiO_3$ : Experiment and theory. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 12, p. 6156–6164, 2001.
- 124 Drera, G. et al. Band offsets and density of  $Ti^{3+}$  states probed by X-ray photoemission on  $LaAlO_3/SrTiO_3$  heterointerfaces and their  $LaAlO_3$  and  $SrTiO_3$  bulk precursors. **Physical Review B**, v. 87, p. 1–9, 2013.
- 125 Palacio, C.; Arranz, A. Oxidation of iron deposited on polycrystalline aluminum surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 44, p. 10805–10811, 2001.
- 126 Mekki, A. et al. XPS and magnetization studies of cobalt sodium silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 220, n. 3, p. 267–279, 1997.
- 127 Zhou, Z. et al. Electronic structure studies of the spinel  $CoFe_2O_4$  by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 21, p. 6972–6975, 2008.
- 128 Takizawa, M. et al. Electronic charges and electric potential at  $LaAlO_3/SrTiO_3$  interfaces studied by core-level photoemission spectroscopy. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 84, n. 24, p. 3–7, 2011.
- 129 Slooten, E. et al. Hard x-ray photoemission and density functional theory study of the internal electric field in  $SrTiO_3/LaAlO_3$  oxide heterostr. **Physical Review B**, v. 87, n. 8, p. 85128, 2013.

- 130 Koitzsch, A. et al. In-gap electronic structure of LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> heterointerfaces investigated by soft x-ray spectroscopy. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 84, n. 24, p. 1–8, 2011.
- 131 Chashechnikova, I.T. et al. Strong metal-carrier interaction in cobalt- and nickel-titanium dioxide co-hydrogenation catalysts. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 176–178, 1993.
- 132 Bharti, B. et al. Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 32355, 2016.
- 133 Hsieh, P.T. et al. Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 90, n. 2, p. 317–321, 2008.
- 134 Xu, N. et al. Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 23, p. 35–38, 2008.
- 135 Li, D. et al. Magnetocrystalline anisotropy of Fe and Co slabs and clusters on SrTiO<sub>3</sub> by first-principles. **Physical Review B**, v. 93, n. 14, p. 1–9, 2016.
- 136 Eom, K. et al. Oxygen Vacancy Linear Clustering in a Perovskite Oxide. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 15, p. 3500–3505, 2017.
- 137 Moreira, M.L. et al. Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8938–8942, 2008.
- 138 Gracia, L. et al. A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO<sub>3</sub>. **Chemical Physics Letters**, v. 493, n. 1, p. 141–146, 2010.
- 139 Heifets, E. et al. Ab initio modeling of surface structure for SrTiO<sub>3</sub> perovskite crystals. **Physical Review B**, v. 64, p. 235417, 2001.
- 140 Silva, L.F. da et al. Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO<sub>3</sub> powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 29, p. 12386, 2013.
- 141 Pontes, F. et al. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO<sub>3</sub> thin films obtained by chemical solution deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 2, p. 598–602, 2002.
- 142 Zhang, G. et al. Constructing bulk defective perovskite SrTiO<sub>3</sub> nanocubes for high performance photocatalysts. **Nanoscale**, v. 8, n. 38, p. 16963–16968, 2016.
- 143 Rajeev, K.P. et al. Low-temperature electronic properties of a normal conducting perovskite oxide (LaNiO<sub>3</sub>). **Solid State Communications**, v. 79, n. 7, p. 591–595, 1991.
- 144 Filatova, E.O. et al. Interpretation of the Changing the Band Gap of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 35, p. 20755–20761, 2015.



## APÊNDICE – Eletrodos e base de dados

Esse apêndice apresenta as imagens dos eletrodos preparados e da base de dados cristalográfica utilizados nessa tese.



**Figura A1** - Imagem dos eletrodos perfurados e preenchidos com Pt.

Fonte: o autor.

Na imagem ilustra os eletrodos (a) de superfície para um filme do sistema 2DEG preparado. Com as etapas de perfuração no FIB (b), e após o preenchimento com gás de Pt (c). Em (d) a imagem em maior resolução para o eletrodo perfurado e (e,f) preenchidos com a Pt. Metodologia idêntica foi realizado para os demais filmes preparados.

**Tabela T1.** Coleção de dados cristalinos da base ICSD para o SrTiO<sub>3</sub> cúbico (*Pm-3m*, Código: 23076), Sr<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> tetragonal (*I4/mmm*, Código: 34630), Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tetragonal (*I4/mmm*, Código: 63704), e LaAlO<sub>3</sub> cúbico (*Pm-3m*, Código: 92561).

STO cúbico			STO tetragonal Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>			STO tetragonal Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			LAO cúbico		
Plano	d (Å)	2θ	Plano	d (Å)	2θ	Plano	d (Å)	2θ	Plano	d (Å)	2θ
(100)	3,905	22,75	(006)	4,683	18,93	(101)	3,84	23,19	(100)	3,81	23,32
(110)	2,761	32,40	(101)	3,863	23,00	(006)	3,39	26,23	(110)	2,69	33,21
(111)	2,254	39,96	(103)	3,600	24,71	-	3,08	28,96	(111)	2,20	40,98
(200)	1,952	46,47	(008)	3,513	25,33	(105)	2,82	31,72	(200)	1,91	47,68
(210)	1,746	52,35	(105)	3,204	27,82	(110)	2,75	32,42	(210)	1,70	53,73
(211)	1,594	57,79	(107)	2,797	31,97	(112)	2,66	33,62	(211)	1,56	59,34
(220)	1,381	67,82	(110)	2,757	32,44	(008)	2,55	35,21	(220)	1,35	69,73
300	1,302	72,53836	(109)	2,437	36,85	(114)	2,42	37,02			
			(116)	2,376	37,83	(107)	2,33	38,56			
			(0,0,12)	2,342	38,41	(116)	2,14	42,16			
			(118)	2,169	41,60	(0,0,10)	2,04	44,43			
			(0,0,14)	2,007	45,13	(200)	1,95	46,50			
			(1,1,10)	1,968	46,08	(206)	1,69	54,17			
			(2,0,0)	1,950	46,52	(215)	1,60	57,39			
			(1,1,14)	1,623	56,65	(208)	1,55	59,65			
			(217)	1,600	57,57	(217)	1,50	61,95			