

Universidade Federal do ABC
Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados

Tese de Doutorado

Alexandre Ramalho Silva

Estudos de primeiros princípios do
 LaAlO_3 e do SrTiO_3 : Superfícies e
Interface

Santo André, SP, Brasil
2015



Universidade Federal do ABC



**Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados**

Tese de Doutorado

Alexandre Ramalho Silva

**Estudos de primeiros princípios do
 LaAlO_3 e do SrTiO_3 : Superfícies e
Interface**

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
Doutor em Nanociências e Materiais
Avançados, sob orientação do Profes-
sor Doutor Gustavo Martini Dalpian.

Santo André, SP, Brasil
2015.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, à Deus, que me deu a oportunidade de, durante esses anos, obter muitas graças, sendo a obtenção do grau de doutor apenas uma delas;

Ao meu anjo da guarda e às legiões de anjos que me acompanham e me inspiram;

Aos meus pais, que me geraram, criaram e me prepararam para a vida;

À minha esposa, que me acompanhou e me suportou durante essa jornada;

Aos meus filhos, que me alegraram durante esses dias;

Ao meu orientador, que efetuou seu trabalho de orientação com responsabilidade e paciência, possibilitando que um orientado com potencial, porém sem conhecimentos prévios de simulação computacional, pudesse efetuar seu trabalho;

Aos colegas de laboratório, Rodrigo, Elierce, Cláudio, Cleiton, Tancredo, Igor, Álvaro, Ygor entre outros, pelo ambiente alegre, descontraído e colaborativo, e em especial à Aline, que pacientemente muito ajudou no be-a-bá da simulação computacional e do VASP;

À grande família formada pela UFABC composta pelos docentes, discentes e técnicos administrativos, que me ofereceram suporte em várias etapas do meu trabalho;

À Univasf, que me liberou das atividades docentes, me dando oportunidade de aprender mais;

Aos meus familiares, que me disponibilizaram apoio e acolhimento durante esse tempo;

À Santo André, cidade que me acolheu durante essa jornada;

Por fim, a todos os meus professores, que desde a infância contribuíram para que eu chegasse até aqui.

*Aos meus pais, Ramalho e Valdelice;
À minha esposa, Josélia;
Aos meus filhos, Carolina e Gabriel.*

*“Ninguém cruza nosso caminho por acaso
e nós não entramos na vida de alguém sem nenhuma razão.”*
— CHICO XAVIER

Resumo

Tese de Doutorado

Estudos de primeiros princípios do LaAlO_3 e SrTiO_3 : Superfícies e Interface

Autor: Alexandre Ramalho Silva

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian

Santo André, fevereiro de 2015.

Em 2004, foi descoberto que a interface formada entre as superfícies (001) do SrTiO_3 e LaAlO_3 apresenta um gás de elétrons bidimensional (2DEG), apesar de o *bulk* desses materiais ser isolante. Em 2011, foi reportado um 2DEG similar na superfície (001) do SrTiO_3 . Apesar de haver muitos trabalhos acerca desse assunto, não há um consenso sobre a origem do 2DEG nesses sistemas. Incluída nesse contexto, esta tese reporta os resultados de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) da superfície (001) dos filmes finos de SrTiO_3 e LaAlO_3 e da interface (001) formada entre esses dois óxidos. Filmes finos de LaAlO_3 e SrTiO_3 tendem a ter vacâncias com menores energias de formação da superfície, e quando com vacâncias apresentaram comportamento condutor. Filmes finos de SrTiO_3 sem defeitos demonstraram comportamento isolante. A vacância de oxigênio na superfície com terminação TiO_2 é a menos custosa energeticamente, e nesse caso é detectado um 2DEG da superfície do SrTiO_3 . O mesmo ocorre em filmes finos de LaAlO_3 , com vacâncias de oxigênio e terminação AlO_2 e vacâncias de La e terminação LaO , podendo haver formação espontânea nesses casos. Em ambos os casos, as simulações sugerem que é formado um 2DEG na superfície. As simulações da interface mostraram que para a hete-

roestrutura sem defeitos é necessária a deposição de quatro ou mais camadas de LaAlO_3 sobre o substrato de SrTiO_3 para que ocorra o comportamento metálico. Vacâncias de oxigênio se formam preferencialmente na interface quando a espessura do LaAlO_3 é de três camadas ou menos. Para quatro ou mais camadas de LaAlO_3 , as vacâncias de oxigênio tendem a se localizar na superfície. Para todas as simulações da interface com defeitos, as heteroestruturas apresentaram comportamento metálico, porém não foi detectado um 2DEG na interface, já que as cargas não se apresentaram confinadas na região da interface. Vacâncias justificam o 2DEG na superfície (001) de filmes finos de LaAlO_3 e SrTiO_3 , porém não explicam o 2DEG na interface entre os mesmos.

Palavras-chave: SrTiO_3 , LaAlO_3 , superfície, interface, gas de elétrons bidimensional , vacâncias.

Abstract

PhD Thesis

First principles study of LaAlO_3 and SrTiO_3 : Surfaces and Interface

Author: Alexandre Ramalho Silva

Adviser: Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian
Santo André, February 2015.

In 2004 it was discovered that the interface between the (001) SrTiO_3 and LaAlO_3 surfaces presents a two dimensional electron gas (2DEG), although the bulk of these materials are insulators. In 2011 it was reported a similar 2DEG at (001) SrTiO_3 surface. Despite many studies on this subject, there is no consensus about the origin of the 2DEG in these systems. Included in this context, this thesis reports results of first principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) about (001) SrTiO_3 and LaAlO_3 thin films surfaces and the (001) interface formed between these two oxides. For LaAlO_3 and SrTiO_3 thin films, vacancies tend to have lower formation energies at the surface. Non-defective SrTiO_3 thin films have demonstrated an insulator behavior. The oxygen vacancy at the TiO_2 terminated surface is the most stable and in this case is observed a 2DEG at the SrTiO_3 surface. The same occurs for LaAlO_3 thin films with oxygen vacancies and for the AlO_2 termination and with La vacancies with LaO termination. These vacancies may be formed spontaneously. In both cases, the simulations suggest a 2DEG at the surface. The interface simulations showed that in the non-defective heterostructure it is necessary the deposition of four or more layers of LaAlO_3 over SrTiO_3 substrate to occur a metallic behavior. Oxygen

vacancies are preferably formed at the interface when the LaAlO_3 thickness is three layers or less. For four LaAlO_3 layers or more, the oxygen vacancies tend to be located at the surface. For all simulations of the defective interface, the heterostructures showed metallic behavior. However it was not detected a 2DEG at the interface, owing the fact that the charges are not confined at the interface region. Vacancies can justify the 2DEG at the SrTiO_3 and LaAlO_3 thin films surfaces, however does not explain the 2DEG at the interface between them.

Keywords: SrTiO_3 , LaAlO_3 , surface, interface, two dimensional electron gas, vacancies.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Lista de Figuras | 8 |
| Lista de Tabelas | 25 |
| 1 Introdução | 27 |
| 2 Materiais e Métodos | 38 |
| 2.1 Materiais | 38 |
| 2.2 Métodos | 48 |
| 2.2.1 DFT e pós-DFT | 48 |
| 2.2.2 As ondas planas e o PAW | 55 |
| 2.2.3 O código VASP | 60 |
| 3 <i>Bulk</i> do LaAlO_3 e do SrTiO_3 | 63 |
| 4 Filmes finos de SrTiO_3 | 74 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.1 | Superfície (001) de SrTiO_3 sem defeitos | 74 |
| 4.2 | Vacâncias nos filmes finos de SrTiO_3 | 88 |
| 5 | Filmes finos de LaAlO_3 | 104 |
| 5.1 | A superfície sem defeitos | 106 |
| 5.2 | A superfície com vacâncias | 112 |
| 6 | A Interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ | 127 |
| 6.1 | A heteroestrutura sem defeitos | 128 |
| 6.2 | Vacâncias de Oxigênio | 137 |
| 7 | Conclusões | 148 |
| A | Formalismo DFT | 152 |
| A.1 | Aproximação de Born-Oppenheimer | 155 |
| A.2 | Teoria do Funcional da Densidade - DFT | 161 |
| A.2.1 | Teoremas de Hohenberg-Kohn | 162 |
| A.2.2 | As equações de Kohn-Sham | 165 |
| A.3 | Aproximações para o potencial de troca e correlação | 169 |
| A.3.1 | Aproximação da Densidade Local (LDA) | 169 |
| A.3.2 | Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) | 170 |
| A.3.3 | Funcionais Híbridos | 171 |

SUMÁRIO **7**

B Paper publicado no *Journal of Applied Physics* **173**

Referências Bibliográficas **178**

Lista de Figuras

- 1.1 Estrutura cúbica da perovskita ABO_3 , na qual se enquadram o SrTiO_3 (STO) e o LaAlO_3 (LAO). Os sítios A estão representados pelas esferas verdes, os sítios B pelas esferas azuis e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. 29
- 2.1 Esquema das estruturas das interfaces tipo-n (a) e tipo-p (b). A interface tipo-n ocorre quando o LAO é crescido sobre a superfície (001) de um filme fino de STO com terminação TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{LaO}/\text{AlO}_2$), enquanto a interface tipo-p ocorre quando o filme fino de STO é terminado em SrO ($\text{SrO}/\text{AlO}_2/\text{LaO}$). As esferas pretas, cinzas, azuis, verdes e vermelhas são átomos de La, Al, Ti, Sr e O respectivamente. 40

- 2.2 Imagens de ADF-STEEM (Anular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscope) de heteroestruturas LAO/STO. Os íons de La são os mais brilhantes seguidos pelos de Sr. Íons de Ti podem ocasionalmente ser visualizados e os de Al e O não são visíveis devido ao contraste insuficiente. (a) Interface tipo-n (LAO crescido em filmes finos de STO terminados em TiO_2); (b) Interface tipo-p (LAO crescido em filmes finos de STO com terminação SrO); (c) Heteroestrutura em multicamadas LAO/STO, composta por interfaces tipo-n; (d) Esquema representativo da interface na heteroestrutura descrita em (c), onde os círculos azuis grandes são Sr, os pequenos são Ti, os círculos vermelhos grandes são La e os pequenos são Al. Imagens retiradas da referência [36]. 42
- 2.3 Esquema do empilhamento de camadas TiO_2 e SrO na direção (001). As esferas verdes, azuis e vermelhas representam respectivamente átomos de Sr, Ti e O. 45
- 2.4 (a) Imagem da superfície do STO obtida usando microscópio de tunelamento por varredura (STM), mostrando duas regiões, entre as linhas pontilhadas amarelas. Há um domínio que consiste em um terraço longo seguido de um outro domínio que consiste em 5 terraços mais curtos com bordas irregulares (imagem retirada da referência [59]). (b) Esquema da superfície de STO com terraços, e domínios de terminação SrO e TiO_2 . 45

- 2.5 Esquema comparativo: função de onda e potencial *all electron* (linha vermelha tracejada); pseudofunção e pseudopotencial (linha azul contínua). Ambas são iguais a uma distância maior que o raio de corte (fora da região de caroço). 58
- 3.1 Estrutura cúbica da perovskita ABO_3 , na qual se enquadram STO e LAO. Os sítios A estão representados pelas esferas verdes, os sítios B pelas esferas azuis e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. 65
- 3.2 Otimização dos parâmetros do número de níveis desocupados no (a) STO de (b) LAO cúbicos. Foram calculados os valores do *gap* de energia no ponto Γ para várias quantidades de níveis desocupados. Observa-se que em ambos os gráficos, as o *gap* de energia converge a partir de 24 níveis desocupados. 67
- 3.3 Otimização do *mesh* de pontos k no (a) STO de (b) LAO cúbicos. Foram calculadas as energias totais de uma célula unitária (em cima) e os valores do *gap* de energia no ponto Γ para vários *meshs* de pontos k (em baixo). Observa-se que a para ambas as propriedades em ambos os gráficos, as propriedades convergem a partir de um *mesh* $5 \times 5 \times 5$ de pontos k. 68
- 3.4 Otimização da energia de corte no (a) STO de (b) LAO cúbicos. Foram calculados os valores do *gap* de energia no ponto Γ para vários valores de energia de corte. Observa-se que essa propriedade converge a partir de 400 eV de energia de corte. . . 69

- 3.5 Otimização dos parâmetros de rede do (a) STO de (b) LAO cúbicos. Foram calculadas as energias totais de uma célula unitária com vários valores de parâmetro de rede. Em seguida foi feito um *fitting* através de um polinômio de 4^o grau. O polinômio foi minimizado obtendo os parâmetros de rede teóricos usados nos cálculos subsequentes. 70
- 3.6 Estrutura de bandas do *bulk* STO calculada usando funcional GGA-PBE (a) e híbrido (b). As linhas em preto representam os níveis de valência e as linhas em marrom representam os níveis de condução. Estruturas de bandas calculadas com funcionais híbridos apresentaram a mesma dispersão de bandas, porém um *gap* de energia maior. Localização dos níveis do fundo da banda de condução (c) e do topo da banda de valência (d). Os primeiros níveis de condução do STO estão nos orbitais *3d* dos átomos de Ti enquanto os últimos níveis de valência são *2p* dos átomos de O. As esferas verdes, azuis e vermelhas representam átomos de Sr, Ti e O respectivamente. (e) Pontos da primeira zona de Brillouin. 71

- 3.7 Estrutura de bandas do *bulk* LAO calculada usando o funcional GGA-PBE (a) e híbrido (b). As linhas em preto representam os níveis de valência e as linhas em marrom representam os níveis de condução. Estruturas de bandas calculadas com funcionais híbridos apresentaram a mesma dispersão de bandas, porém um *gap* de energia maior. Localização dos níveis do topo da banda de valência (c) e do fundo da banda de condução (d). Os primeiros níveis de condução do LAO estão nos orbitais $5d$ dos átomos de La enquanto os últimos níveis de valência são $2p$ dos átomos de O. As esferas pretas, cinzas e vermelhas representam átomos de La, Al e O respectivamente. (e) Pontos da primeira zona de Brillouin. 72
- 4.1 Primeiras bandas de condução do *bulk* do STO. As linhas vermelha, azul e verde correspondem aos níveis $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ e $3d_{xz}$ dos átomos de Ti. Os níveis $3d_{xy}$ e $3d_{yz}$ são degenerados, e correspondem a “buracos leves”, uma vez que são delocalizados enquanto o nível $3d_{xz}$ corresponde a “buracos pesados”, mais localizados. 75
- 4.2 *Slab* de STO com terminação TiO_2 . Os átomos em verde são de Sr, em azul são de Ti, os em vermelho são de O e o retângulo representa a supercélula adotada. 78

- 4.3 Otimização de vácuo para *slabs* de STO com terminação TiO_2 . (a) Energias totais por átomo e (b) valores do *gap* no ponto Γ em *slabs* com vácuo variando de 2 a 18\AA 80
- 4.4 Distância entre os planos atômicos calculadas para *slabs* de STO com terminações SrO e TiO_2 em função do número de camadas. (a), (b), (c) e (d) representam *slabs* com terminação TiO_2 e 27, 19, 15 e 11 camadas respectivamente. (e), (f), (g), e (h) representam *slabs* com terminação SrO e 27, 19, 15 e 11 camadas respectivamente. d_{ij} representa a distância entre os planos i e j . A linha tracejada vermelha representa a distância interplanar no *bulk*. Esses cálculos foram feitos usando o funcional GGA-PBE. A relaxação está restrita às duas camadas mais superficiais. 82
- 4.5 Esquema de clivagem seguida de relaxação para cálculo de energia de superfície. A clivagem gera quatro superfícies, sendo duas de terminação TiO_2 e duas de terminação SrO. Em seguida as superfícies relaxam. A partir da composição entre as energias de clivagem e relaxação é calculada a energia da superfície. 84
- 4.6 Estrutura de bandas do STO. (a) e (c) se refere ao *slab* com terminação TiO_2 ; (b) e (d) se referem ao *slab* com terminação SrO. Os cálculos de (a) e (b) foram feitos usando o funcional GGA-PBE e (c) e (d) foram feitos usando funcional híbrido. . . 86

- 4.7 Localização dos níveis de superfície ocupados nos *slabs* com terminação TiO_2 (abaixo da energia de Fermi e acima do VBM do *bulk*. As esferas azuis, verdes e vermelhas correspondem respectivamente a átomos de Ti, Sr e O. 88
- 4.8 Esquema de formação de vacâncias de oxigênio na superfície do *slab* de STO com terminação TiO_2 . A partir de um *slab* sem defeitos saem dois átomos de O, formando um *slab* com vacâncias de oxigênio na superfície e uma molécula de O_2 . . . 89
- 4.9 Esquema de diagrama de fases do sistema ternário Sr-Ti-O. . . 91
- 4.10 Gráfico de estabilidade de vacâncias em *slabs* de STO com terminação TiO_2 (a) e SrO (b). Os gráficos se referem a condições ricas em oxigênio. Sob condições pobres em oxigênio, as energias de formação de vacâncias variam em -0,22 eV para O_v , +10,99 para Ti_v e +5,71 eV para Sr_v . A linha preta (quadrados) mostra as energias de formação de vacâncias de oxigênio em *slabs* (2×2) com 19 layers. As linhas azuis (círculos) e vermelhas (triângulos) se referem à vacâncias de Sr e Ti respectivamente, ambas (2×2) com 11 camadas. 94
- 4.11 Energias de formação de vacâncias de oxigênio em *slabs* de STO com terminação TiO_2 (a), e SrO (b). Foram variados os números de células unitárias no plano- xy , indicado por $(x \times y)$ e o número de camadas. As energias foram calculadas considerando um ambiente rico em oxigênio. 95

- 4.12 (a) Estrutura de bandas do *slab* de STO, terminado em TiO_2 com uma vacância de oxigênio na camada mais superficial. O *slab* tem 2×2 células unitárias no plano- xy e 11 camadas na direção- z . A linha tracejada é o nível de Fermi; (b) Gráficos de contorno da distribuição de cargas de níveis ocupados abaixo da energia de Fermi e acima do *gap* de energia. As esferas azuis, verdes, vermelhas e brancas representam átomos de Ti, Sr, O e vacâncias de oxigênio respectivamente. 98
- 4.13 DOS totais de *slabs* de STO com vacâncias de Sr (à esquerda) e Ti (no centro) em *slabs* com terminação TiO_2 . (a) e (b) se referem a vacâncias de Sr na segunda e quarta camadas. (d) e (e) se referem a vacâncias de Ti na superfície e na terceira camada. (c) e (f) se referem a *slabs* sem vacâncias. Nota-se que em ambas as situações, essas vacâncias induzem o comportamento metálico pelo rebaixamento do nível de Fermi e a desocupação de níveis de valência. Localização dos níveis imediatamente superiores ao nível de Fermi, para o *slab*: (g) terminação TiO_2 e vacância de Ti na superfície; (h) terminação TiO_2 e vacância de Sr na segunda camada. As esferas azuis, verdes e vermelhas correspondem respectivamente a átomos de Ti, Sr e O. 99

- 4.14 DOS totais de *slabs* de STO com vacâncias de Sr (à esquerda) e Ti (no centro) em *slabs* com terminação SrO. (a) e (b) se referem a vacâncias de Sr na quarta e segunda camadas. (d) e (e) se referem a vacâncias de Ti na superfície e na terceira camada. (c) e (f) se referem a *slabs* sem vacâncias. Nota-se que em ambas as situações, essas vacâncias induzem o comportamento metálico pelo rebaixamento do nível de Fermi e a desocupação de níveis de valência. (g) terminação SrO e vacância de Ti na superfície; (h) terminação SrO e vacância de Sr na segunda camada. As esferas azuis, verdes e vermelhas correspondem respectivamente a átomos de Ti, Sr e O. 101
- 5.1 Distância calculada entre planos atômicos em *slabs* com terminações LaO e AlO₂ em função do número de camadas do *slab*. (a), (b), (c), (d) e (e) representam *slabs* com terminação AlO₂ e 27, 23, 19, 15 e 11 camadas respectivamente; (f), (g), (h), (i) e (j) representam *slabs* com terminação LaO e 27, 23, 19, 15 e 11 camadas respectivamente; d_{ij} representa a distância entre as camadas i e j em Å. A linha vermelha pontilhada representa a distância interplanar do *bulk*. A relaxação está restrita às duas camadas mais externas. 108

