

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 08/03/2019.

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 SrTiO₃/LaAlO₃

Araraquara

2018

RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORESÍ

Gás de elétron bidimensional (2DEG) na interface SrTiO₃/LaAlO₃

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
SrTiO₃/LaAlO₃ / 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 SrTiO₃/LaAlO₃"

AUTOR: RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORES!

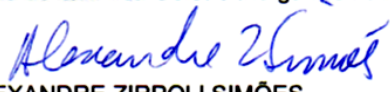
ORIENTADORA: MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI

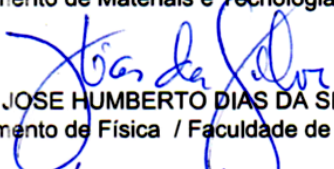
COORDENADOR: ALBERTO ADRIANO CAVALHEIRO

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 SrTiO₃/TiO₂ 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 TiO₂/Pt/SnO₂ 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 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 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.. NaNbO₃/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 TiO₂/SrTiO₃ 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 SrTiO₃/LaAlO₃ 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/SnO₂. 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 SrTiO₃/LaAlO₃: 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 LaAlO₃ sobre substrato monocristalino de SrTiO₃, através de deposição por laser pulsado (PLD, *pulsed laser deposition*). Para isso um alvo de LaAlO₃ foi obtido por mistura de óxidos. O substrato monocristalino de SrTiO₃ foi tratado previamente para remoção da camada atômica de SrO e terminação em TiO₂. 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 SrTiO₃ 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 LaAlO₃. 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. SrTiO₃. LaAlO₃.

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 SrTiO₃/LaAlO₃: 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 LaAlO₃ films on the monocrystalline substrate of SrTiO₃ by pulsed laser deposition (PLD) was the methodology applied. In this sense a target of LaAlO₃ was obtained by mixing oxides. The monocrystalline SrTiO₃ substrate was pre-treated for removal of the SrO atomic layer and TiO₂ 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 LaAlO₃ 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. SrTiO₃. LaAlO₃.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microscopia de transmissão de alta resolução para $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$	25
Figura 2 - Diagrama de Bandas de energia em isolante, semicondutor e metal.	28
Figura 3 - Níveis de energia em heterojunções.	31
Figura 4 - Orbital dos elétrons na presença de campo magnético e magnetorresistência.	32
Figura 5 - Magnetorresistência e esquema da quantização de estados em um sistema 2D.	33
Figura 6 - Exemplificação de uma transição metal isolante para um sistema 3D.	35
Figura 7 - Esquema de uma estrutura perovskita cubica ABO_3 e orbitais d.	38
Figura 8 - Desdobramento e sobreposição orbital.	40
Figura 9 - Representação esquemática em raios iônicos das estruturas SrTiO_3 e LaAlO_3	42
Figura 10 - Ilustração esquemática da catástrofe polar na interface $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$	45
Figura 11 - Análise quantitativa em escala atômica de intermistura ocorrida na interface.	46
Figura 12 - Relação da concentração de Ti^{3+} e Ti^{4+} na interface $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$	47
Figura 13 - Dependência da temperatura com a resistência em folha em STO/LAO.	48
Figura 14 - Modelos estruturais em SrTiO_3 ordenado e desordenados.	50
Figura 15 - Concentração de vacâncias em função da temperatura.	52
Figura 16 - Estrutura de bandas e zona de Brillouin do SrTiO_3 cúbico.	52
Figura 17 - PDOS e estrutura cúbica do SrTiO_3	53
Figura 18 - Modelo de estrutura de bandas para o TiO_2 anatase com vacâncias de oxigênio.	54
Figura 19 - Esquema de decaimento de energia da fotoluminescência para interface STO/ TiO_2	54
Figura 20 - Esquema de um equipamento de PLD.	59
Figura 21 - Trilhas construídas para realização das medidas de transporte.	61
Figura 22 - Esquema montado para as medidas de transporte nos dispositivos.	62
Figura 23 - Estação experimental de medida elétrica em função da temperatura.	63
Figura 24 - Montagem dos dispositivos de medidas de transporte.	64
Figura 25 - Espectro de FTIR e difratogramas de raios X para os precursores.	68
Figura 26 - MEV do pó e alvo utilizado para deposição no PLD.	69
Figura 27 - FTIR dos procedimentos de decapagem do substrato de STO.	71
Figura 28 - Imagens de AFM para os substratos antes e após os processos de decapagem.	73
Figura 29 - XPS dos substratos analisados antes e após a decapagem.	74
Figura 30 - Espectros de XPS para o substrato de SrTiO_3 (001), espécies orgânicas.	75
Figura 31 - Espectro de XPS para o substrato de SrTiO_3 (001), espécies metálicas.	77
Figura 32 - Esquema ilustrativo e foto da pluma de deposição por PLD.	78
Figura 33 - Processo de deposição dos filmes isolantes.	79
Figura 34 - MEV para o filme de LAO sobre STO obtido por deposição no PLD.	81
Figura 35 - Esquema ilustrativo dos modos de crescimento dos filmes por PLD.	82
Figura 36 - AFM para os filmes obtidos por PLD.	83
Figura 37 - Difração de raios X para o filme obtido a 1200 pulsos.	84
Figura 38 - Difração de raios X para o substrato e os filmes a diferentes temperaturas.	85
Figura 39 - Temperatura x resistência para filmes com deposição entre 1200 a 90 pulsos.	87
Figura 40 - Processo de deposição dos filmes 2DEG e TMI e formato da pluma.	89
Figura 41 - Transporte para filmes TMI.	90
Figura 42 - Medidas de transporte para filmes 2DEG.	91
Figura 43 - Curvas de Magnetoresistência para filme 2DEG.	92
Figura 44 - Imagens de AFM para o substrato e os sistemas 2DEG e TMI.	93
Figura 45 - Difratograma de raios X para o substrato e os sistemas 2DEG e TMI.	95
Figura 46 - Espectros Raman para o substrato e os sistemas 2DEG e TMI.	96