- 5.2 Estrutura de bandas da superfície (001) do LAO. (a) e (c) correspondem a *slabs* com terminação AlO_2 . (b) e (d) correspondem a *slabs* com terminação LaO . Os cálculos em (a) e (b) foram feitos usando o funcional GGA-PBE e o cálculos em (c) e (d) foram feitos usando funcional híbrido (25% Hartree-Fock + 75% GGA-PBE). A parte sólida corresponde a estrutura de bandas do bulk projetado. Os níveis sobressalentes correspondem aos níveis de superfície. A linha vermelha corresponde ao nível de Fermi. 111
- 5.3 Diagrama de fases esquemático do sistema ternário La - Al - O. 114
- 5.4 Energias de formação de vacâncias de O (quadrados pretos), La (círculos azuis) e Al (triângulos vermelhos) em *slabs* com terminação AlO_2 (a) e LaO (b). Os *slabs* são 2×2 no plano- xy e têm 19 camadas para as vacâncias de oxigênio, e são 5×5 no plano- xy e têm 11 monocamadas para as vacâncias de La e Al. Os cálculos foram feitos baseados em condições ricas em oxigênio. No limite para condições pobres em oxigênio, os resultados expostos sofrem um *shift* rígido de $-5,82\text{eV}$ para vacâncias de oxigênio, $+9,14\text{eV}$ para as de La e $+7,88\text{eV}$ para as de Al. 116

- 5.5 Propriedades eletrônicas do *slab* terminado em AlO_2 com uma vacância de oxigênio na superfície. DOS total (a) Localização dos níveis acima da energia de Fermi e dentro do *gap* de energia: visão de cima (b) e lateral (c). Esferas pretas representam átomos de La, cinzas de Al, vermelhas de O, brancas vacâncias de O. A linha tracejada representam o nível mais alto ocupado (VBM). 119
- 5.6 (a) DOS total do *slab* de LAO com terminação AlO_2 . Localização dos níveis ocupados abaixo do nível de Fermi, visão lateral (b) e topo (c) e por volta de -1,2 eV, visão lateral (d) e topo (e); Esferas pretas representam átomos de La, cinzas de Al, vermelhas de O e brancas vacâncias de O. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi. 120

- 5.7 DOS totais de *slabs* de LAO terminados em AlO_2 . Vacâncias de La (à esquerda) e de Al (à direita). (a) e (b) se referem a vacâncias de La na quarta e segunda camadas. (d) e (e) se referem a vacâncias de Al na superfície e na terceira camada. (c) e (f) se referem a *slabs* sem vacâncias. Nota-se que em ambas as situações, essas vacâncias induzem o comportamento metálico pelo rebaixamento do nível de Fermi e a desocupação de níveis de valência. Localização dos níveis imediatamente acima do nível de Fermi, para *slabs* com terminação AlO_2 : (g) com uma vacância de La na segunda camada; (h) uma vacância de Al na superfície. As esferas pretas, cinzas, vermelhas e brancas representam, respectivamente, átomos de La, Al, O de vacâncias. 122

- 5.8 DOS totais de *slabs* de LAO terminados em LaO. Vacâncias de La (à esquerda) e de Al (à direita). (a) e (b) se referem a vacâncias de La na superfície e na 3^a camada. (d) e (e) se referem a vacâncias de Al na 4^a e na 2^a camada. (c) e (f) se referem a *slabs* sem vacâncias. Nota-se que em ambas as situações, essas vacâncias induzem o comportamento metálico pelo rebaixamento do nível de Fermi e a desocupação de níveis de valência. Localização dos níveis imediatamente acima do nível de Fermi, para *slabs* com terminação LaO: (g) com uma vacância de La na superfície; (h) uma vacância de Al na segunda camada. As esferas pretas, cinzas, vermelhas e brancas representam, respectivamente, átomos de La, Al, O de vacâncias. 123
- 6.1 Estruturas de *slab* usadas nos cálculos DFT. Em (a) é mostrado o filme fino de STO, enquanto em (b), (c), (d) e (e) representam filmes finos de STO que receberam deposição de LAO, de espessura de 1, 2, 3 e 4 células unitárias. As esferas verdes, azuis, pretas, cinzas e vermelhas representam respectivamente átomos de Sr, Ti, La, Al e O. O vácuo é de 10 Å na estrutura (e) e supera esse valor nas demais, uma vez que o tamanho da caixa não foi alterado nos cálculos. 129

- 6.2 DOS totais dos *slabs* da interface sem defeitos. Os *slabs* são 3×3 e da parte inferior para a superior são mostradas as DOS dos *slabs* de STO, e STO com deposição de 1, 2, 3 e 4 células unitárias de LAO. Os gráficos foram alinhados segundo a média do potencial eletrostático do(s) átomo(s) central(ais) de cada supercélula (Sr). Em seguida todas as DOS foram transladadas de forma que o VBM do filme de STO sem deposição ficasse em zero. Os *slabs* foram construídos a partir da colocação das camadas de LAO no filme de STO relaxado. Em (a) as posições atômicas do LAO foram mantidas fixas e em (b) foram relaxadas. 131
- 6.3 Esquema mostrando a nomenclatura usada para as camadas do *slab* usado para simular a heteroestrutura LAO/STO. O nome é uma combinação de um número (referente a posição da camada) com o tipo da camada. A camada TiO_2 da interface recebe o nome 0_ TiO_2 . As camadas subsequentes do STO recebem números negativos no nome, cuja sequencia indica que as camadas são mais profundas (-1_ SrO , -2_ TiO_2 , etc). As camadas do LAO recebem números positivos no modelo, de forma que a camada +1_ LaO compõe a interface e as demais recebem números que aumentam conforme a camada se aproxima da superfície (+1_ LaO , +2_ AlO_2 , +3_ LaO , etc). 134

- 6.4 (a) DOS total por camadas do *slab* com 4 camadas de LAO sobre o STO sem vacâncias. A DOS foi transladada de forma que o nível de Fermi fique em zero. A interface ocorre entre as camadas 0-TiO₂ e +1-LaO. (b) Localização dos níveis ocupados imediatamente abaixo do nível de Fermi desse *slab*. Na figura, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al e as vermelhas de O. 136
- 6.5 Energias de formação de vacâncias de oxigênio (em um ambiente rico em O₂). 1c, 2c, 3c e 4c referem-se à espessura do LAO sobre o STO (em número de células unitárias de LAO). No eixo horizontal, são representadas as posições nas quais foram colocadas as vacâncias em cada *slab*. Os *slabs* tem 3×3 células unitárias no plano-*xy*. Os átomos do STO e do LAO foram relaxados separadamente. Foi usado apenas 1 ponto *k* (ponto L). Cálculos com um *mesh* maior de pontos *k* ($3 \times 3 \times 1$) em algumas dessas estruturas resultaram em energias de formação similares. Na figura, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al e as vermelhas de O. 139

- 6.6 DOS totais dos *slabs* simulados. As colunas STO puro, +1LAO, +2LAO, +3LAO e +4LAO se referem aos *slabs* de STO, e com deposição de uma, duas, três e quatro camadas de LAO. Na primeira linha estão as DOS totais dos *slabs* sem vacâncias, e nas demais dos *slabs* com uma vacância de oxigênio na plano atômico indicado a esquerda. O alinhamento foi feito segundo a média dos potenciais eletrostáticos do átomo mais central (Sr). Em cada coluna é destacada a DOS na posição em que a vacância de oxigênio é mais estável. Além disso foi feita uma translação para colocar o VBM do *slab* sem vacância em zero. À esquerda, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al e as vermelhas de O. 142
- 6.7 DOS total por camadas para *slabs* em que o LAO tem duas camadas: (a) sem vacâncias e (b) com vacância de oxigênio na interface (camada 0-TiO₂). Os níveis foram transladados para que VBM ficasse em zero. Nota-se um comportamento isolante em (a) e metálico em (b) pela ocupação de níveis de condução majoritariamente de níveis 3d dos átomos de Ti na região da interface. (c) Localização dos níveis de condução ocupados no *slab* com vacâncias de oxigênio. Na figura, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al, as vermelhas de O e as brancas representam vacâncias de oxigênio 144

- 6.8 DOS total por camadas para *slabs* em que o LAO tem quatro camadas: (a) sem vacâncias e (b) com vacância de oxigênio na superfície (camada +8- AlO_2). Os *slabs* com 4 camadas de LAO têm comportamento metálico independente de que existam vacâncias, porém esse comportamento é mais pronunciado quando há vacâncias. (c) Localização dos níveis de condução ocupados no *slab* com vacâncias de oxigênio. Na figura, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al, as vermelhas de O e as brancas representam vacâncias de oxigênio. 146

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|-----|
| 3.1 | Parâmetros de rede (\AA) do STO e LAO. | 69 |
| 4.1 | Massas efetivas calculadas para as bandas d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} dos átomos de Ti. Essas bandas são os primeiros níveis de condução do STO (em unidades atômicas). | 76 |
| 4.2 | Variações percentuais (parâmetro de rede) das distâncias interplanares experimentais e calculadas nos planos próximos a superfície (<i>slabs</i> de STO com 11 camadas). | 83 |
| 4.3 | Energias (por unidade de área) de clivagem, relaxação e formação das superfícies. As energias são dadas em $\text{eV}/\text{\AA}^2$ | 85 |
| 4.4 | Entalpias de formação dos materiais de referência. | 92 |
| 4.5 | Potenciais químicos (eV) para condições experimentais extremas. | 93 |
| 5.1 | Distâncias interplanares experimentais e calculadas nos planos próximos a superfície (<i>slabs</i> de LAO com 11 camadas) em percentuais de parâmetro de rede. | 108 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.2 | Energias de formação calculadas e experimentais das fases mais estáveis e sem defeitos do LAO, La_2O_3 e Al_2O_3 | 115 |
|-----|---|-----|

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos houve grande desenvolvimento das técnicas experimentais de controle de materiais e de suas superfícies e interfaces em dimensões atômicas [1, 2, 3, 4]. Nesse contexto se encontra a pesquisa envolvendo semicondutores de metais de transição e terras raras. Esses materiais apresentam uma combinação de alta polarizabilidade eletrônica (advinda das ligações metal de transição-oxigênio) e uma forte correlação eletrônica (proveniente de elétrons dos orbitais d e f). Essa competição, faz com que os óxidos de metais de transição tenham várias fases, que são alteradas a partir de uma pequena perturbação no ambiente externo [5].

Há alguns anos, os óxidos de metais de transição e terras raras eram usados na construção de dispositivos eletrônicos apenas como suporte para crescimento de outros materiais ou como *gates*. Porém, dado o avanço das

técnicas experimentais associado ao melhor conhecimento das propriedades mecânicas, ópticas e eletrônicas, esses óxidos passaram a compor peças fundamentais na construção de dispositivos eletrônicos e fotônicos [6, 7, 8, 9]. Sendo esse tipo de material um dos candidatos mais fortes para substituição do silício na construção de dispositivos eletrônicos, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de desvendar as propriedades dos mesmos [10, 11].

Devido ao grande avanço nas técnicas de crescimento de filmes finos, como a deposição por laser pulsado (PLD) e epitaxia de feixe molecular (MBE), atualmente é possível fabricar superfícies e interfaces com uma única terminação em escala atômica [4, 12]. Assim, o entendimento desse tipo de material não se resume a um problema de ciência básica, mas é relevante no desenvolvimento de futuros dispositivos eletrônicos.

Dentre os óxidos, pode ser incluída uma categoria chamada perovskita. O mineral perovskita (CaTiO_3) foi descoberto por Gustav Rose a partir de amostras das montanhas Ural (entre as planícies do leste europeu e do oeste da Sibéria) em 1839 e nomeado dessa forma em homenagem ao mineralogista russo conde Lev Alckseovich von Perovsk [13]. A partir de então, passou a se nomear de perovskitas uma família de materiais que têm a estrutura ABX_3 , onde “A” e “B” são cátions e “X” é ânion, sendo que o ânion mais frequente é o oxigênio. As cargas dos cátions “A” e “B” são mais comumente +2 e +4, podendo ser +3 e +3 respectivamente, caso “A” seja um metal de terra rara. Perovskitas são considerados os materiais mais apropriados para uma infinidade de aplicações, abrangendo a produção de energia (tecnologia

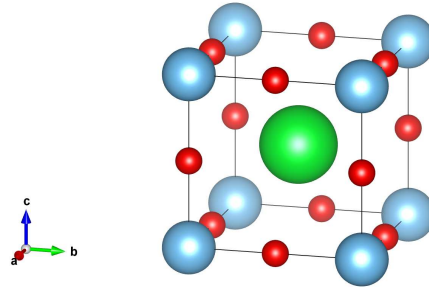


Figura 1.1: Estrutura cúbica da perovskita ABO_3 , na qual se enquadram o $SrTiO_3$ (STO) e o $LaAlO_3$ (LAO). Os sítios A estão representados pelas esferas verdes, os sítios B pelas esferas azuis e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas.

SOFC) [14], comunicações (dispositivos eletrônicos) [15] entre outros.

Nesse contexto, podem ser incluídos os óxidos $LaAlO_3$ (LAO) e $SrTiO_3$ (STO). Esses óxidos são perovskitas de estrutura cúbica, conforme mostrado na Figura 1.1. Os parâmetros de rede experimentais do LAO e do STO são de $3,83\text{\AA}$ [16] e $3,89\text{\AA}$ [17] e *gaps* experimentais de $5,6\text{ eV}$ [18] e $3,25\text{ eV}$ [17] respectivamente.

O LAO é considerado um bom candidato como substituto ao SiO_2 como *gate* dielétrico em dispositivos microeletrônicos devido ao largo *gap* de energia [18, 19] e alta constante dielétrica [20]. O crescimento de filmes finos ganha destaque, sendo o procedimento experimental para obtenção dos mesmos em alto vácuo, usando diferentes técnicas como epitaxia de feixe molecular de laser (LMBE) [21] e deposição por laser pulsado (PLD) [22].

Além de ser um material frequentemente usado como substrato no crescimento de filmes finos, o STO é um dos materiais funcionais proeminentes, devido a mostrar uma variedade de propriedades tais como relação de cor-

rente e tensão não linear [23], emissão na faixa do azul [24] e ferroeletricidade [25].

Apesar de o *bulk* do LAO e do STO serem materiais isolantes de *gap* de energia largo, a interface (001) da heteroestrutura composta pelos mesmos apresenta um gás de elétrons bidimensional (2DEG). Isso significa que apesar de os materiais que compõem a heteroestrutura serem isolantes, na região da interface há uma determinada quantidade de portadores livres, que tornam essa região condutora. Há trabalhos na literatura que reportam que a interface LAO/STO pode apresentar comportamento condutor [26], supercondutor [27], magnético [28, 29] e a coexistência desses últimos [30, 31, 32] em determinadas condições, o que não ocorre no *bulk* desses materiais. No entanto, a condutividade na interface LAO/STO se dá apenas quando o LAO é crescido sobre um substrato que é composto pela superfície (001) de STO com terminação TiO_2 (interface tipo-n), não ocorrendo o mesmo quando a terminação do STO é SrO (interface tipo-p) [33, 34, 35].

Esse comportamento da interface LAO/STO ainda não foi completamente compreendido, não existindo um consenso na comunidade científica a respeito da causa desse fenômeno. Dentre as principais hipóteses levantadas, podem ser pontuadas a “descontinuidade polar” [36, 37], as vacâncias de oxigênio decorrentes do procedimento experimental [38, 39], o *intermixing* (ou interdifusão) de cátions [40], assim como outros tipos de defeitos.

A descontinuidade polar se deve ao fato de que o STO é composto por um empilhamento de camadas (planos atômicos) de estequiometria TiO_2 e SrO , ambas neutras, enquanto o LAO é composto por camadas carregadas

de LaO^{+1} e AlO_2^{-1} [36]. Essa diferença gera um saldo de 0,5 elétron livre por célula unitária na interface tipo-n (ou 0,5 “buraco” por célula unitária na interface tipo-p), que se concentram na interface e Nakagawa *et. al.* [36, 37] argumenta que isso justificaria o 2DEG descoberto na interface. Entretanto, apenas a interface tipo-n apresenta o 2DEG. Além disso, seguindo esse raciocínio, a densidade de portadores esperada na interface tipo-n seria em torno de $3,3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Porém os resultados experimentais apontam para algo em torno de 2 ou 3 ordens de grandeza maior para o número de portadores [26, 28, 38, 39, 40, 41], o que indica que a descontinuidade polar não é o mecanismo responsável pelo 2DEG, apesar de poder contribuir para o mesmo.

Uma das outras hipóteses diz que o *intermixing*, ou interdifusão de cátions geraria o 2DEG. São reportadas trocas de íons, como por exemplo, a ocupação de um sítio de Sr por um átomo de La [36, 42]. Em amostras crescidas usando PLD, foi detectado que o *intermixing* de íons do LAO para o substrato de STO é mais profundo no STO quando a interface é tipo-n, do que quando a interface é tipo-p [43]. Vonk *et. al.* [42] detectaram em amostras crescidas por PLD, em que o LAO têm entre uma e cinco células unitárias de espessura, que os íons de La ocupam sítios de Sr do substrato. Em heteroestruturas multicamadas, Nakagawa e colaboradores [36] mostram que a cada camada que é acrescentada a heteroestrutura, a quantidade de átomos de Sr que ocupam sítios de La e vice e versa aumenta o que garante a existência do *intermixing* na interface.

Defeitos têm sido extensivamente abordados, sendo as vacâncias de oxi-

gênio as mais estudadas. Trabalhos experimentais mostram que as vacâncias de oxigênio são importantes na formação do 2DEG da interface, uma vez que baixas pressões de O_2 no crescimento do STO, que é substrato da heteroestrutura, induz a formação de vacâncias, o que incorre em uma alta densidade de portadores de alta mobilidade na interface tipo-n [28, 39]. Em resumo, as vacâncias de oxigênio formadas na síntese da interface seriam responsáveis por uma reconstrução eletrônica formando assim o 2DEG [41, 44].

Apesar de na literatura haver um grande número de trabalhos que atribuem às vacâncias de oxigênio o 2DEG, em detrimento do modelo da descontinuidade polar, Drera *et. al.* [45] privilegiam a segunda hipótese. Em amostras crescidas com PLD, detectou-se comportamento isolante e condutor para três e cinco células unitárias de LAO de espessura respectivamente. Foi revelada a presença de íons Ti^{+3} apenas nas amostras condutoras, e a pressão de O_2 não interferiu no resultado, o que relaciona o comportamento metálico à descontinuidade polar [45].

Ainda sobre defeitos, é admitida a possibilidade de o 2DEG estar relacionado a defeitos no LAO [40, 46, 47]. Breckenfeld e colaboradores [48] cresceram um filme fino de LAO de 10 células unitárias sobre o substrato de STO usando difração de elétrons de alta energia (RHEED) e PLD, obtendo como resultado que uma variação em 5% da estequiometria do LAO em relação a estequiometria ideal, faz com que hajam significativas mudanças na condutância medida. Para Lesne e colaboradores [46], a deficiência de íons de La no LAO, incluindo vacâncias de La e defeitos estendidos geram um 2DEG na interface. Além disso, Lesne afirma que a necessidade de uma espessura

crítica para o LAO, de cerca de 4 células unitárias, pode ser removida se houver a deposição de um filme fino de cobalto metálico sobre a superfície do LAO [46]. Ao contrário dos trabalhos que atribuem às vacâncias de oxigênio o 2DEG [44, 41] e usam PLD no crescimento do LAO, Lesne [46] usou MBE, o que poderia justificar a diferença de resultados.

Um outro fato interessante é que após a descoberta do 2DEG na interface LAO/STO, Santander-Syro e colaboradores [49] detectaram que a superfície (001) de filmes finos de STO apresentam um 2DEG similar ao apresentado pela interface. Estudos feitos pelo grupo [50] e descritos nesta tese mostram que para justificar o 2DEG é necessária a inclusão de defeitos na superfície. Foi observado que as vacâncias de oxigênio na superfície têm a menor energia de formação na superfície para terminação TiO_2 [50]. Independente do tipo de vacância que ocorra, o comportamento do filme fino de STO é condutor. Considerando que a superfície (001) do STO é composta por domínios de com terminações TiO_2 e SrO , que coexistem em uma amostra experimental [51], afirma-se que as vacâncias de oxigênio tendem a se formar na superfície no filme do STO, nos domínios de terminação TiO_2 , e que nesse caso ocorre um 2DEG na superfície [50].

Conforme a breve exposição feita, pode-se concluir que não há consenso sobre a origem do 2DEG na interface LAO/STO. Essa explicação é de suma importância no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos, uma vez que os óxidos são fortes candidatos a comporem esses dispositivos. Além disso, as técnicas de obtenção de filmes finos tais como MBE e PLD avançaram muito, possibilitando o crescimento de filmes finos e heteroestruturas

com precisão atômica.

Na tentativa de determinar as propriedades eletrônicas da interface (001) tipo-n da heteroestrutura LAO/STO e explicar o 2DEG contido nela, procedeu-se com um estudo de primeiros princípios, descrito nesta tese, baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [52, 53], de filmes finos de LAO e STO assim como da interface formada entre esses dois materiais. A Teoria do Funcional da Densidade é uma metodologia amplamente usada no estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de materiais no estado sólido, incluindo óxidos, com sucesso. O objetivo desse estudo foi desvendar as propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais com e sem a presença de defeitos. Os defeitos abordados foram as vacâncias, incluindo vacâncias de La, Al e O no LAO, e de Sr, Ti e O no STO. Foi dada atenção especial às vacâncias de oxigênio, dada a grande quantidade de referências experimentais que relatam a formação das mesmas tanto nos filmes finos quanto na heteroestrutura que contêm a interface.

O capítulo 2, Materiais e Métodos, é dividido em duas seções. Na primeira, intitulada por Materiais, é feita uma apresentação mais detalhada acerca dos materiais LAO e STO, a interface existente na heteroestrutura composta por esses dois materiais e o estado da arte sobre as pesquisas referentes ao fenômeno aqui descrito. Na segunda seção, intitulada por Métodos, é discutida de forma bastante sintética os alicerces da DFT, suas principais aproximações e o método PAW [54], implementados do código VASP¹ [55].

O capítulo 3, *Bulk* do LaAlO_3 e do SrTiO_3 , reporta as propriedades bá-

¹Vienna Ab-initio Simulation Package.

sicas do *bulk* desses semicondutores. São calculados parâmetros de rede, estruturas de bandas desses materiais e comparados os resultados com referências experimentais. Obtém-se valores para estruturas de bandas do *bulk* desses materiais e percebe-se que os funcionais GGA-PBE e híbridos descrevem satisfatoriamente as propriedades estruturais de eletrônicas dos mesmos. O *gap* de energia desses materiais é subestimado pelo funcional GGA-PBE, porém essa é uma característica conhecida desse tipo de funcional.

O capítulo 4, Filmes finos de SrTiO_3 , reporta as propriedades estruturais e eletrônicas de filmes finos de STO, incluindo dados já publicados [50]. Referências teóricas [56, 57, 58] e experimentais [59, 60], afirmam que a superfície (001) desse material é a mais estável (além de compor a interface). Detectou-se que as terminações possíveis para essa superfície (TiO_2 e SrO) têm energias similares, corroborando com trabalhos prévios [51]. Foi feito um estudo comparativo das energias de formação de vacâncias de Sr, Ti e O para os filmes com ambas as terminações e detectou-se que as mesmas tendem a ser menores na superfície, o que indica uma maior população de defeitos na superfície. As superfícies sem defeitos apresentam comportamento isolante, sendo que a introdução de defeitos faz com que o filme passe a ser metálico. O 2DEG foi detectado em filmes finos de STO com vacâncias de oxigênio na superfície, enquanto nos filmes com vacâncias de Sr e Ti foi detectado um gás de elétrons tridimensional.

O capítulo 5, Filmes finos de LaAlO_3 , reporta as propriedades estruturais e eletrônicas de filmes finos de LAO. Foi estudada a superfície (001) que pode ser terminada em LaO ou AlO_2 . Assim como nos filmes finos de STO,

calculou-se a energia de formação das duas superfícies, mostrando que ambas têm energias de formação similares, concordando com trabalhos prévios [61]. Foram calculadas as energias de formação de vacâncias de La, Al e O, mostrando que as menores energias de formação, de maneira geral, são para vacâncias na superfície. Para os filmes com terminação AlO_2 , independente das condições (ricas ou pobres em oxigênio), as vacâncias de oxigênio têm a menor energia de formação. Essas energias são bastante pequenas (menores que 0,25eV) e a depender das condições experimentais podem ser formadas vacâncias de oxigênio espontaneamente. Para filmes com terminação LaO, as vacâncias de La são as mais favoráveis também podendo ser formadas espontaneamente a depender das condições do experimento. Foi observado um 2DEG em superfícies com terminação AlO_2 e vacâncias de oxigênio na superfície, e em superfícies de terminação LaO e vacâncias de La na superfície, ou vacâncias de oxigênio na subsuperfície.

O capítulo 6, A Interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, inclui os resultados obtidos no estudo da interface desses dois materiais focando na formação do 2DEG. A interface foi estudada a partir de supercélulas simétricas formadas pela deposição de camadas de LAO sobre um substrato de STO. A espessura da camada de LAO que é depositada varia entre uma e quatro células unitárias de LAO. São estudadas as propriedades eletrônicas desse material sem defeito, e com a inclusão de vacâncias de oxigênio. No material sem defeito, conclui-se que devido a polarização do LAO, apenas quando há uma deposição de espessura maior ou igual a quatro células unitárias de LAO sobre o STO ocorre um comportamento metálico. As energias de formação de vacâncias de oxigênio

são menores nas camadas da interface apenas para as heteroestruturas que têm três células unitárias de LAO de espessura ou menos. Para aquelas que contém LAO com espessura maior que quatro células unitárias, a energia de formação da vacância é menor na superfície o que leva a concluir que uma maior população de vacâncias ocorre na interface apenas para heteroestruturas em que o LAO tem espessura menor de quatro células unitárias, e que para quatro ou mais essas vacâncias tendem a ocupar a superfície do LAO. As simulações mostraram que caso haja vacâncias de oxigênio, haverá um comportamento condutor. No entanto, tanto nas simulações de heteroestruturas com vacâncias de oxigênio na interface quanto na superfície do LAO, apesar do comportamento metálico, não é observado o 2DEG na interface.

Por fim capítulo 7 traz as conclusões obtidas das análises feitas nesse trabalho.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Os óxidos LaAlO_3 (LAO) e SrTiO_3 (STO) são perovskitas de forma ABO_3 com estrutura cúbica com parâmetros de rede experimentais de $3,83\text{\AA}$ [16] e $3,89\text{\AA}$ [17] e *gaps* de energia experimentais de $5,6\text{eV}$ [18] e $3,25\text{eV}$ [17] respectivamente. Por conta de seus parâmetros de rede serem muito próximos, acabam sendo ótimas opções para o crescimento de heteroestruturas. Conforme descrito na introdução, nas perovskitas, a combinação entre a alta polarizabilidade eletrônica (devido a ligações metal de transição-oxigênio) e a alta correlação eletrônica (devido a presença de orbitais d e f), fazem com que esses materiais tenham um complexo diagrama de fases, em que pequenas perturbações, tais como a mudança de temperatura ou a aplicação de um pequeno campo elétrico, provocam uma mudança de fase. Nesse contexto, podem ser incluídos a formação de filmes finos ou heteroestruturas, já pequenas

diferenças nos procedimentos experimentais, podem alterar comportamento magnético [62, 63].

Conforme descrito na introdução, a primeira das hipóteses levantadas para justificar o 2DEG na interface entre LAO e STO foi a “descontinuidade polar”. O *bulk* do STO, na direção (001) é formado por um empilhamento de camadas consecutivas de SrO e TiO₂, ambas neutras, enquanto o *bulk* do LAO, nessa mesma direção, é formado por camadas carregadas: LaO⁺ e AlO₂⁻. O substrato de STO no qual o LAO é depositado pode ter duas terminações (TiO₂ ou SrO), e conforme essa terminação podem ocorrer dois tipos de interface, sendo uma tipo-n (TiO₂/LaO/AlO₂), conforme é mostrado no esquema da Figura 2.1.

A hipótese da descontinuidade polar afirma que “meio-elétron” oriundo do LAO vai para a interface, fazendo com que o átomo de Ti da interface se torne Ti^{3,5+}, o que pode ser detectado por transporte ou medidas diretas de espectroscopia [36]. O outro tipo de interface é o tipo-p (SrO/AlO₂/LaO), que é isolante, e implicaria teoricamente em “meio-buraco” o que faria com que a carga do Ti se tornasse +4,5. Isso é energeticamente desfavorável, e uma reconstrução atômica seria necessária [36].

Assim, para a interface tipo-n, a camada interfacial de LaO serviria como doadora (de 0,5 elétron/célula unitária), o que geraria uma densidade de portadores de $3,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. No entanto, foi observada uma densidade de portadores uma ordem de grandeza maior em estudos posteriores [28, 38, 39, 64]. Dessa forma são necessários outros mecanismos para justificar o 2DEG existente na interface.

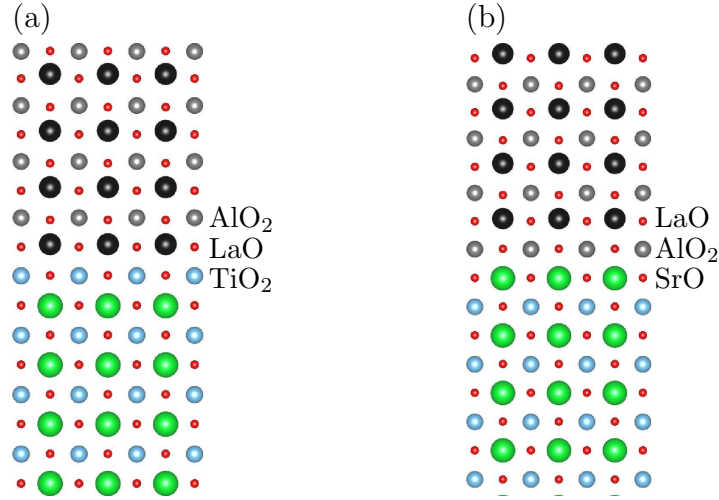


Figura 2.1: Esquema das estruturas das interfaces tipo-n (a) e tipo-p (b). A interface tipo-n ocorre quando o LAO é crescido sobre a superfície (001) de um filme fino de STO com terminação TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{LaO}/\text{AlO}_2$), enquanto a interface tipo-p ocorre quando o filme fino de STO é terminado em SrO ($\text{SrO}/\text{AlO}_2/\text{LaO}$). As esferas pretas, cinzas, azuis, verdes e vermelhas são átomos de La, Al, Ti, Sr e O respectivamente.

Um outro fator que pode ser considerado, é que a interface não é abrupta, ou seja, pode haver penetração de íons oriundos do LAO no STO e vice-versa, fenômeno ao qual dá-se o nome de *intermixing*. Essa ocorrência foi confirmada por Nakagawa *et. al.* [36] que cresceu filmes finos de LAO sobre um substrato de STO usando PLD em uma câmara de ultra-vácuo. Foram feitas tanto a interface composta pelos filmes finos de LAO e STO assim como o crescimento das interfaces por multicamadas. A técnica usada para obter a imagem das Figura 2.2(a) e (b) foi a ADF - STEEM (Anular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscope). A amostra foi submetida a uma espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS), e a partir da medida dos feixes de espalhamento de alto ângulo, predominantemente elástico, foram gravadas as imagens de campo escuro anular (ADF), medidas

através de um microscópio de varredura por transmissão (STEM). O resultado é que quanto mais pesados, mais claros ficam os íons. Nessa imagem, os pontos mais brilhantes são átomos de La, e os menos brilhantes são átomos de Sr. Eventualmente podem ser vistos átomos de Ti, porém átomos de Al ou oxigênio não podem ser vistos. Conforme pode ser visto na Figura 2.2, as esferas mais claras (átomos de La) e mais escuras (átomos de Sr) pode haver uma penetração de átomos de La que passam a ocupar sítios de Sr no STO e de átomos de Sr que podem ocupar sítios de La no LAO [36]. Além disso, nas heteroestruturas de multicamadas, nota-se que há um aumento de rugosidade a partir do aumento do número de camadas, ou seja, a medida que são depositadas mais camadas, elas são menos abruptas e a interface entre elas passa a apresentar um maior *intermixing* de átomos. Conforme [10], defeitos no substrato (STO), tais como vacâncias de Sr e Ti podem ajudar na difusão de íons de La pelo STO.

Cálculos teóricos baseados em DFT [65], determinaram o alinhamento das bandas da heterojunção LAO/STO em várias conformações diferentes, considerando interfaces abruptas e não abruptas. Apenas as interfaces não-abruptas geraram uma descrição do alinhamento de bandas da heterojunção condizente com os resultados experimentais, o que leva a concluir que o *intermixing* de cátions ocorre nesse tipo de interface. Ainda de acordo com [36], a ocupação de sítios de La por íons de Sr e vice e versa não eliminam a descontinuidade polar proposta no mesmo artigo, uma vez que essa troca não ocorre em uma proporção suficiente para desconstruir esse mecanismo.

Outra hipótese para tentar explicar o 2DEG observado na interface são

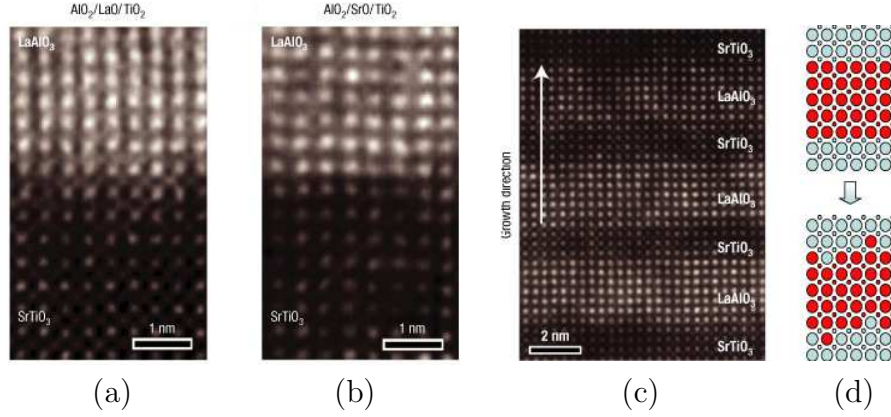


Figura 2.2: Imagens de ADF-STEM (Anular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscope) de heteroestruturas LAO/STO. Os íons de La são os mais brilhantes seguidos pelos de Sr. Íons de Ti podem ocasionalmente ser visualizados e os de Al e O não são visíveis devido ao contraste insuficiente. (a) Interface tipo-n (LAO crescido em filmes finos de STO terminados em TiO_2); (b) Interface tipo-p (LAO crescido em filmes finos de STO com terminação SrO); (c) Heteroestrutura em multicamadas LAO/STO, composta por interfaces tipo-n; (d) Esquema representativo da interface na heteroestrutura descrita em (c), onde os círculos azuis grandes são Sr, os pequenos são Ti, os círculos vermelhos grandes são La e os pequenos são Al. Imagens retiradas da referência [36].

as vacâncias de oxigênio. Teoricamente, defeitos criam níveis dentro do *gap*, podendo fazer com que isolantes se tornem condutores. Medidas de EELS mostram que vacâncias de oxigênio ocorrem na interface [36]. Ainda conforme Nakagawa *et. al.* [36], vacâncias de oxigênio interferem na quantidade de portadores. Vacâncias de oxigênio são doadoras, ou seja, a presença da mesma faz com que sejam ocupados níveis de condução [41, 42, 66]. Experimentos mostram que a variação da pressão parcial de oxigênio durante o crescimento do LAO sobre o STO [26, 39, 64]. Para a interface tipo-p, em que os portadores advindos da descontinuidade polar são buracos, ocorre uma compensação pela formação dessas vacâncias e por isso a mesma é isolante. Existe uma lista extensa de trabalhos que estudam o papel das vacâncias de

oxigênio na interface [41, 42, 67, 68, 69]. Vacâncias de oxigênio (O_v), assim como a inserção de átomos de La nos sítios de Sr (La_{Sr}) são doadoras no STO, cujo *gap* mede 3,2eV [10].

A maioria dos grupos experimentais que observou a presença do 2DEG na interface, usou a técnica de PLD associada a uma baixa pressão de O_2 [10], e essa escolha acarreta naturalmente em formação de vacâncias de oxigênio. Quanto maior a pressão de O_2 , maior sua concentração e portanto menor é a quantidade de vacâncias de oxigênio. Após crescer o LAO sobre o substrato de STO, alguns grupos submeteram a amostra a um *annealing* com altas pressões de oxigênio, para eliminar as vacâncias de oxigênio, obtendo um 2DEG na interface [26, 70]. Apesar de diminuir a concentração dessas vacâncias, esse processo não garante que as vacâncias de oxigênio tenham sido eliminadas completamente [10]. Assim, as vacâncias de oxigênio formadas na heteroestruturas estão diretamente relacionadas ao 2DEG da interface LAO/STO.

Estudos teóricos baseados em DFT em heteroestruturas com interface tipo-n, em que LAO é crescido sobre a superfície (001) de STO, mostram que a posição mais estável para a formação de vacâncias de oxigênio é na superfície (001) do LAO, ao invés da interface [41]. Conforme esse estudo, uma concentração baixa de vacâncias de oxigênio na superfície do LAO induzem o 2DEG na interface, cujo limite de densidade é de 0,5 elétron por célula unitária, enquanto que se essa concentração for alta, é induzido um gás de elétrons tridimensional no substrato.

Além do gás de elétrons bidimensional na interface LAO/STO, estudos

recentes mostram que a superfície (001) do STO também pode apresentar um comportamento metálico [49] e magnético [28, 71]. O *bulk* do STO tem no nível mais baixo da banda de condução, uma tridegenerescência dos níveis 3d do Ti. Quebras de simetria, tais quais distorções tetragonais e ortogonais ou mesmo a formação de uma superfície, quebra essa degenerescência, o que poderia justificar o 2DEG da superfície [49]. Porém, há estudos que afirmam que vacâncias de oxigênio são necessárias para explicar esse fenômeno [49, 50, 72].

A superfície mais estável do STO é a (001) [56, 57, 58]. Na direção (001), o STO pode ser representado por planos atômicos paralelos de dois tipos, sendo que um desses planos contém átomos de Sr e O e outro plano contém átomos de Ti e O. Esses planos são nomeados de camadas de SrO e TiO₂, devido a estequiometria das mesmas, conforme é indicado na Figura 2.3. Assim, a superfície (001) do STO pode apresentar terminações SrO ou TiO₂, e essas terminações costumam coexistir em uma amostra experimental. As energias de formação desses dois tipos de superfície é similar, havendo nesse aspecto um consenso entre teóricos [56, 57, 58] e experimentais [59]. Ademais, além da coexistência dessas terminações, é reportada na literatura a existência de terraços [60], conforme é mostrado na Figura 2.4.

Recentemente, Warusawithana e colaboradores [46] lançaram uma proposta diferente, relacionando o 2DEG da interface tipo-n a defeitos nas camadas de LAO ao invés de defeitos no substrato (STO). Nesse trabalho, amostras crescidas usando epitaxia de feixe molecular (MBE) foram analisadas e determinou-se que era necessária uma razão $\text{La}/\text{Al} \leq 0,97 \pm 0,03$ para

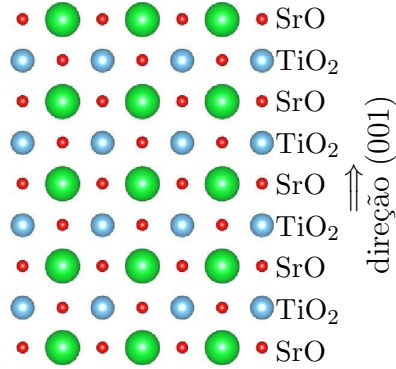


Figura 2.3: Esquema do empilhamento de camadas TiO_2 e SrO na direção (001). As esferas verdes, azuis e vermelhas representam respectivamente átomos de Sr, Ti e O.