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

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplo hipotético de um sistema organizado em estrutura cristalina cubica.....	24
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do SrTiO ₃ e LaAlO ₃	43
Tabela 3 - Reagentes utilizados no trabalho.	55
Tabela 4 - Materiais utilizados no trabalho.....	56
Tabela 5 - Modos vibracionais dos espectros de IV dos processos de decapagem.	70
Tabela 6 - Energia de ligação (E _B) dos elétrons O 1s e C 1s, e a área percentual total dos picos.....	76
Tabela 7 - Energia de ligação (E _B) 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
Tabela 8 - Localização dos picos (h00) para os filmes depositados na faixa de 590-660 °C.	86
Tabela 9 - Composição atômica relativa da amostra oxigenada e não oxigenada.	99
Tabela 10 - 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
ε	Dispersão do elétron
ΔE_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
ρ	Resistividade
r	Raio iônico
Θ_D	Temperatura de Debye
T	Temperatura
v_0	Velocidade média
V_S	Velocidade do som

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo geral	22
2.2	Objetivos específicos	22
3	ESTADO DA ARTE	23
3.1	Conceitos Teóricos	23
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
3.2	Revisão da Literatura	37
3.2.1	<i>Óxidos Complexos: SrTiO₃ e LaAlO₃</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
4	PARTE EXPERIMENTAL	55
4.1	Reagentes	55
4.2	Metodologia	56
4.2.1	<i>Obtenção dos pós de LaAlO₃</i>	56
4.2.2	<i>Preparo do Alvo</i>	57
4.2.3	<i>Decapagem dos substratos de SrTiO₃</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
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	Preparo e caracterização do alvo, e da superfície do substrato	68

5.1.1	<i>Preparo dos pós e alvo de LaAlO₃</i>	68
5.1.2	<i>Preparo de superfície do substrato</i>	69
5.2	Sistema Isolante	78
5.2.1	<i>Microestrutura do Sistema</i>	80
5.2.2	<i>Propriedades de transporte</i>	86
5.3	Sistemas 2DEG e TMI	88
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
6	CONCLUSÕES	109
7	ETAPAS FUTURAS	110
	REFERÊNCIAS	111
	APÊNDICE – Eletrodos e base de dados	119

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 (SrTiO_3 - STO) e aluminato de lantânio (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.

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 SrTiO₃/LaAlO₃. O trabalho foi desenvolvido durante todo seu curso atentando-se as mais recentes descobertas referentes à heteroestrutura SrTiO₃/LaAlO₃. 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 O₂ de 10⁻⁴ 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.