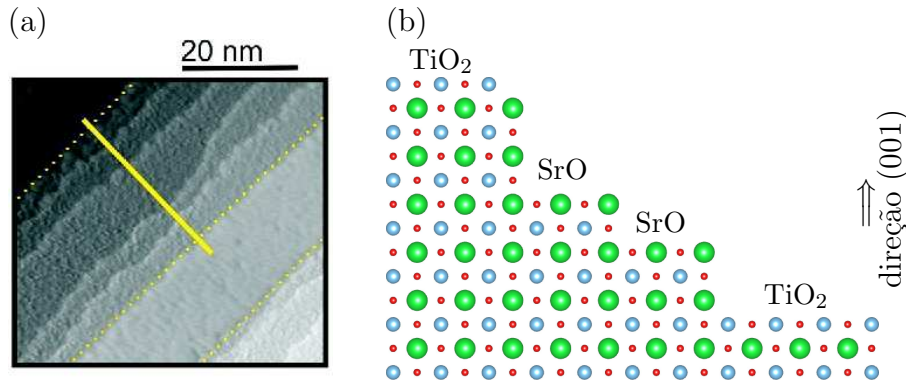


Figura 2.4: (a) Imagem da superfície do STO obtida usando microscópio de tunelamento por varredura (STM), mostrando duas regiões, entre as linhas pontilhadas amarelas. Há um domínio que consiste em um terraço longo seguido de um outro domínio que consiste em 5 terraços mais curtos com bordas irregulares (imagem retirada da referência [59]). (b) Esquema da superfície de STO com terraços, e domínios de terminação SrO e TiO_2 .

que ocorresse o 2DEG. A principal conclusão desse trabalho é que o fenômeno não está relacionado a vacâncias de oxigênio no substrato de STO, como é reportado na literatura [38, 39, 40, 73].

Usando microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) associada a espectroscopia EELS foi feita uma varredura camada a camada, observando variações nas ocupações de cátions na direção (001). Foi observado que para heteroestruturas ricas em Al (razão $La/Al \leq 0,97 \pm 0,03$) são metálicas. Nessas heteroestruturas, o excesso de Al substitui os íons La^{+3} por Al^{+3} na rede, provocando uma reconstrução eletrônica que reforça campo elétrico provocado pela descontinuidade polar, formando um líquido de elétrons bidimensional (2DEL) [46]. Nas heteroestruturas ricas em La (razão La/Al acima de 1), são formados complexos de vacâncias de Al, que conforme cálculos de DFT, neutralizam o efeito da descontinuidade polar, tornando a heteroestrutura isolante [46].

Porém a diferença entre os resultados reportados pode estar relacionada ao processo experimental usado, já que alguns autores usaram PLD para construir a heteroestrutura [38, 39, 40, 73] enquanto outros usaram MBE [46]. Isso é um aspecto importante, pois as energias envolvidas nas partículas dos dois procedimentos é bastante diferente. Na técnica de MBE, as partículas incidentes têm baixa energia cinética (da ordem de poucos eV) [74] enquanto em PLD a energia cinética das partículas é da ordem de 100 eV [75]. Essa diferença é significativa na formação de defeitos, uma vez que quanto maior a energia envolvida no processo, maior é a formação de defeitos. Assim, quando o filme de LAO é crescido no substrato de STO usando MBE, há uma menor

ocorrência de defeitos, incluindo as vacâncias de oxigênio.

Um outro aspecto que pode ser mencionado, é que devido ao avanço das técnicas experimentais de produção de filmes finos, é possível criar heteroestruturas com diferentes números de camadas de LAO ou STO, sanduíches STO-LAO-STO ou mesmo empilhamentos de LAO e STO alternados. A quantidade de camadas de LAO depositada sobre os filmes finos de STO é um desses aspectos. Conforme cálculos teóricos [76], a transição isolante condutor ocorre a partir de 4 camadas (ML¹) de LAO. No entanto, cálculos feitos sem relaxação mostram filmes de STO com até 4 camadas de LAO como isolantes [77]. Ademais, filmes com 2,5 e 3,5 ML também apresentaram ocupação de estados 3d do Ti na interface além de estados 5d do La, em cálculos feitos por Pavlenko *et. al.* [78]. Apesar de os autores terem interpretado esses resultados como tensão de superfície, Pentcheva e colaboradores [12] atribuem esse comportamento a dopagem da interface e da superfície por elétrons. Para heteroestruturas tipo sanduíche STO-LAO-STO, a relaxação próxima a interface é considerável, havendo uma elongação dos octaedros TiO₆ de 0,1Å na direção (001) além de uma deformação nos planos de TiO₂ superior a 0,15Å nos planos mais próximo a interface [78]. Essa deformação cria uma polarização significativa a 10Å da interface, criando um *splitting* dos estados t_{2g} . A carga da interface fica com caráter das bandas $3d_{xy}$ do Ti, e os portadores ficam confinados nas primeiras camadas de TiO₂ [78].

Como foi descrito, o sistema LAO/STO têm um grande espectro de fenômenos eletrônicos associados, sendo parte deles relacionado a coexistência

¹Do inglês *monolayer*, o que corresponde a uma célula unitária de LAO.

de ligações metal de transição-oxigênio e ocupação de níveis d (Ti) e f (La) e outra parte relacionada a construção de heteroestruturas em nano escala. Existe, portanto, uma grande variedade de parâmetros a serem identificados e estudados, tais como estequiometria, terminações de superfícies, presença de defeitos e adsorbatos entre outros, os quais são fundamentais no entendimento de propriedades e conseguinte construção de dispositivos eletrônicos. Conforme foi exposto, não há um consenso a respeito das propriedades mais básicas da interface, devido a variedade de parâmetros e a inexistência de um padrão de comportamento, o que torna esse campo desafiador e bastante fértil ao desenvolvimento de pesquisas teóricas e experimentais na área de materiais.

2.2 Métodos

2.2.1 DFT e pós-DFT

O estudo de propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas descritos nesta tese envolve o tratamento de uma grande quantidade de núcleos atômicos e elétrons. A descrição de partículas microscópicas e moléculas e sólidos é feita pela Mecânica Quântica cujos alicerces são postulados confirmados através de experimentos. De maneira sucinta pode-se dizer que há uma função de onda Ψ , que descreve o sistema e obedece a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

onde $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ é a função de onda, e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ são as coordenadas generalizadas dos núcleos e elétrons respectivamente, em um sistema composto de N elétrons e M núcleos e \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, que pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (2.2)$$

em que os operadores \hat{T}_N , \hat{T}_e , \hat{V}_{Ne} , \hat{V}_e e \hat{V}_N representam energia cinética dos núcleos, energia cinética dos elétrons, potencial elétron-núcleo, potencial elétron-elétron e potencial elétron-núcleo. Esses operadores, em unidades atômicas, são dados por:

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2, \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_\mu - R_A|}, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_e = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{Z_A}{|r_\mu - r_\nu|}, \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}. \quad (2.7)$$

Para resolver essa equação, primeiramente é aplicada uma separação entre a parte nuclear e eletrônica, conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer. A massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons, o que faz com que a velocidade do movimento dos núcleos seja muito

menor que a dos elétrons. Maiores detalhes sobre essa separação se encontram no Apêndice A.1. A aproximação de Born-Oppenheimer permite a separação das equações que regem o movimento eletrônico e nuclear, e diante disso, o objetivo passa a ser a resolução da parte eletrônica do hamiltoniano, ou seja:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e \quad (2.8)$$

No entanto, essa aproximação não simplifica o problema de forma suficiente para que sua solução analítica seja factível. O que ocorre é que a equação de Schrödinger baseia-se em uma função de onda que depende das coordenadas de cada partícula, ou seja, para N partículas a função de onda terá pelo menos $3N$ incógnitas. Isso inviabiliza a solução uma vez que um sólido tem da ordem de 10^{23} elétrons.

Para contornar esse problema há uma série de aproximações que podem usadas tais como a DFT [52, 53], o cálculo perturbativo [79] e as funções de Green [80]. Nesse trabalho optou-se pela abordagem usando DFT, que é o método mais bem sucedido para resolver problemas de matéria condensada, tendo rendido o Prêmio Nobel de Química de 1998 a Walter Kohn, pela sua fundamentação e implementação. A utilização da DFT não se restringe ao *bulk*, sendo aplicada frequentemente em nanoestruturas, superfícies e interfaces.

A descrição de um problema via DFT tem como variável básica a densidade eletrônica (que é uma função do espaço, tendo dependência de 3 incóg-

nitás) e é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Essa metodologia tem sido usada, com muito sucesso, em uma série de cálculos de propriedades de materiais, inclusive no cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais de semicondutores, contexto no qual se inclui este trabalho.

Os fundamentos da DFT se baseiam nos dois teoremas de Hohenberg e Kohn [52]. O primeiro desses teoremas assegura que para cada potencial externo ao qual os elétrons do sistema são submetidos há uma única densidade eletrônica correspondente e vice e versa. Assim, a correspondência entre densidade eletrônica e potencial externo é unívoca. Dado esse fato, a densidade eletrônica pode ser usada como variável básica da DFT, uma vez que não há possibilidade de com uma única densidade eletrônica haver dois potenciais correspondentes.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que considerados um sistema com uma determinada densidade eletrônica correta (ρ_0) e um funcional de energia $E[\rho]$, escolhida uma outra densidade eletrônica (ρ), ter-se-á um valor de energia maior, ou seja, $E[\rho] \geq E[\rho_0]$ para qualquer ρ . Esse teorema garante que a energia e a densidade eletrônica correspondentes a um determinado sistema podem ser obtidas através do cálculo variacional. A prova desses teoremas é feita no Apêndice A.2.1.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn indicam que a densidade eletrônica serve como variável básica para tratar o problema mas não mostram como obtê-la. Em estudo posterior, Kohn e Sham [53] estabelecem uma série de equações

que mostram como calcular as propriedades do sistema.

O maior problema existente na equação de Schrödinger quando o número de partículas aumenta consiste nos termos de interação entre as partículas. À medida em que o número de partículas aumenta, o número desses termos aumenta expressivamente, o que torna o cálculo inviável. Assim, a ideia de Kohn e Sham é mapear um sistema de partículas interagentes a partir de um sistema de partículas não interagentes, de forma que o potencial seja escolhido de maneira a reproduzir as propriedades do sistema interagente.

Cada um dos termos \hat{T}_e , \hat{V}_{Ne} e \hat{V}_e (energia cinética, potencial elétron-núcleo e potencial elétron-elétron)² tem sua versão correspondente para um sistema não-interagente. Dessa troca, decorre uma diferença, a qual compõe um termo denominado termo de troca e correlação. A dedução matemática detalhada desses termos é feita no Apêndice A.2.2.

Em se tratando de um sistema não-interagente de N partículas, a equação de Schrödinger pode ser desacoplada em N equações de uma partícula do tipo Schrödinger, cuja forma de resolver é conhecida:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

tal que a densidade eletrônica é dada pela soma dos módulos quadrados das funções de cada partícula

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.11)$$

²Esses termos, a partir de agora serão nomeados \hat{T} , \hat{U} e \hat{V} para simplificar a notação.

O Hamiltoniano de 2.10 pode ser escrito como

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho], \quad (2.12)$$

em que o potencial efetivo de Kohn-Sham $v^{KS}[\rho]$ é dado por:

$$v^{KS} = \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

onde

$$\int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.14)$$

é o potencial de Hartree, $v(\mathbf{r})$ é o termo que representa o potencial externo “sentido” pelos elétrons e $v_{xc}(\mathbf{r})$ é o termo de troca e correlação, cuja forma exata é desconhecida.

Analisando as equações precedentes nota-se que através da equação (2.13), o potencial de Kohn-Sham (v^{KS}) depende da densidade eletrônica (ρ), e essa por sua vez, é obtida através equação 2.10, que depende de v^{KS} . Dessa forma esses valores são obtidos através de cálculo autoconsistente em que a partir de um ρ arbitrário, calcula-se um v^{KS} que por sua vez gera um ρ , e assim sucessivamente, até que os valores de ρ convirjam. Dada a convergência, são calculadas as observáveis físicas do sistema.

As equações de Kohn e Sham mostram como tratar o problema, porém dentre os termos apresentados há o potencial de troca e correlação (v_{xc}) cuja forma é desconhecida. Para esse termo, foram elaboradas aproximações, sendo que a primeira delas foi proposta por Kohn e Sham no mesmo artigo em

que foram propostas suas equações [53]. A essa dá-se o nome de Aproximação da Densidade Local (LDA), e ela trata o sistema como um gás homogêneo de elétrons. Essa aproximação é eficiente ao descrever propriedades estruturais e eletrônicas, falhando apenas na determinação do tamanho do *gap* de energia dos semicondutores. Apesar disso, a dispersão dos níveis de energia são compatíveis com dados experimentais em uma boa quantidade de materiais.

Uma outra aproximação bastante utilizada é a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Como a LDA falha na descrição de alguns materiais heterogêneos, resolveu-se incluir funções do gradiente de densidade, informação necessária ao tratamento de sistemas heterogêneos, criando-se os funcionais GGA. Apesar dessa inclusão melhorar a descrição de muitos sistemas, o *gap* de energia dos semicondutores também é subestimado. Os funcionais GGA mais conhecidos são o PW91 [81], o PBE [82] e o BLYP [83, 84]. Maiores detalhes da forma de cada um desses funcionais são dados no Apêndice A.3.

Durante os últimos anos inúmeras pesquisas têm sido feitas no sentido de melhorar as aproximações para o funcional de troca e correlação, assim como têm sido combinados outros métodos a DFT no sentido de melhorar a descrição de moléculas e sólidos. Dentre as várias metodologias criadas, será discorrido acerca dos funcionais híbridos, os quais foram usados em alguns cálculos desta tese.

Os funcionais híbridos combinam o método Hartree-Fock e a DFT, sendo por isso chamados métodos semi-empíricos. Na sua maioria, introduzem o termo exato de troca do método Hartree-Fock para corrigir problemas oriundos da deslocalização característica dos funcionais DFT. Os mais conhecidos

são o B3LYP [83, 84], o PBE0 [85, 86] e o HSE [87].

A formulação usada nos cálculos com funcional híbrido deste trabalho seguem formulação similar ao PBE0. O funcional de troca e correlação, nesse caso é calculado usando a equação

$$E_{xc}^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (2.15)$$

onde E_x^{HF} é a energia de troca exata do método Hartree-Fock, E_x^{PBE} e E_c^{PBE} são as energias de troca e de correlação calculadas usando o funcional GGA-PBE. A proporção usada neste trabalho corresponde a aplicação de $a = 0,25$, o que significa uma contribuição de 25% do funcional de troca exato de Hartree.

2.2.2 As ondas planas e o PAW

Os sistemas a serem estudados nesse trabalho têm estrutura cristalina. A estrutura cristalina pode ser entendida como a reprodução de um padrão, chamado célula unitária, ao longo de todo o espaço, constituindo o que é chamado de rede de Bravais. Como o cristal possui simetria de translação, a energia potencial também é periódica:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

onde \mathbf{R} é um vetor de translação que leva um ponto da rede a outro ponto equivalente. Esse tipo de sistema tem o hamiltoniano periódico:

$$\hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \hat{H}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

de forma que ao aplicar o teorema de Bloch, cada função de onda de uma partícula do método Kohn-Sham (2.10) obedece às condições periódicas de contorno

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.18)$$

onde \mathbf{r} e \mathbf{k} representam coordenadas reais e recíprocas. O método de expansão da função de onda em ondas planas (PW) é a base de vários métodos computacionais, incluindo o método PAW (Ondas Planas Aumentadas), que foi usado nos cálculos dessa tese. Consiste basicamente na expansão da função de onda de cada estado eletrônico \mathbf{k} em ondas planas:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.19)$$

onde \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca. Essa expansão funciona para boa parte dos sistemas, porém implica em um alto custo computacional dado que é necessário um número muito grande de ondas planas na expansão (2.19). Além disso, são frequentes problemas de convergência, já que os estados dos elétrons de valência devem ser ortogonais aos estados dos elétrons de caroço ³.

³Elétrons de caroço são os elétrons mais próximos ao núcleo. Em geral, os métodos computacionais atuais tratam de maneira diferente os elétrons de caroço e os de valência.

Para contornar esse problema, Herring propõe o método OPW (Ondas Planas Ortogonalizadas) [88], que remove a dificuldade da determinação dos estados eletrônicos e dos orbitais dos sistemas cristalinos. Para diminuir o número de ondas planas que existia no método PW, a construção das OPW é feita pela superposição das ondas planas e dos estados de caroço. Assim, as OPW funcionam como ondas planas nas regiões mais distantes dos átomos e como orbitais atômicos perto deles.

No entanto, o método OPW ainda apresenta problemas de convergência, já que os termos da ortogonalização se tornam muito complexos. Posteriormente, Phillips e Kleinman [89, 90], seguidos por outros autores [91, 92] propuseram modificações se geraram os pseudopotenciais de norma conservada.

A ideia proposta por eles consiste na definição de um raio de corte que separa as regiões nas quais estão os elétrons de caroço e os de valência. As propriedades a serem estudadas nos materiais em geral se originam nos elétrons de valência, que são os participantes das ligações químicas. O efeito dos elétrons de caroço pode ser resumido a um campo médio atuando sobre os elétrons de valência. Nesses, a função de onda é trocada por uma pseudofunção. Assim, a pseudofunção é similar a função de onda *all electron* para os elétrons de valência e é suave na região dos elétrons de caroço, o que pode ser visto na Figura 2.5.

Basicamente há dois tipos de pseudopotenciais: Empíricos e *ab initio*. Os primeiros baseiam-se em parâmetros que são determinados de maneira a reproduzirem dados experimentais. Os pseudopotenciais *ab initio*, os mais

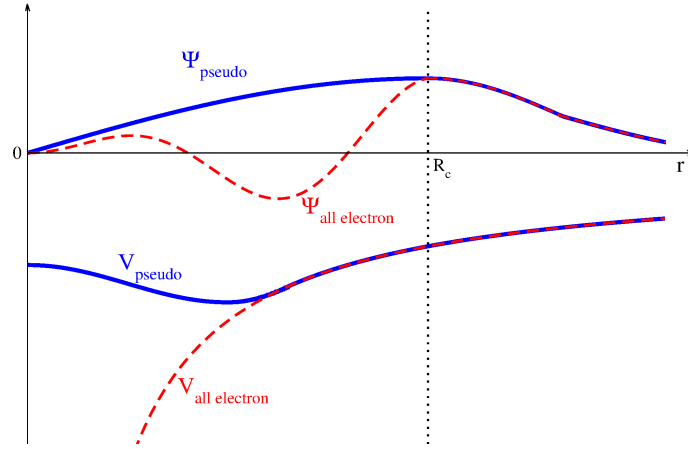


Figura 2.5: Esquema comparativo: função de onda e potencial *all electron* (linha vermelha tracejada); pseudofunção e pseudopotencial (linha azul contínua). Ambas são iguais a uma distância maior que o raio de corte (fora da região de caroço).

usados, são construídos a partir de funcionais conhecidos e de uma boa aproximação do funcional de troca e correlação. Esses pseudopotenciais devem ser construídos usando as seguintes restrições:

- (i) Por construção, os autovalores de valência atômicos, ε_i , são iguais aos autovalores obtidos pelo pseudopotencial ε_i^{ps} ;
- (ii) As autofunções obtidas pelo pseudopotencial devem ser iguais as autofunções relativas a “solução exata” para $r > R_c$, onde R_c é o raio de corte;
- (iii) As integrais de 0 a r , com $r > R_c$ das densidades de carga devem ser iguais para as soluções “exatas” e obtidas com o pseudopotencial;
- (iv) A derivada do logaritmo da pseudofunção deve convergir para a derivada do logaritmo da função de onda “exata” para $r > R_c$.

Os pseudopotenciais que obedecem a essas condições são denominados

pseudopotenciais de norma conservada, havendo as versões de Hanan, Schuter e Chiang [93], Bachelet, Haman e Schluter [94], Hamann [95] e Troulier e Martins [96]. Esses pseudopotenciais em geral dão resultados muito bons para ligações covalentes do tipo *sp*. No entanto, em cálculos com elementos da 2^a coluna da tabela periódica ou metais de transição resultam em um custo computacional muito alto. Isso foi contornado posteriormente por Vanderbilt [97] e Bloch [98], que criaram os pseudopotenciais ultrassuaves (criando mais uma energia de referência para a função de onda e relaxando a condição de conservação da norma). Esses pseudopotenciais têm sido usados com sucesso em cálculos de estrutura eletrônica e se encontram implementados em alguns dos principais códigos *ab initio*.

Em 1994, Bloch desenvolveu uma metodologia denominada Ondas Aumentadas Projetadas (PAW) [54]. Essa metodologia consiste na combinação entre o método dos pseudopotenciais ultrassuaves e o método LAPW (Ondas Planas Aumentadas Linearizadas) [99]. Nesse método há duas funções: a função de onda verdadeira (AE⁴) e a função de onda auxiliar (PS), sendo que a função de onda AE é uma transformação linear τ da função de onda PS. Sobre a transformação τ :

(i) as funções de onda parciais AE, $|\phi_i\rangle$, obtidas por integração radial da equação de Schrödinger, em um conjunto de energias ϵ_1 , e ortogonalizada em relação aos estados de caroço;

(ii) cada função de onda parcial PS $|\tilde{\phi}_i\rangle$ coincide com a função de onda parcial AE $|\phi_i\rangle$ fora da região aumentada $\Omega_{\mathbf{R}}$; e

⁴All electron.

(iii) cada função projetada $|\tilde{p}_i\rangle$ na região aumentada $\Omega_{\mathbf{R}}$, obedece a $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$.

Em resumo, a principal diferença entre os Pseudopotenciais e o método PAW está no fato de que nos Pseudopotenciais, o efeito coletivo do sistema formado pelos núcleos e os elétrons de caroço é descrito por um potencial efetivo suave, enquanto no método PAW todos os elétrons (inclusive os elétrons de caroço) estão na função de onda.

2.2.3 O código VASP

O código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [55] é um pacote complexo que realiza simulações de primeiros princípios de dinâmica molecular quântica. Nas simulações desse código, a interação eletrônica pode ser descrita usando potenciais ultrassuaves ou PAW. Neste trabalho foi escolhido o método PAW, dado o sucesso dessa metodologia em cálculos de propriedades eletrônicas de sólidos na literatura.

Essa seção se destina a discutir os parâmetros mais importantes a serem levados em conta nas simulações *ab initio* feitas usando o código VASP.

Primeiramente, dadas as espécies atômicas em um arquivo de coordenadas (POSCAR), o código inicia os cálculos. A minimização de energia é feita mediante dois tipos de etapa: eletrônica e iônica. Dada uma posição iônica, são feitos passos eletrônicos no sentido de minimizar a energia. Terminada a minimização eletrônica, os íons se movem (passo iônico), e uma nova minimização eletrônica se inicia. Os passos iônicos ocorrem com intuito

de minimizar as forças de interação entre os íons. Isso ocorre porque os cálculos sempre partem de uma posição arbitrária para os íons e não é possível que uma estrutura esteja no estado fundamental com valores altos para essas forças. Há a possibilidade de escolha de vários algoritmos para a relaxação iônica, dentre os quais podem ser destacados o Algoritmo do Gradiente Conjugado [100] e o Algoritmo Quasi-Newton [101]. O algoritmo de gradiente conjugado é o mais indicado para relaxações mais difíceis, como por exemplo, quando as posições iniciais são ruins. Parte-se das posições iniciais dos íons, alterna-se entre posições teste e posições corretivas. Há uma relaxação teste em uma determinada direção, e a partir do resultado das forças e das energias a relaxação permanece na mesma direção ou é corrigida. Já o algoritmo Quasi-Newton baseia-se apenas nas forças (não na convergência das energias) e não considera o histórico das relaxações. Esse último costuma ser mais eficiente apenas quando se está próximo da posição de mínimo.

Outro fator a ser levado em conta é o conjunto de pontos k . As observáveis do sistema, a priori, são obtidas através de integrais ao longo de todo o espaço recíproco. Essas integrais são trocadas por somas dessas observáveis em um determinado conjunto de pontos k da primeira zona de Brillouin. Um número maior de pontos implica em um resultado mais preciso, porém o custo computacional aumenta a medida em que o número de pontos k aumenta, devendo assim haver uma otimização desse parâmetro. Os pontos k , de maneira geral, são gerados automaticamente. É escolhido um conjunto de parâmetros (de forma $a \times b \times c$), denominado *mesh* de pontos k , a partir dos quais o programa calcula os pontos da 1ª zona de Brillouin nos quais

serão baseados os cálculos.

Nos cálculos desse trabalho, essa escolha foi minimizada nos cálculos envolvendo o *bulk* em um *mesh* de pontos k de $5 \times 5 \times 5$. As supercélulas, tiveram esses conjuntos de pontos variados conforme o tamanho. Supercélulas que eram 1×1 no plano- xy e correspondiam a 5 células de comprimento no eixo- z foram simuladas com um *mesh* $5 \times 5 \times 1$. Quando as supercélulas são muito grandes, no entanto, é possível usar apenas um ponto k na simulação. Essa afirmação baseia-se no princípio de que o espaço real e recíproco são inversamente proporcionais em “tamanho”, de forma que uma supercélula grande no espaço real se torna pequena no espaço recíproco. Assim, nas supercélulas da interface, que são maiores, foi usado apenas um ponto k . Para tanto foi escolhido o ponto $L(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, já que os cálculos envolvendo sólidos são mais rápidos e acurados usando esse ponto [102].

Por fim, dado o uso do método PAW nas simulações, que apesar de ser um método que envolve todos os elétrons trata de forma diferenciada os elétrons de caroço e de valência, é necessário estabelecer um raio de corte (através de uma energia de corte, que é o parâmetro usado no VASP). O arquivo de potenciais do VASP (POTCAR) tem valores para energia de corte de cada átomo do sistema. O manual do VASP recomenda fazer testes com o *bulk* para verificar se o valor contido no arquivo de potenciais é adequado. Dessa forma foram feitos testes para o *bulk* que indicaram 400 eV como um valor de energia de corte adequado para ambos os sistemas.

Capítulo 3

Bulk do LaAlO_3 e do SrTiO_3

Os óxidos LaAlO_3 (LAO) e SrTiO_3 (STO) são perovskitas de estrutura cúbica, conforme é mostrado na Figura 3.1, parâmetros de rede experimentais iguais a 3,83 Å [16] e 3,89 Å [17] e *gaps* experimentais largos de 5,6 eV [18] e 3,25 eV [17] respectivamente. São materiais bastante conhecidos e estudados. O STO serve como substrato no crescimento epitaxial de filmes finos e nanoestruturas [103, 104]. O LAO é um candidato a substituição do SiO_2 como *gate* em dispositivos eletrônicos, devido ao *gap* de energia largo e a alta constante dielétrica [18, 20].

O fato de a interface desses materiais apresentar, dentre outros, comportamento metálico, fez com que esses óxidos se tornassem alvo de intensas pesquisas.

Como ponto de partida de uma pesquisa que pretende investigar os mecanismos responsáveis pelo 2DEG formado na interface LAO/STO, foram

feitos cálculos *ab-initio* baseados em DFT [52, 53] com intuito de elucidar as propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais. Foram usadas ondas-planas, condições periódicas de contorno e as ondas projetadas aumentadas (PAW) [54], implementadas no código Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [55]. Os funcionais adotados nessa etapa foram o GGA-PBE [82] e o funcional híbrido composto formado por 25% do termo exato de troca de Hartree e 75% do funcional GGA-PBE da DFT [105]. A escolha do uso de 25% do termo de troca de Hartree, se deve ao fato de que esse percentual gerou uma infinidade de trabalhos com resultados satisfatórios em comparação com o experimento. A principal diferença do funcional híbrido em relação ao GGA-PBE está na correção da subestimação do *gap* de energia. A medida em que se aumenta a proporção do termo exato de troca de Hartree, o *gap* de energia aumenta. No entanto, o objetivo do uso do funcional híbrido desse trabalho não consiste em determinar a proporção exata para que os *gaps* de energia teórico e experimental sejam iguais, mas sim em usar uma metodologia de cálculo alternativa ao GGA-PBE que verifique se a descrição qualitativa oferecida por esse funcional é adequada.

O método PAW trata, de forma diferenciada, os elétrons de valência e os de caroço. Para os átomos de Al e O, os elétrons da última camada foram tratados como elétrons de valência, ou seja, $3s^23p^1$ para o Al e $2s^22p^4$ para o O, sendo os demais tratados como elétrons de caroço. Para os átomos de La, Sr e Ti, no entanto, foram incluídos elétrons que não pertencem à última camada, de forma que para o La os elétrons de valência são $5s^25p^65d^16s^2$, para o Sr $4s^24p^65s^2$ e para o Ti $3d^24s^2$. Essa escolha é feita para melhorar

a descrição do sistema, já que a presença de elétrons tipo d e f interfere bastante nas propriedades eletrônicas.

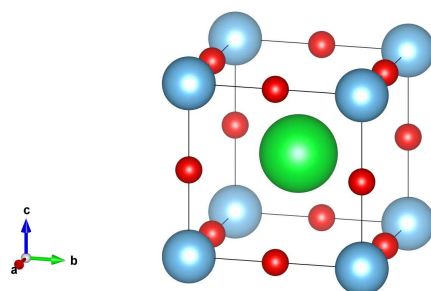


Figura 3.1: Estrutura cúbica da perovskita ABO_3 , na qual se enquadram STO e LAO. Os sítios A estão representados pelas esferas verdes, os sítios B pelas esferas azuis e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas.

Antes de iniciar a determinação das propriedades eletrônicas, se faz necessária a otimização de alguns parâmetros (número de pontos k , número de níveis desocupados e energia de corte). Em geral quando esses parâmetros são aumentados, o cálculo é mais acurado, porém mais custoso computacionalmente. Considerando que os cálculos usando o *bulk* do STO e LAO são um ponto de partida para a simulação de filmes finos e de heteroestruturas que contém a interface LAO/STO, e nesse caso as supercélulas adotadas tem um número bem maior de átomos, se faz necessária a minimização desses parâmetros.

O primeiro parâmetro otimizado foi o número de níveis desocupados usado na descrição de ambos os materiais. O número mínimo a ser escolhido em uma simulação é zero, uma vez que escolhendo dessa forma todos os elétrons do material são incluídos no cálculo.

No entanto, a descrição correta desses materiais necessita que seja permitida uma determinada quantidade de níveis desocupados. Um nível desocupado, apesar de não abrigar elétrons do estado fundamental, interfere nas propriedades eletrônicas do material. Um maior número de níveis desocupados melhora a descrição do sistema, porém aumenta o custo computacional. Na Figura 3.2 são mostrados os valores obtidos para o *gap* no ponto Γ . Nota-se que para ambos os materiais, a partir de 24 níveis desocupados do *gap* de energia converge (diferenças menores que 0,001 eV). Isso significa que esses 24 níveis interferem nas propriedades eletrônicas do material apesar de não possuírem elétrons. Assim, procedeu-se com a escolha de 24 níveis desocupados para cada conjunto correspondente a uma célula unitária do *bulk* em cada simulação subsequente.

Em seguida, procedeu-se a minimização do *mesh* de pontos k. Foram escolhidos *meshs* de $1 \times 1 \times 1$ a $10 \times 10 \times 10$ tanto para o LAO quanto para o STO. Analisando a Figura 3.3, nota-se que para ambos houve uma convergência tanto da energia total por célula unitária (a menos de 0,1 eV), quanto do *gap* de energia no ponto Γ (a menos de 0,05 eV). Observa-se que estes convergem a partir da escolha de um *mesh* $5 \times 5 \times 5$ de pontos k. Assim, nos cálculos seguintes, procedeu-se usando *meshs* 5×5 por célula unitária, sendo que a medida que as supercélulas aumentam, o número de pontos k diminui proporcionalmente.

Em seguida, na Figura 3.4 são otimizadas as energias de corte. Assim como os parâmetros anteriores, uma energia de corte maior implica em um cálculo mais preciso e custoso. A propriedade analisada é o *gap* de energia

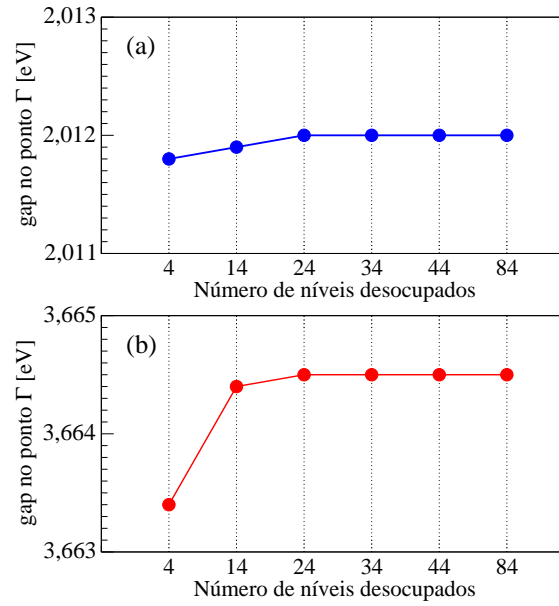


Figura 3.2: Otimização dos parâmetros do número de níveis desocupados no (a) STO de (b) LAO cúbicos. Foram calculados os valores do *gap* de energia no ponto Γ para várias quantidades de níveis desocupados. Observa-se que em ambos os gráficos, as o *gap* de energia converge a partir de 24 níveis desocupados.

no ponto Γ . Conforme a Figura 3.4, uma energia de corte de 400 eV para o *bulk* de ambos os materiais resulta em valores compatíveis com os obtidos com energias de corte maiores, ou seja, uma convergência a menos de 0,05 eV. Assim, foi escolhido o valor de 400 eV para a energia de corte.

A partir da convergência de parâmetros, passou-se a determinação do parâmetro de rede teórico. Para determiná-los foi feita a superfície de energia potencial (Figura 3.5), em que os parâmetros de rede foram variados em torno do valor experimental. Para cada um dos valores de parâmetro de rede em cada um dos materiais, foi feita a simulação sem que a célula unitária fosse relaxada, e calculada a energia total. Após dispor os pontos no gráfico, foi feito *fitting* por um polinômio de 4^o grau, visto que esse foi o polinômio

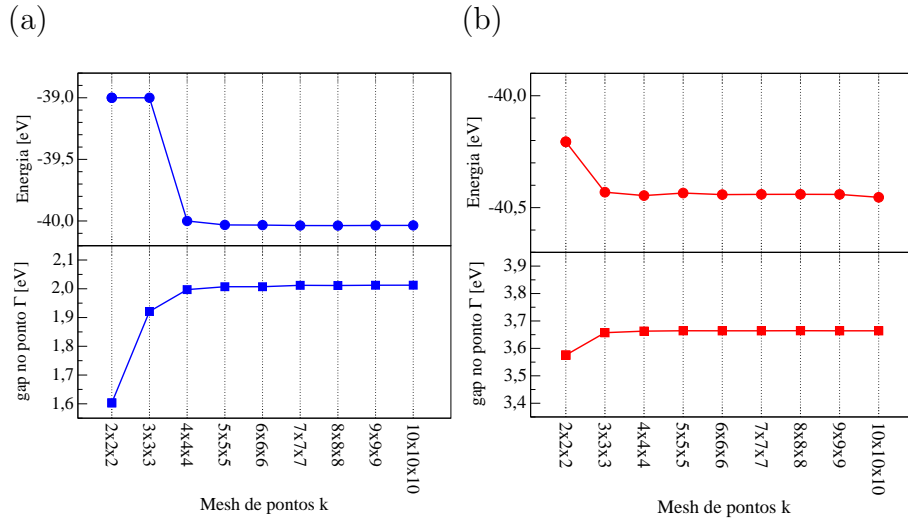


Figura 3.3: Otimização do *mesh* de pontos *k* no (a) STO de (b) LAO cúbicos. Foram calculadas as energias totais de uma célula unitária (em cima) e os valores do *gap* de energia no ponto Γ para vários *meshs* de pontos *k* (em baixo). Observa-se que a para ambas as propriedades em ambos os gráficos, as propriedades convergem a partir de um *mesh* $5 \times 5 \times 5$ de pontos *k*.

de menor grau que gerou um ajuste razoável à curva, em cada uma das estruturas. Por fim, foram calculados os mínimos desses polinômios, chegando ao parâmetros de rede teóricos, descritos na Tabela 3.1.

O funcional usado na determinação das propriedades geométricas assim como do parâmetro de rede foi o GGA-PBE, visto que o mesmo tem apresentado bons resultados com relação à geometria dos sólidos de uma maneira geral. Quanto ao parâmetro de rede, os resultados obtidos com o funcional GGA-PBE geraram resultados que corroboram com o experimento, conforme pode se verificar na Tabela 3.1.

Foram feitos cálculos de estrutura de bandas, usando para isso os funcionais GGA-PBE e híbrido (formado de 25% de Hartree-Fock). Os resultados

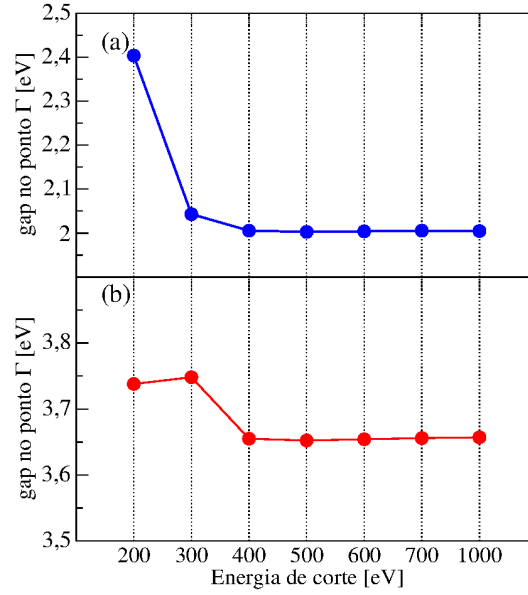


Figura 3.4: Otimização da energia de corte no (a) STO de (b) LAO cúbicos. Foram calculados os valores do *gap* de energia no ponto Γ para vários valores de energia de corte. Observa-se que essa propriedade converge a partir de 400 eV de energia de corte.

Tabela 3.1: Parâmetros de rede (\AA) do STO e LAO.

| Método | LAO | STO |
|--------------|--------------------|-------------------|
| GGA-PBE | 3.80 | 3.92 |
| LDA | 3.76 ^a | 3.86 ^c |
| Experimental | 3.829 ^b | 3.89 ^c |

^areferência [106]

^breferência [16]

^creferência [17]

foram qualitativamente coerentes com resultados teóricos e experimentais prévios existentes na literatura para ambos os materiais.

No STO, cujas bandas estão na Figura 3.6(a), os cálculos revelaram que há um *gap* de energia indireto $R - \Gamma$ de 1,72 eV, concordando com resultados teóricos prévios [107] e corroborando com resultados experimentais, que

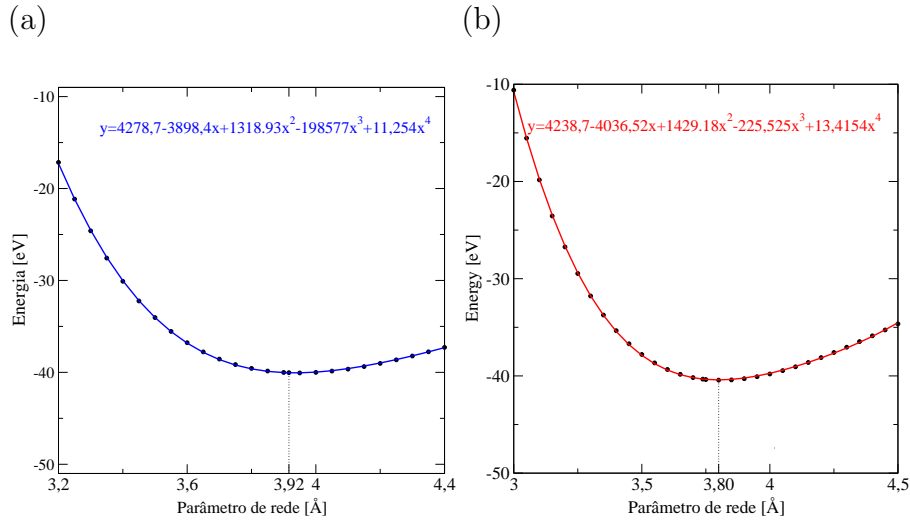


Figura 3.5: Otimização dos parâmetros de rede do (a) STO de (b) LAO cúbicos. Foram calculadas as energias totais de uma célula unitária com vários valores de parâmetro de rede. Em seguida foi feito um *fitting* através de um polinômio de 4^o grau. O polinômio foi minimizado obtendo os parâmetros de rede teóricos usados nos cálculos subsequentes.

afirmam que há um *gap* de energia indireto de 3,25 eV [17]. Os resultados obtidos com funcional híbrido são similares, sendo que a estrutura de bandas tem dispersão semelhante a obtida usando GGA-PBE, e um *gap* de energia indireto maior, de 3,25 eV. No STO os primeiros níveis de condução (CBM) são 3*d* dos átomos de Ti, enquanto os últimos níveis de valência (VBM) são 2*p* dos átomos de oxigênio (Figuras 3.6 (b) e (c)).