REFERÊNCIAS

- 1 Ohtomo, A; Hwang, H.Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ 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_xGa_{1-x}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_xZn_{1-x}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 BiFeO₃ 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 LaAlO₃ films on SrTiO₃. **Scientific reports**, v. 3, p. 1975, 2013.
- 12 Teixeira, G.F. et al. Photoluminescence in NaNbO₃ 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 LaAlO₃/SrTiO₃ (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 LaAlO₃ substrate and SrTiO₃ 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 LaAlO₃/SrTiO₃ (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> 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_xGa_{1-x}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 SnO₂ monocrystalline 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 LaAlO₃/SrTiO₃(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 SrTiO₃ 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 SrTiO₃/TiO₂. **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 SrTiO₃ photocatalyst. **Materials Letters**, v. 60, n. 1, p. 129–132, 2006.

44 Chen, A. et al. Dielectric Polarization Processes in Bi:SrTiO₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 2, p. 191–196, 2000.

45 Zhang, S. et al. Magnetism in SrTiO₃ 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:LaAlO₃ translucent ceramics. **OPTICAL MATERIALS**, v. 42, p. 35–38, 2015.

47 Lemanski, K. et al. Efficient up-conversion emission and energy transfer in LaAlO₃ doped with Er³⁺, Ho³⁺, and Yb³⁺ 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 LaAlO₃. **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 SrTiO₃ films. **Physical Review B**, v. 49, n. 17, p. 12095–12104, 1994.

52 Sakudo, T.; Unoki, H. Dielectric Properties of SrTiO₃ 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 LaAlO₃ and silicon. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 5, p. 726–728, 2004.

54 Krupka, J. et al. Dielectric properties of single crystals of Al₂O₃, LaAlO₃, NdGaO₃, SrTiO₃, 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 LaAlO₃/SrTiO₃ 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 SrTiO₃/LaAlO₃ 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 SrZrO₃ and SrTiO₃ 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 (LaMnO₃)_m/(SrTiO₃)_n 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 SrTiO₃. **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 LaAlO₃/SrTiO₃ 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 LaAlO₃/SrTiO₃ 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 LaAlO₃ and SrTiO₃. **Nature Communications**, v. 7, p. 12773, 2016.
- 69 Willmott, P.R. et al. Structural basis for the conducting interface between LaAlO₃ and SrTiO₃. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 155502, 2007.
- 70 Kalabukhov, A. et al. Effect of oxygen vacancies in the SrTiO₃ substrate on the electrical properties of the LaAlO₃/SrTiO₃ 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 LaAlO₃ on SrTiO₃ 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 SrTiO₃: 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 LaAlO₃/SrTiO₃ bilayers. **Nanoscale**, v. 7, n. 3, p. 1013–1022, 2015.

- 75 Reinle-Schmitt, M.L. et al. Chemistry and structure of homoepitaxial SrTiO₃ 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 SrTiO₃ under oxidizing conditions. **Journal of Electroceramics**, v. 9, n. 2, p. 101–110, 2002.
- 77 Gunkel, F. et al. High temperature conductance characteristics of LaAlO₃/SrTiO₃-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 SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 23515, 2008.
- 80 Pan, X. et al. Defective TiO₂ 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 SrTiO₃/TiO₂ 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 SrTiO₃ 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 LaAlO₃ 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)]₂(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. Acesso em: 30 jan. 2018.
- 95 Golalikhani, M. et al. Narrow growth window for stoichiometric , layer-by-layer growth of LaAlO₃ 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 YBa₂Cu₃O_{7-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 LaNiO₃ 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 LaAlO₃ 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 In₂O₃ 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_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/SrTiO₃ 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 LaAlO₃ films grown on SrTiO₃ 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 SrTiO₃ (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 LaAlO₃-SrTiO₃ 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 Ti³⁺ state in TiO₂ 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 SrTiO₃ 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 SrTiO₃. **Chemical Physics Letters**, v. 493, n. 1, p. 141–146, 2010.
- 139 Heifets, E. et al. Ab initio modeling of surface structure for SrTiO₃ 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 SrTiO₃ 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 SrTiO₃ 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 SrTiO₃ 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 (LaNiO₃). **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 Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 35, p. 20755–20761, 2015.