Para o LAO, foi obtida a estrutura de bandas descrita na Figura 3.7(a), em que pode ser detectado um *gap* indireto $\Gamma - R$ de 3,47 eV usando o funcional GGA-PBE e de 4,82 eV usando funcional híbrido. Esse resultado está de acordo com trabalhos experimentais prévios [18], que reportam um *gap* de energia ótico de 5,6 eV, assim como com resultados teóricos [108]. Cálculos feitos com funcional híbrido geraram estrutura de bandas com dispersão

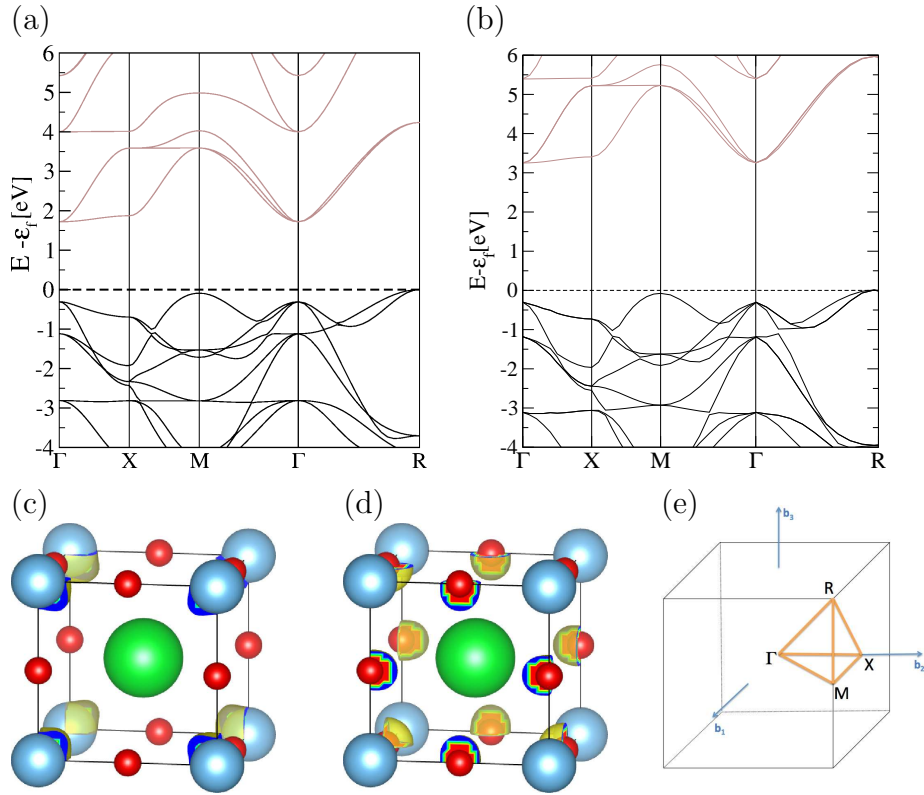


Figura 3.6: Estrutura de bandas do *bulk* STO calculada usando funcional GGA-PBE (a) e híbrido (b). As linhas em preto representam os níveis de valência e as linhas em marrom representam os níveis de condução. Estruturas de bandas calculadas com funcionais híbridos apresentaram a mesma dispersão de bandas, porém um *gap* de energia maior. Localização dos níveis do fundo da banda de condução (c) e do topo da banda de valência (d). Os primeiros níveis de condução do STO estão nos orbitais $3d$ dos átomos de Ti enquanto os últimos níveis de valência são $2p$ dos átomos de O. As esferas verdes, azuis e vermelhas representam átomos de Sr, Ti e O respectivamente. (e) Pontos da primeira zona de Brillouin.

similar aos cálculos que usaram o funcional GGA-PBE e *gap* de energia de 5,6 eV. Quanto ao caráter do CBM e do VBM, conforme pode ser visto nas Figuras 3.7(b) e (c) são $2p$ do O para o CBM e $5d$ do La para o VBM.

Como conclusão do estudo acerca do *bulk* do LAO e do STO verificou-se que ambos possuem estruturas cúbicas, com parâmetros de rede de 3,80

e 3,92 Å, respectivamente. O funcional GGA-PBE faz uma descrição adequada das propriedades eletrônicas e estruturais de ambos, errando apenas por subestimar o *gap* de energia de ambos os materiais, o que é uma limitação característica desse tipo de funcional. O funcional híbrido, além de descrever bem essas propriedades, reporta um valor de *gap* de energia compatível com o experimento. As estruturas de bandas mostraram dois materiais isolantes

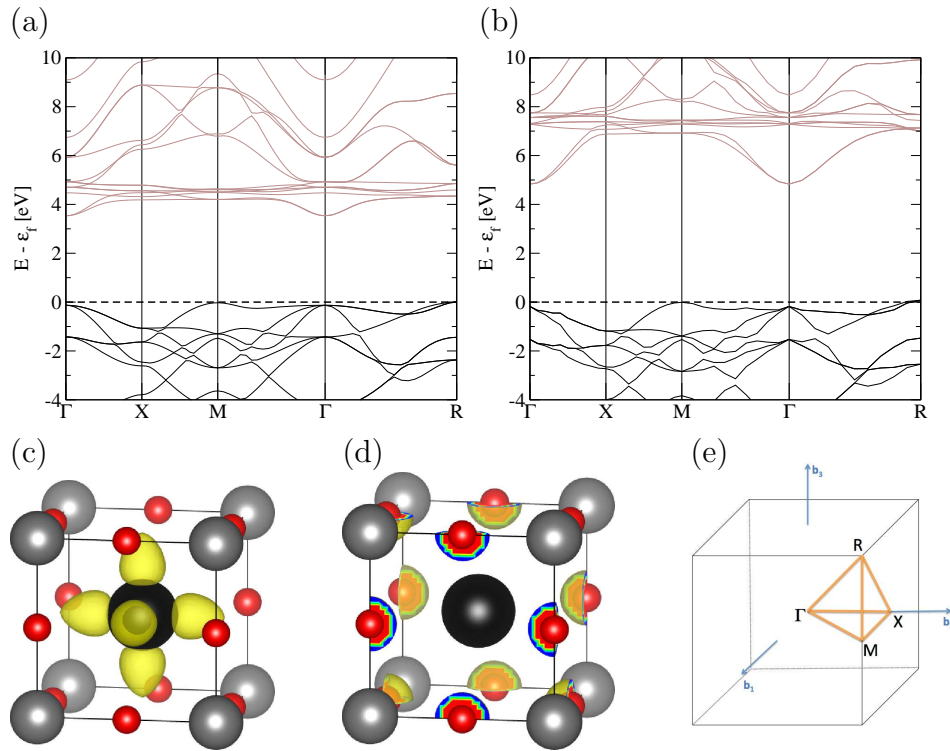


Figura 3.7: Estrutura de bandas do *bulk* LAO calculada usando o funcional GGA-PBE (a) e híbrido (b). As linhas em preto representam os níveis de valência e as linhas em marrom representam os níveis de condução. Estruturas de bandas calculadas com funcionais híbridos apresentaram a mesma dispersão de bandas, porém um *gap* de energia maior. Localização dos níveis do topo da banda de valência (c) e do fundo da banda de condução (d). Os primeiros níveis de condução do LAO estão nos orbitais $5d$ dos átomos de La enquanto os últimos níveis de valência são $2p$ dos átomos de O. As esferas pretas, cinzas e vermelhas representam átomos de La, Al e O respectivamente. (e) Pontos da primeira zona de Brillouin.

de *gap* largo. O fundo da banda de condução (CBM) de ambos os materiais está no subnível $2p$ dos átomos de oxigênio, enquanto o topo da banda de valência (VBM) está no $3d$ dos átomos de Ti para o STO e no $5d$ dos átomos de La para o LAO.

Capítulo 4

Filmes finos de SrTiO_3

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) tem sido tratado como um modelo padrão na classe das perovskitas. Esse material é usado em larga escala como substrato para o crescimento epitaxial de filmes finos funcionais e nanoestruturas [103, 104]. Nesse capítulo, o foco está voltado para o 2DEG relatado por Santander-Syro e colaboradores [49], que pode estar relacionado ao 2DEG apresentado pela interface LAO/STO.

4.1 Superfície (001) de SrTiO_3 sem defeitos

Os primeiros níveis de condução do *bulk* do STO são oriundos dos subníveis $3d$ do átomo de titânio. Essas bandas são tri-degeneradas no ponto Γ conforme pode ser visto na Figura 4.1. É possível verificar que a banda d_{xz}

tem um comportamento diferenciado em relação as demais (d_{xy} e d_{yz}), de forma que tem uma menor dispersão ao longo da direção k_x . Para entender o comportamento dessas bandas será usado o modelo da massa efetiva. Nesse modelo, uma maior dispersão na banda significa um elétron (ou buraco) mais leve e por conseguinte com uma massa efetiva menor. Os níveis descritos na Figura 4.1 são de condução e por isso pode-se afirmar que os buracos que ocupam a banda d_{xz} são “pesados” enquanto os que ocupam as bandas d_{xy} e d_{yz} são “leves” uma vez que a variação de energia ao longo de k_x é muito menor para os buracos de d_{xz} . Pode-se dizer ainda, que os buracos “leves” são menos localizados que os buracos “pesados”, pois os buracos leves atuam em uma faixa de energia mais ampla.

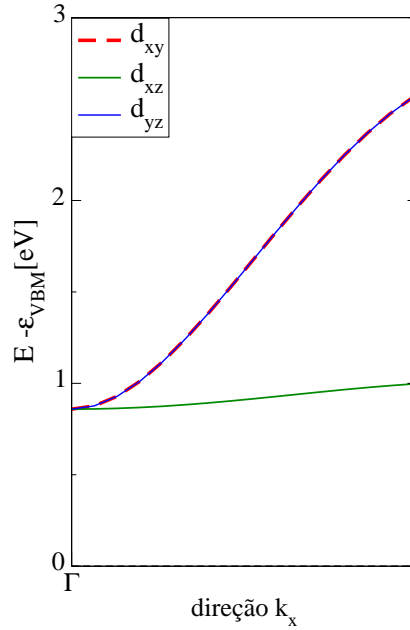


Figura 4.1: Primeiras bandas de condução do *bulk* do STO. As linhas vermelha, azul e verde correspondem aos níveis $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ e $3d_{xz}$ dos átomos de Ti. Os níveis $3d_{xy}$ e $3d_{yz}$ são degenerados, e correspondem a “buracos leves”, uma vez que são delocalizados enquanto o nível $3d_{xz}$ corresponde a “buracos pesados”, mais localizados.

Para calcular a massa efetiva dos buracos dessas bandas primeiramente é feito um *fitting* das bandas do gráfico da Figura 4.1, cujos resultados são:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = 2,75\mathbf{k}^2 + 3,68\mathbf{k} + 0,76, \text{ para } d_{xy} \text{ e } d_{yz}; \quad (4.1)$$

$$\epsilon(\mathbf{k}) = 0,47\mathbf{k}^2 + 0,20\mathbf{k} + 0,85, \text{ para } d_{xz}, \quad (4.2)$$

em unidades atômicas. A massa efetiva do elétron (e do buraco) é dada pela relação:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{d^2\epsilon}{d\mathbf{k}^2} \quad (4.3)$$

E aplicando a equação (4.3), obtém-se como resultado a Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Massas efetivas calculadas para as bandas d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} dos átomos de Ti. Essas bandas são os primeiros níveis de condução do STO (em unidades atômicas).

| Banda | d_{xy} | d_{yz} | d_{xz} |
|-------|----------|----------|----------|
| Tipo | leve | leve | pesado |
| m^* | 0,18 | 0,18 | 1,06 |

De acordo com Satander-Syro e colaboradores [49], a formação do 2DEG na superfície pode estar relacionada a quebras de simetria, provocada por distorções tetraédricas, ortorrômbricas, desdobramento *spin*-órbita, etc. Isso provoca uma quebra de degenerescência dos níveis 3d do titânio no ponto gamma, que pode justificar o 2DEG da superfície. Foi detectado que a superfície sem defeitos tem comportamento isolante, que vacâncias de oxigênio são formadas preferencialmente na superfície, e que nesse caso, é detectado um 2DEG na superfície [50].

A superfície mais estável do STO é a (001). Ao longo da direção (001),

o STO é um empilhamento de planos atômicos SrO e TiO₂, como pode ser visto na Figura 4.2 e por isso a superfície (001) pode apresentar esses dois tipos de terminação. Um dos tipos de “camada” possui uma razão de um átomo de O para cada átomo de Sr. O outro tipo de camada tem um átomo de Ti para dois átomos de O. Assim, a denominação camada será dada aos planos atômicos de SrO e TiO₂ desse material. Conforme trabalhos teóricos [56, 57, 58], essas superfícies têm energias de formação similares. Estudos experimentais [59] afirmam que as duas terminações coexistem. Além disso, relatos de que a superfície do STO é formada por terraços suaves, que expõe alternadamente domínios de SrO e TiO₂ [60], conforme foi mostrado na Figura 2.4.

Partindo do princípio de que o 2DEG pode ser formado na superfície do STO, sem que haja necessidade de que se construa a heteroestrutura na qual se origina a interface, nesse trabalho são investigadas as propriedades eletrônicas da superfície (001) do STO e das vacâncias de oxigênio (V_O) nessa superfície. A partir dos cálculos que serão descritos a partir desse ponto, foi observado que superfícies (001) não defeituosas de STO são isolantes. A presença de vacâncias faz com que filmes finos de STO sejam metálicos, porém o 2DEG na superfície é observado apenas quando há vacâncias de oxigênio na superfície terminada em TiO₂. Detectou-se que as vacâncias, de uma maneira geral, têm menor energia de formação na superfície, indicando que a população desses defeitos é maior nas camadas mais externas de filmes finos de STO. Cálculos apresentados anteriormente por Shen *et. al.* [72] reportaram as propriedades das vacâncias de oxigênio na superfície do STO,

porém não houve comparação das energias de formação das mesmas com as referentes energias no *bulk* e nas camadas da sub-superfície.

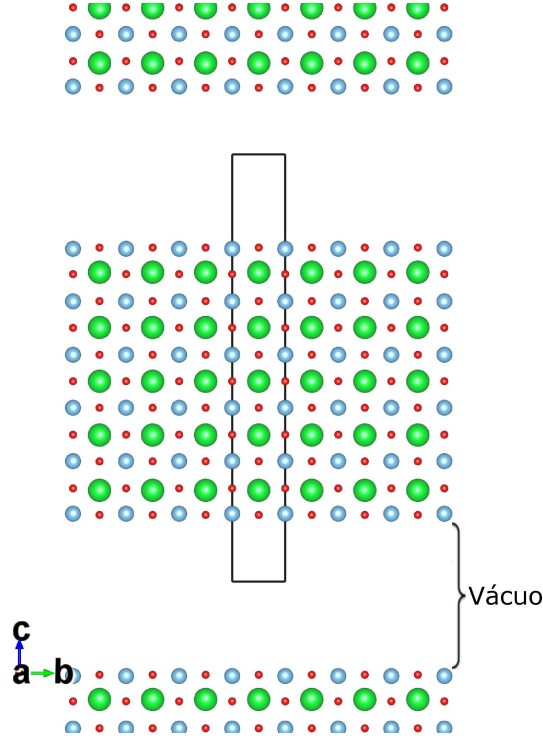


Figura 4.2: *Slab* de STO com terminação TiO_2 . Os átomos em verde são de Sr, em azul são de Ti, os em vermelho são de O e o retângulo representa a supercélula adotada.

Para simular filmes finos de STO foram feitos cálculos *ab initio* baseados em DFT [52, 53], usando o código VASP [55]. Os cálculos usaram funcionais GGA-PBE [82] e híbridos [105], tendo esses últimos contribuição de 25% do termo de troca exato de Hartree. Os cálculos são feitos usando ondas planas através do PAW [54]. Os filmes finos foram representados através de *slabs* simétricos que expõem duas superfícies equivalentes nas direções $+z$ and $-z$. As terminações SrO e TiO_2 foram analisadas. Os *slabs* são como os da Figura 4.2 que replicados pelas condições periódicas de contorno geram

superfícies infinitas no plano- xy , separadas por vácuo na direção- z . Os *slabs* têm entre 11 e 27 camadas de SrO e TiO₂, das quais as três mais centrais são mantidas fixas nas posições correspondentes ao *bulk* e as demais foram relaxadas até que se atingisse o critério de convergência de forças (menores que 0,025 eV/Å).

Os *slabs* simulados são supercélulas que devido às condições periódicas de contorno, são replicadas infinitamente nas direções x , y e z , como pode ser visto na Figura 4.2. Na direção- z , em especial, para ter o efeito de superfície, é necessário que se estabeleça um vácuo teórico, para separar as superfícies da supercélula e de sua imagem. Ese vácuo precisa ser suficientemente grande para que não ocorram interações entre as duas superfícies. Por outro lado, para descrever esse vácuo são necessárias ondas planas, o que aumenta o custo computacional. Assim, o primeiro passo dos cálculos consiste em otimizar o tamanho da camada de vácuo utilizado nas supercélulas. O objetivo, nesse caso é otimizar o vácuo de forma que não haja interação entre as superfícies da supercélulas e de sua imagem na direção z . A otimização é necessária porque a medida em que o vácuo aumenta, a possível interação entre supercélulas vizinhas tende a zero, porém o custo computacional aumenta, já que para descrever o vácuo são necessárias ondas planas. Para tanto foram simulados *slabs* de STO com terminação TiO₂, e 11 camadas (5 de SrO e 6 de TiO₂) e vácuo variando de 2 a 18 Å. Foi observada a convergência (a menos de 0,02 eV) de duas propriedades: a energia total por átomo e o *gap* de energia no ponto Γ .

Verificada a convergência dessas propriedades, concluiu-se que um vácuo

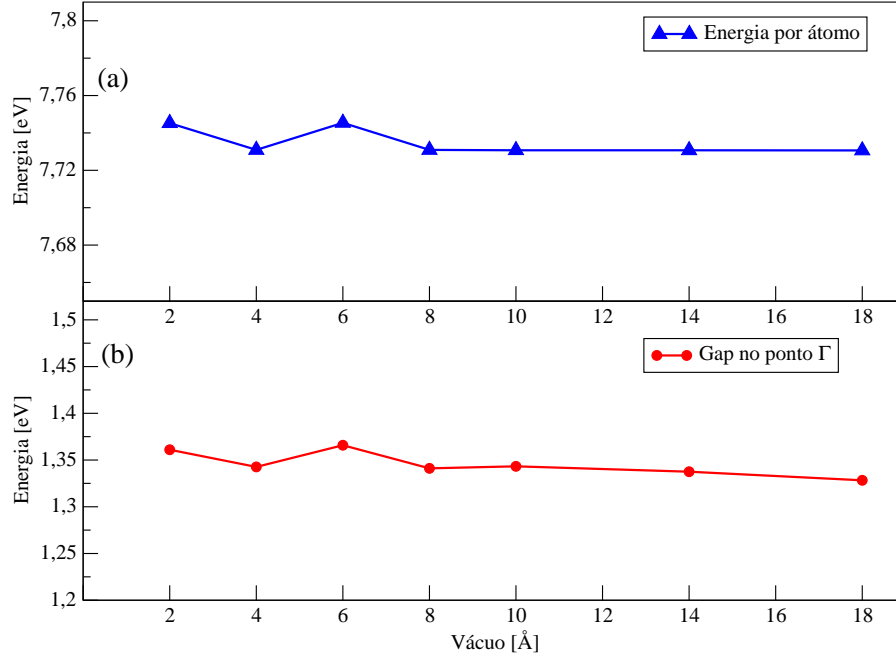


Figura 4.3: Otimização de vácuo para *slabs* de STO com terminação TiO_2 . (a) Energias totais por átomo e (b) valores do *gap* no ponto Γ em *slabs* com vácuo variando de 2 a 18 Å.

de 10 Å é suficiente para que a interação entre duas supercélulas vizinhas na direção z seja desprezível, conforme pode ser visto na Figura 4.3.

Feita a convergência do vácuo, se faz necessário determinar o número mínimo de camadas do *slab* com o qual é possível calcular as propriedades do filme fino experimental. Um maior número de camadas implica em um cálculo mais acurado, porém o aumento desse número impacta substancialmente no custo computacional do cálculo. Foram construídos *slabs* com 11, 15, 17 e 27 camadas para ambas as terminações. O número de camadas é ímpar devido ao *slab* ser simétrico. O *slab* de 11 camadas e terminação TiO_2 , por exemplo, têm 5 camadas de SrO e 6 de TiO_2 . Os cálculos mostraram que, para ambas as terminações, a relaxação está restrita às duas camadas mais

externas, sendo que a camada mais superficial tem uma relaxação no sentido de aumentar a distância interplanar, em comparação com a distância correspondente no *bulk*, enquanto a camada da sub-superfície relaxa no sentido de diminuir a distância interplanar com a camada subsequente. As distâncias interplanares subsequentes são basicamente iguais à distância interplanar do *bulk*. Esses resultados são similares aos obtidos por Wang e colaboradores [109]. Na Tabela 4.2 é feito um comparativo entre as distâncias interplanares obtidas para o *slab* de 11 camadas neste trabalho e em outras referências.

Uma outra característica da superfície do STO é que os átomos dos metais e os átomos de oxigênio de cada camada não relaxam da mesma forma. A esse fenômeno é dado o nome de *surface rumpling*. O *surface rumpling* é um desvio percentual do parâmetro de rede, calculado com base na diferença entre as relaxações dos átomos do metal e do oxigênio na superfície. Os valores do *surface rumpling* para as superfícies de terminação TiO₂ e SrO são, respectivamente:

$$S_{TiO_2} = \frac{(\Delta z_O - \Delta z_{Ti})}{3,92} \times 100, \quad (4.4)$$

$$S_{SrO} = \frac{(\Delta z_O - \Delta z_{Sr})}{3,92} \times 100. \quad (4.5)$$

onde Δz_{Sr} , Δz_{Ti} e Δz_O são as variações (em Å) das posições z dos átomos de Sr, Ti e O respectivamente. Os resultados obtidos para o *surface rumpling* são apresentados na Tabela 4.2, e corroboram com os dados obtidos em trabalhos teóricos e experimentais [57, 109, 110, 111, 112].

Após obter informações acerca da relaxação da superfície, foram anali-

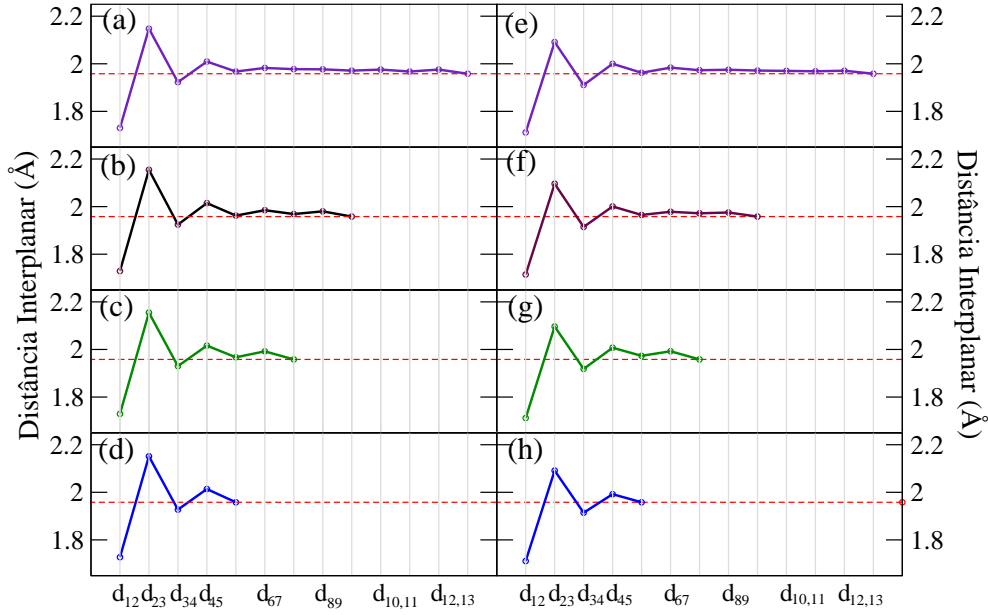


Figura 4.4: Distância entre os planos atômicos calculadas para *slabs* de STO com terminações SrO e TiO₂ em função do número de camadas. (a), (b), (c) e (d) representam *slabs* com terminação TiO₂ e 27, 19, 15 e 11 camadas respectivamente. (e), (f), (g), e (h) representam *slabs* com terminação SrO e 27, 19, 15 e 11 camadas respectivamente. d_{ij} representa a distância entre os planos i e j . A linha tracejada vermelha representa a distância interplanar no *bulk*. Esses cálculos foram feitos usando o funcional GGA-PBE. A relaxação está restrita às duas camadas mais superficiais.

sadas as energias de formação da superfície para ambas as terminações. O método usado para esse cálculo é o mesmo adotado por Heifets e colaboradores [51]. Trata-se de um experimento teórico em que são construídas superfícies terminadas em TiO₂ e SrO a partir do sistema *bulk*. Inicia-se a partir do *bulk* representado por uma supercélula formada pelo empilhamento de 7 células unitárias do *bulk* de STO na direção- z . Essa supercélula sofre clivagem, por um plano paralelo ao plano- xy que gerando 2 *slabs*. Cada um desses *slabs* contém 7 camadas, sendo que um deles expõe uma superfície com terminação TiO₂ e outro uma superfície com terminação SrO, e por ter

Tabela 4.2: Variações percentuais (parâmetro de rede) das distâncias interplanares experimentais e calculadas nos planos próximos a superfície (*slabs* de STO com 11 camadas).

| Terminação TiO ₂ | | | | | | |
|-----------------------------|------------|-----------|------------|----------|--------------|------|
| Referência | Método | d_{12} | d_{23} | d_{34} | d_{45} | S |
| Este trabalho | GGA PAW | -5,98 | 4,93 | -0,79 | 1,42 | 2,34 |
| Este trabalho | Híbrido | -5,12 | 4,33 | -0,46 | 1,36 | 2,49 |
| [109] | GGA PAW | -6,81 | 4,63 | -1,27 | 0,65 | 2,30 |
| [57] | LDA PAW | -5,9 | 3,2 | - | - | 1,8 |
| [110] | LDA PAW | -6,4 | 4,9 | - | - | 1,5 |
| [111] | LEED exp. | 1 ± 1 | -1 ± 1 | - | $-4,1 \pm 2$ | |
| [112] | RHEED exp. | 1,8 | 1,3 | - | - | 4,1 |

| Terminação SrO | | | | | | |
|----------------|------------|------------|-----------|----------|----------|-------------|
| Referência | Método | d_{12} | d_{23} | d_{34} | d_{45} | S |
| Este trabalho | GGA PAW | -6,49 | 3,51 | -1,16 | 0,89 | 5,94 |
| Este trabalho | Híbrido | -6,44 | 3,97 | -0,80 | 1,61 | 5,49 |
| [109] | GGA PAW | -6,96 | 3,21 | -1,45 | 0,36 | 5,65 |
| [57] | LDA PAW | -6,9 | 2,4 | - | - | 5,8 |
| [110] | LDA PAW | -8,6 | 3,3 | - | - | 7,7 |
| [111] | LEED exp. | -5 ± 1 | 2 ± 1 | - | - | $4,1 \pm 2$ |
| [112] | RHEED exp. | 2,6 | 1,3 | - | - | 4,1 |

as posições atômicas similares ao *bulk* são denominados *slabs* não relaxados. Em seguida esses *slabs* sofrem relaxação, formando-se então superfícies com terminações SrO e TiO₂. O procedimento é esquematizado na Figura 4.5.

A energia da superfície para cada terminação é calculada pela soma das energias de clivagem e relaxação. A energia de clivagem referente a esse processo é a mesma para cada uma das superfícies, e é definida por:

$$E_c = \frac{1}{4} [E_{TiO_2}^{unrelaxed} + E_{SrO}^{unrelaxed} - 7E_{bulk}], \quad (4.6)$$

onde $E_{TiO_2}^{unrelaxed}$ e $E_{SrO}^{unrelaxed}$ são respectivamente as energias totais dos *slabs*

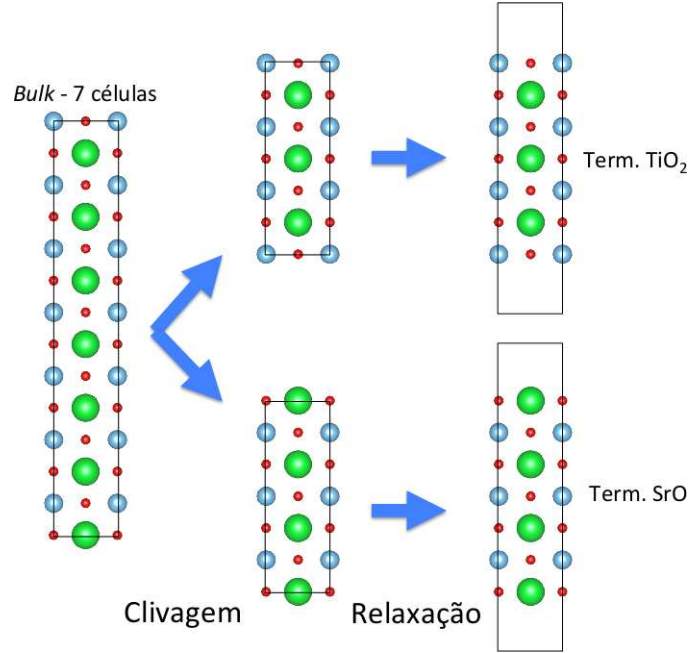


Figura 4.5: Esquema de clivagem seguida de relaxação para cálculo de energia de superfície. A clivagem gera quatro superfícies, sendo duas de terminação TiO₂ e duas de terminação SrO. Em seguida as superfícies relaxam. A partir da composição entre as energias de clivagem e relaxação é calculada a energia da superfície.

com terminação TiO₂ e SrO não relaxados, e E_{bulk} é a energia total do *bulk* (por célula unitária). O fator 4 decorre do fato de que o processo de clivagem cria 4 superfícies. O fator 7 decorre do fato de que inicialmente há uma supercélula sem vácuo composta de 7 células unitárias de *bulk* do STO.

Após a clivagem, os *slabs* são relaxados, sendo que a energia de relaxação para cada superfície (X), é definida por:

$$E_r(X) = \frac{1}{2}[E_X^{relaxed} - E_X^{unrelaxed}], \quad (4.7)$$

onde $E_X^{relaxed}$ e $E_X^{unrelaxed}$ são as energias totais do *slab* com terminação X,

Tabela 4.3: Energias (por unidade de área) de clivagem, relaxação e formação das superfícies. As energias são dadas em eV/Å²

| Terminação | E_c | E_r | E_s |
|------------------|--------|---------|--------|
| TiO ₂ | 0,0727 | -0,0093 | 0,0634 |
| SrO | 0,0727 | -0,0124 | 0,0603 |

antes e depois da relaxação, respectivamente, e X pode ser superfície com terminação TiO₂ ou SrO. A formação de cada superfície, por esse processo, é um resultado da clivagem seguida da relaxação. Então podemos definir a energia de superfície por:

$$E_s(X) = E_c(X) + E_r(X). \quad (4.8)$$

Os resultados desse cálculo são apresentados na Tabela 4.3. Da análise da tabela, verifica-se que a energia de formação de ambas as superfícies tem sua maior contribuição referente a clivagem do *bulk*. Além disso, os resultados obtidos corroboram com os resultados obtidos por Heifets [51] e com a tese de que as duas terminações coexistem [59, 60].

Após obter a estrutura otimizada da superfície (001) do STO, foram analisadas as propriedades eletrônicas buscando os estados metálicos da superfície desse material, descritos na literatura. Na Figura 4.6 é reportada a estrutura de bandas da superfície (001) do STO sem defeitos, para as diferentes terminações e diferentes métodos para os funcionais de troca e correlação da DFT.

A área sombreada representa a estrutura de bandas projetada do *bulk*, enquanto as linhas pretas que sobressaem dessa região sólida correspondem

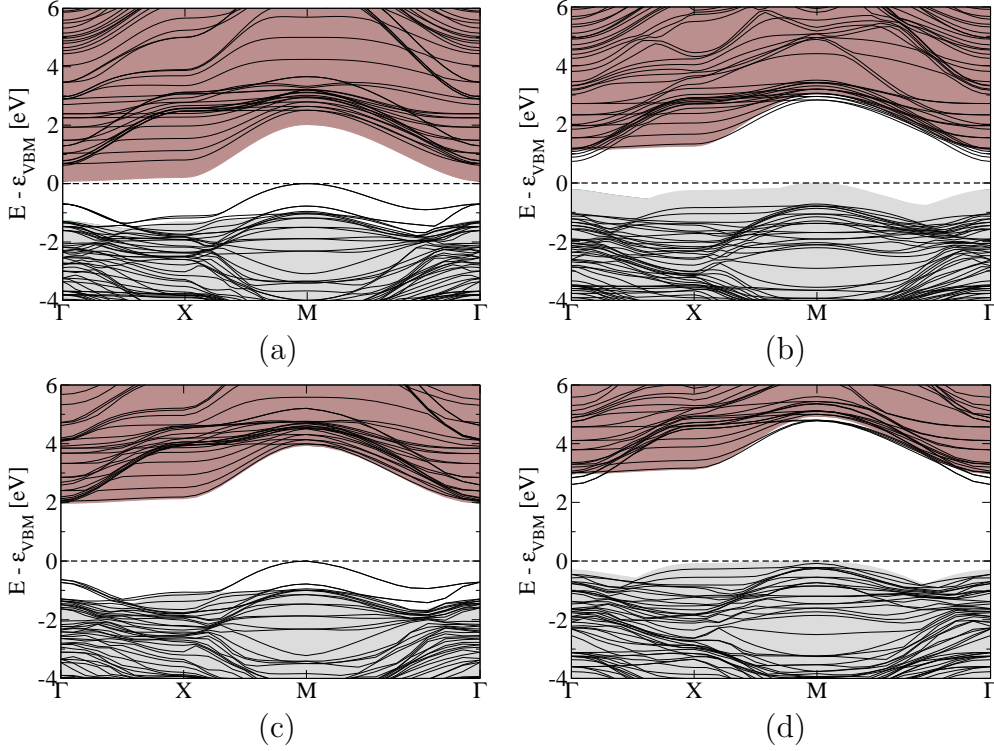


Figura 4.6: Estrutura de bandas do STO. (a) e (c) se refere ao *slab* com terminação TiO₂; (b) e (d) se referem ao *slab* com terminação SrO. Os cálculos de (a) e (b) foram feitos usando o funcional GGA-PBE e (c) e (d) foram feitos usando funcional híbrido.

a níveis de superfície. A estrutura de bandas projetada do *bulk* e os níveis de superfície foram alinhados entre si através da média do potencial eletrostático. Foram comparadas as médias dos potenciais eletrostáticos do caroço do átomo mais central do *slab* com o referente potencial do mesmo elemento no *bulk*. A escala de energia foi deslocada de modo que o topo da banda de condução (VBM) ocupe a energia zero.

A principal diferença que pode ser notada comparando os resultados obtidos pelo funcional GGA-PBE e os cálculos com funcionais híbridos é a magnitude do *gap* de energia, sendo que os valores obtidos por funcionais

híbridos são maiores. Isso era esperado já que os funcionais padrão da DFT (como o GGA-PBE) costumam subestimar o *gap* dos semicondutores. Ademais, o valor do *gap* calculado com funcional híbrido para o *bulk* do STO no capítulo anterior corresponde ao *gap* experimental. No entanto, as dispersões das bandas calculadas com funcionais híbridos e usando GGA-PBE são similares, o que indica que qualitativamente os funcionais GGA-PBE descrevem bem as propriedades eletrônicas do material. Ambos os funcionais caracterizam essas superfícies como isolantes, uma vez que o nível mais alto ocupado corresponde ao topo da banda de valência.

Da observação das Figuras 4.6 (a) e (c), que se referem à superfície terminada em TiO₂, calculados usando diferentes metodologias (GGA-PBE e híbrido), nota-se que os níveis de superfície (que se sobressaem a região sólida, que equivale aos níveis de *bulk*) estão ocupados. Isso significa que os níveis de superfície do TiO₂ são de valência. Por outro lado, nas Figuras 4.6 (b) e (d), que se referem a superfície com terminação SrO, mostra-se que os níveis de superfície são de condução, uma vez que estão acima do topo da banda de valência e estão desocupados.

Observa-se que para superfícies com terminação TiO₂, os níveis de valência aparecem como estados de superfície enquanto superfícies com terminação SrO tem níveis de condução como estados de superfície. A Figura 4.7 mostra os estados de superfície do *slab* com terminação TiO₂, que estão localizados nas duas camadas mais externas do *slab*, corroborando com cálculos anteriores [72, 113].

Apesar de os resultados aqui apresentados indicarem a presença de es-

tados de superfície dentro do *gap* de energia do material, pode-se concluir que não havendo defeitos na superfície, para ambas as terminações, a superfície não é responsável pelo comportamento metálico apresentado por filmes finos desse material visto que essa ainda é isolante. Algum tipo de defeito, como vacâncias de oxigênio, são necessárias para justificar o comportamento metálico observado.

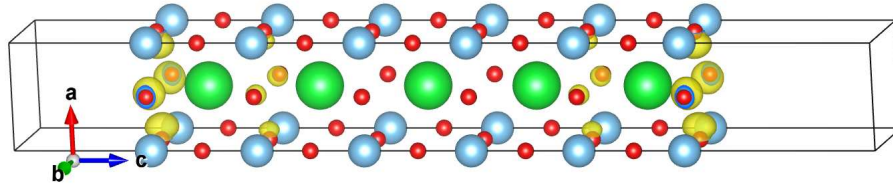


Figura 4.7: Localização dos níveis de superfície ocupados nos *slabs* com terminação TiO_2 (abaixo da energia de Fermi e acima do VBM do *bulk*). As esferas azuis, verdes e vermelhas correspondem respectivamente a átomos de Ti, Sr e O.

4.2 Vacâncias nos filmes finos de SrTiO_3

Para iniciar o estudo de como vacâncias podem interferir nas propriedades eletrônicas desse material, foi feita análise da estabilidade das mesmas. Foram calculadas sistematicamente as energias de formação de vacâncias de oxigênio (O_v), estrôncio (Sr_v) e titânio (Ti_v) em várias posições do *slab*. Para tanto, foram removidos dois átomos de cada espécie de cada superfície, e posteriormente de cada camada mais interna de maneira a manter a simetria da supercélula no eixo- z . As simulações foram feitas com o funcional GGA-PBE, que mostrou ser eficiente nos cálculos qualitativos de estrutura

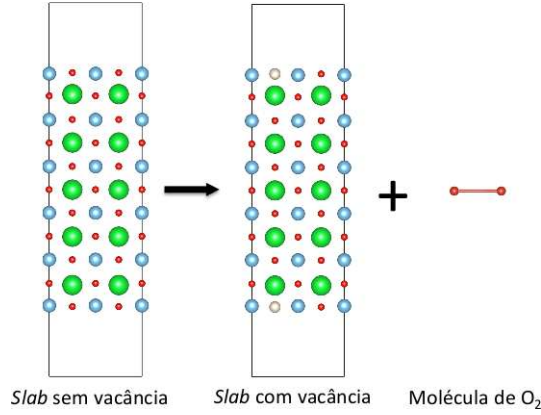


Figura 4.8: Esquema de formação de vacâncias de oxigênio na superfície do *slab* de STO com terminação TiO₂. A partir de um *slab* sem defeitos saem dois átomos de O, formando um *slab* com vacâncias de oxigênio na superfície e uma molécula de O₂.

eletrônica, e com *slabs* (2×2) e (5×5) no plano- xy e entre 11 e 19 camadas no eixo- z . A energia de formação das vacâncias foi calculada usando a metodologia adotada por Tanaka e colaboradores [114]. O cálculo baseia-se no princípio de que a partir de um *slab* sem defeito, são retirados dois átomos da espécie atômica X , sobrando um *slab* defeituoso e dois átomos dessa espécie, conforme é mostrado no esquema da Figura 4.8.

A energia de formação de uma vacância da espécie X , pode ser escrita como [114]:

$$\Delta H_f(X_v) = E_{tot}^{def} - E_{tot} + n_X \mu_X + q(\epsilon_F + E_{VBM}) \quad (4.9)$$

onde E_{tot}^{def} é a energia do *slab* defeituoso, E_{tot} é a energia total do *slab* sem defeitos, n_X é o número de átomos da espécie X , μ_X é o potencial químico da espécie X , q é o estado de carga da vacância, ϵ_F é o nível de Fermi (em relação ao topo da banda de valência), e E_{VBM} é o topo da banda de valência.

As energias de formação das vacâncias de Sr, Ti e O, são dadas por:

$$\Delta H_f(Sr_v) = \frac{1}{2} \left(E_{tot}^{def} - E_{tot} + 2\mu_{Sr} \right), \quad (4.10)$$

$$\Delta H_f(Ti_v) = \frac{1}{2} \left(E_{tot}^{def} - E_{tot} + 2\mu_{Ti} \right), \quad (4.11)$$

$$\Delta H_f(O_v) = \frac{1}{2} \left(E_{tot}^{def} - E_{tot} + 2\mu_O \right), \quad (4.12)$$

onde E_{tot}^{def} representa a energia total do *slab* com defeitos, E_{tot} a energia total do *slab* sem defeitos e μ_{Sr} , μ_{Ti} , μ_{O_2} são os potenciais químicos do Sr, Ti e da molécula de O₂. O sinal positivo dos potenciais químicos se deve ao fato de que uma vacância representa um átomo retirado do sistema.

Os potenciais químicos das substâncias envolvidas no crescimento do filme fino de STO são uma variável determinante na energia de formação dos defeitos e estão diretamente relacionados às condições experimentais. Conforme essas condições, um sistema formado com as três substâncias simples, Sr metálico, Ti metálico e oxigênio pode gerar SrO, TiO₂, Ti₂O₃, TiO ou SrTiO₃, entre outros. Essas possíveis fases são representadas na Figura 4.9. Considerando que um filme pode ser crescido em uma atmosfera rica ou pobre em oxigênio, pode-se resumir que há duas condições extremas para esse crescimento: a rica em oxigênio (ou condição extrema de oxidação) e a pobre em oxigênio (condição extrema de redução), seguindo a metodologia usada por Heifets e colaboradores [114]. Os vértices do heptágono ABCDEFG da Figura 4.9 correspondem às sete possíveis combinações de potenciais químicos e a região delimitada por esses pontos representa a região de equilíbrio termodinâmico do STO.

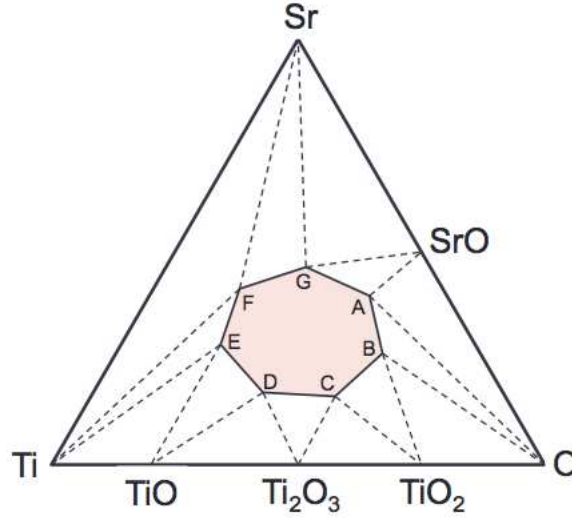


Figura 4.9: Esquema de diagrama de fases do sistema ternário Sr-Ti-O.

A partir de cálculos baseados nas condições extremas, podemos determinar os extremos dos potenciais químicos e por conseguinte os extremos das energias de formação dos defeitos. A primeira condição matemática a ser obedecida por esses materiais, é que

$$\mu_{\text{Sr}} + \mu_{\text{Ti}} + 3\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{SrTiO}_3}, \quad (4.13)$$

onde $\mu_{\text{Sr}}, \mu_{\text{Ti}}, \mu_{\text{O}} \leq 0$, e μ_{SrTiO_3} é a energia de formação ideal do SrTiO_3 generalizada.

Em um extremo de ambiente rico em oxigênio, têm-se que $\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2}E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$, em que $E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$ é a energia total da molécula de O_2 , sendo os outros potenciais determinados de maneira indireta. Em um outro extremo, para condições pobres em oxigênio têm-se $\mu_{\text{Sr}} = E(\text{Sr}_{\text{bulk}})$ e $\mu_{\text{Ti}} = E(\text{Ti}_{\text{bulk}})$, onde $E(\text{Sr}_{\text{bulk}})$ e $E(\text{Ti}_{\text{bulk}})$ são as energias totais do *bulk* do Sr e do Ti metálico, em suas

fases mais estáveis.

Analisando cada um dos pontos do heptágono da Figura 4.9, podem ser escritas as equações:

$$\text{Ponto A :} \quad \mu_O = \frac{1}{2}E(O_2), \quad \mu_{Sr} + \mu_O = E(SrO), \quad (4.14)$$

$$\text{Ponto B :} \quad \mu_O = \frac{1}{2}E(O_2), \quad \mu_{Ti} + 2\mu_O = E(TiO_2), \quad (4.15)$$

$$\text{Ponto C :} \quad \mu_{Ti} + 2\mu_O = E(TiO_2), \quad 2\mu_{Ti} + 3\mu_O = E(Ti_2O_3), \quad (4.16)$$

$$\text{Ponto D :} \quad 2\mu_{Ti} + 3\mu_O = E(Ti_2O_3), \quad \mu_{Ti} + \mu_O = E(TiO), \quad (4.17)$$

$$\text{Ponto E :} \quad \mu_{Ti} = E(Ti_{bulk}), \quad \mu_{Ti} + \mu_O = E(TiO), \quad (4.18)$$

$$\text{Ponto F :} \quad \mu_{Ti} = E(Ti_{bulk}), \quad \mu_{Sr} = E(Sr_{bulk}), \quad (4.19)$$

$$\text{Ponto G :} \quad \mu_{Sr} = E(Sr_{bulk}), \quad \mu_{Sr} + \mu_O = E(SrO), \quad (4.20)$$

seguindo a mesma notação das equações anteriores.

Tabela 4.4: Entalpias de formação dos materiais de referência.

| | Entalpia de formação (eV/átomo) | |
|--|----------------------------------|---|
| | <i>Experimental</i> ^a | <i>Calculado</i> (GGA-PBE) ^b |
| SrO (<i>Fm3m</i>) | -3,07 | -2,85 |
| TiO ₂ (<i>P4₂/mmm</i>) | -3,24 | -3,66 |
| Ti ₂ O ₃ (<i>R3c</i>) | -3,15 | -3,72 |
| TiO (<i>Fm3m</i>) | -2,81 | -3,46 |

^a Referência [115]

^b Este trabalho.

Para determinar os potenciais dos estados de equilíbrio, partiu-se das energias totais do *bulk* de Sr (fcc), Ti(hcp), SrO (*Fm3m*), TiO₂ (*P4₂/mmm*), Ti₂O₃ (*R3c*) e TiO (*Fm3m*). A energia total da molécula de O₂ foi obtida usando uma supercélula cúbica de 10 Å de aresta, usando apenas o ponto

Γ como ponto k. Nos demais foram usadas as respectivas células unitárias, com um *mesh* de pontos k de $5 \times 5 \times 5$ para SrO, TiO₂, Ti₂O₃ e TiO, e $10 \times 10 \times 10$ para Sr e Ti, ambos centrados no ponto Γ . Os valores calculados para as entalpias de formação de SrO, TiO₂, Ti₂O₃ e TiO, nas suas formas mais estáveis compõem a Tabela 4.4. Percebe-se que a ordem de grandeza das entalpias calculadas e experimentais é a mesma, apesar de haverem algumas divergências, como por exemplo o fato de que para o experimento a menor entalpia de formação ocorre para o TiO₂ e para os cálculos teóricos ocorre para o Ti₂O₃. Assim, assume-se de que a metodologia adotada, apesar de apresentar divergências do experimento, é adequada

Em seguida, procedeu-se a determinação dos potenciais químicos nas condições experimentais extremas. As condições mais extremas ricas em oxigênio correspondem aos pontos A e B enquanto as condições extremas pobres em oxigênio correspondem ao ponto F. Calculando os potenciais químicos nessas condições obtém-se os dados da Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Potenciais químicos (eV) para condições experimentais extremas.

| Elemento | Rica em O ₂ | Pobre em O ₂ |
|----------|------------------------|-------------------------|
| Sr | -7,33 | -1,62 |
| Ti | -16,83 | -5,84 |
| O | -4,88 | -5,10 |

A Figura 4.10 mostra as energias de formação de vacâncias neutras para diferentes estruturas de *slab*. Nesse caso, no eixo horizontal, *l* representa a camada mais superficial e números maiores indicam camadas mais profundas. Pode-se observar que, de maneira geral, que a energia de formação da vacância decresce quando a mesma se desloca para a superfície. Essa diminuição

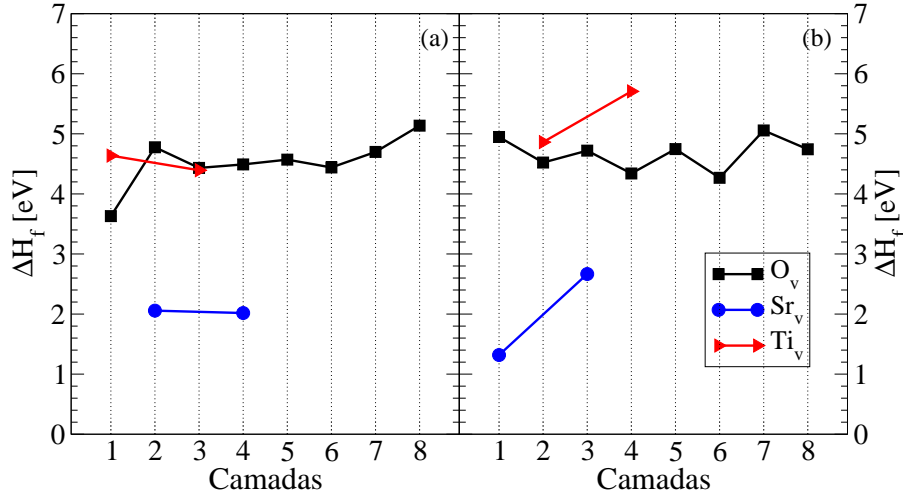


Figura 4.10: Gráfico de estabilidade de vacâncias em *slabs* de STO com terminação TiO_2 (a) e SrO (b). Os gráficos se referem a condições ricas em oxigênio. Sob condições pobres em oxigênio, as energias de formação de vacâncias variam em -0,22 eV para O_v , +10,99 para Ti_v e +5,71 eV para Sr_v . A linha preta (quadrados) mostra as energias de formação de vacâncias de oxigênio em *slabs* (2×2) com 19 layers. As linhas azuis (círculos) e vermelhas (triângulos) se referem à vacâncias de Sr e Ti respectivamente, ambas (2×2) com 11 camadas.

ocorre porque a superfície tem mais facilidade em absorver a tensão provocada pela vacância. Na camada superficial, a energia de formação da vacância é menor porque nesse caso haverá uma ligação quebrada a menos quando a vacância for formada. No entanto, há exceções a esse comportamento geral, como por exemplo as vacâncias de oxigênio em filmes de STO com terminação SrO , em que a menor energia de formação ocorre na 3ª camada, e as vacâncias de Sr e Ti na terminação TiO_2 .

Da análise do gráfico pode-se ainda observar que a formação de ambas vacâncias não se dá de forma espontânea, independente das condições experimentais de crescimento dos filmes, já que os limites dessas energias considerando os limites termodinâmicos sempre apontam para valores positivos de

energias de formação.

Na Figura 4.11 é feito um estudo de estabilidade de vacâncias de oxigênio com variações no *slab*. Os cálculos consideram um ambiente rico em O_2 , de forma que as energias de formação dessas vacâncias sob um ambiente pobre em O_2 diminuem em 0,22 eV. Mesmo variando o tamanho do *slab* no plano- xy (o que interfere na concentração das vacâncias) ou no número de camadas, a tendência apresentada pelas vacâncias de oxigênio fica mantida, sendo essas mais estáveis na superfície, tendo uma energia de formação bem mais alta na segunda camada, e após mantendo uma energia de formação crescente para os *slabs* de terminação TiO_2 . Para os *slabs* de terminação SrO , mantém-se a menor energia de formação na 3ª camada.

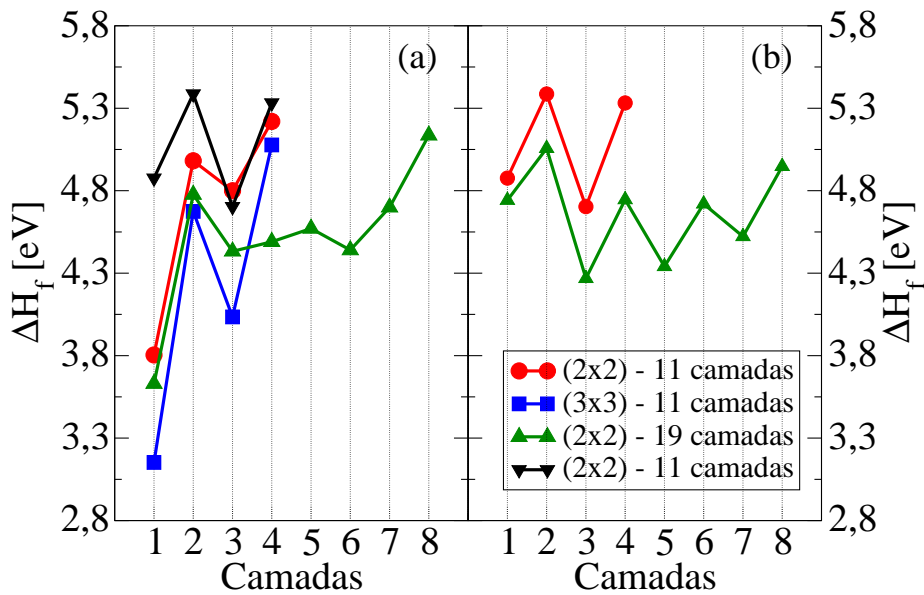


Figura 4.11: Energias de formação de vacâncias de oxigênio em *slabs* de STO com terminação TiO_2 (a), e SrO (b). Foram variados os números de células unitárias no plano- xy , indicado por $(x \times y)$ e o número de camadas. As energias foram calculadas considerando um ambiente rico em oxigênio.

Apesar de o comportamento geral das vacâncias ser o de apresentar menor energia de formação na camada mais superficial, as vacâncias de oxigênio em *slabs* com terminação SrO apresentaram menor energia de formação na 3ª camada mais superficial. Na tentativa de obter resultados mais acurados, os *slabs* foram aumentados. Primeiramente porque dadas as condições periódicas de contorno, supercélulas menores no plano- xy aumentam as chances de interagirem entre si e essas interações interferirem nos cálculos das propriedades. Além disso, a medida em que a supercélula aumenta no plano- xy , percebe-se que a energia de formação do defeito diminui. Considerando que entre os resultados apresentados a maior supercélula era 3×3 , ampliou-se a supercélula para 5×5 para avaliar vacâncias de oxigênio. Para as terminadas em TiO_2 , a energia de formação da vacância diminuiu um pouco, e sob condições ricas em oxigênio ficou em 2,92 eV.

Para *slabs* com terminação SrO 5×5 , a menor energia de formação ocorre na camada mais superficial, ao contrário dos resultados anteriores. Dessa forma, pode-se inferir que em filmes experimentais, cujas concentrações de defeitos são bem mais baixas do que as apresentadas nesses cálculos, as energias de formação de vacâncias serão menores na superfície, para ambas as terminações. Sob um ambiente rico em O_2 , a energia de formação da vacância foi de 4,40 eV. No entanto, em filmes 2×2 , a terceira camada mais superficial tem uma energia de formação de vacância de oxigênio de 4,25 eV, o que denotaria que, havendo uma alta população desse tipo de defeito, há uma tendência maior de formação dos mesmos na terceira camada.

Comparando os valores de energia de formação de vacâncias de oxigênio

com o valor correspondente no *bulk*, que conforme Mitra e colaboradores [116] é de 6,0 eV, pode-se afirmar que há uma maior população de vacâncias de oxigênio em filmes finos do que no *bulk* desses materiais, independente da terminação desses filmes. Além disso, nota-se a partir da análise da Figura 4.11, que os valores das energias de formação dessas vacâncias se aproximam do valor correspondente ao *bulk* à medida que a mesma se forma em uma camada mais profunda.

Considerando que no filme experimental afirmam a coexistência das duas terminações na superfície [59], pela formação de terraços suaves com exposição alternada de domínios de SrO e TiO_2 [60], pode-se afirmar que há a tendência de que a maior população de vacâncias de oxigênio ocorrerá na superfície, nos domínios de terminação TiO_2 , já que conforme os cálculos aqui apresentados a menor energia de formação desse defeito é em superfícies de terminação TiO_2 .

A Figura 4.12 (a) corresponde a estrutura de bandas do filme fino de STO com terminação TiO_2 , com a presença de uma vacância de oxigênio na camada mais superficial. Pode-se claramente ver que essa superfície é condutora por ocupação de níveis de condução, já que o nível de Fermi cruza a banda de condução. São ocupados os níveis 3d dos átomos de Ti, sendo que a ocupação aumenta progressivamente à medida em que se afasta da superfície. A partir da análise da Figura 4.12(b), vê-se claramente que os níveis ocupados da banda de condução, que caracterizam o comportamento metálico, estão localizados na superfície.

Comparando a Figura 4.6 (a) com a Figura 4.12 verifica-se que a vacância

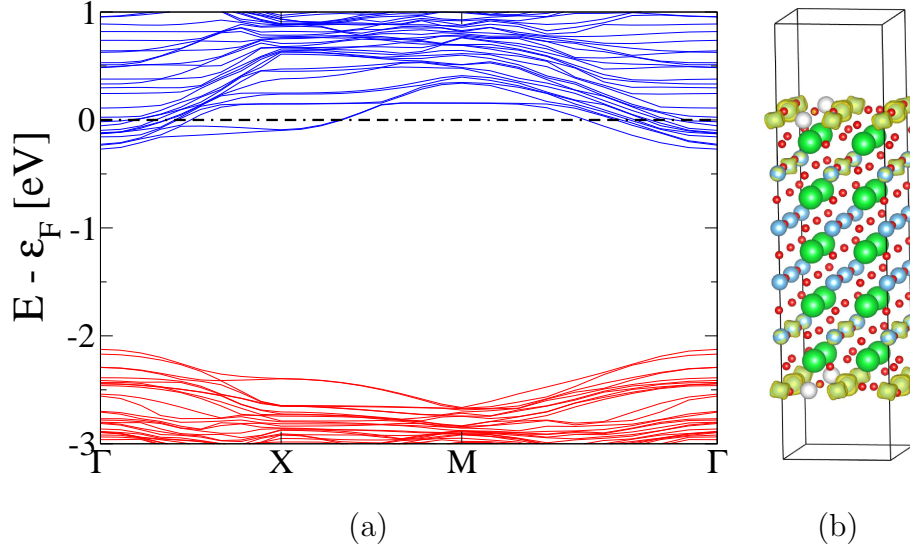


Figura 4.12: (a) Estrutura de bandas do *slab* de STO, terminado em TiO_2 com uma vacância de oxigênio na camada mais superficial. O *slab* tem 2×2 células unitárias no plano- xy e 11 camadas na direção- z . A linha tracejada é o nível de Fermi; (b) Gráficos de contorno da distribuição de cargas de níveis ocupados abaixo da energia de Fermi e acima do *gap* de energia. As esferas azuis, verdes, vermelhas e brancas representam átomos de Ti, Sr, O e vacâncias de oxigênio respectivamente.

de oxigênio faz com que o nível de Fermi suba e sejam ocupados os primeiros níveis de condução, de forma que essas vacâncias atuam como doadoras de elétrons para o sistema. Assim forma-se um 2DEG, conforme reportado por [49, 50], indicando que as vacâncias de oxigênio formadas na superfície (001) dos filmes finos de STO podem ser as responsáveis por esse fenômeno.

Prosseguindo o estudo de vacâncias em filmes finos de STO, são analisadas as estruturas eletrônicas das vacâncias de Sr e Ti em filmes finos com ambas as terminações. Na Figura 4.13 foram feitas as DOS totais dos *slabs* de STO terminados em TiO_2 , com vacâncias de Ti e Sr, nas várias posições possíveis.

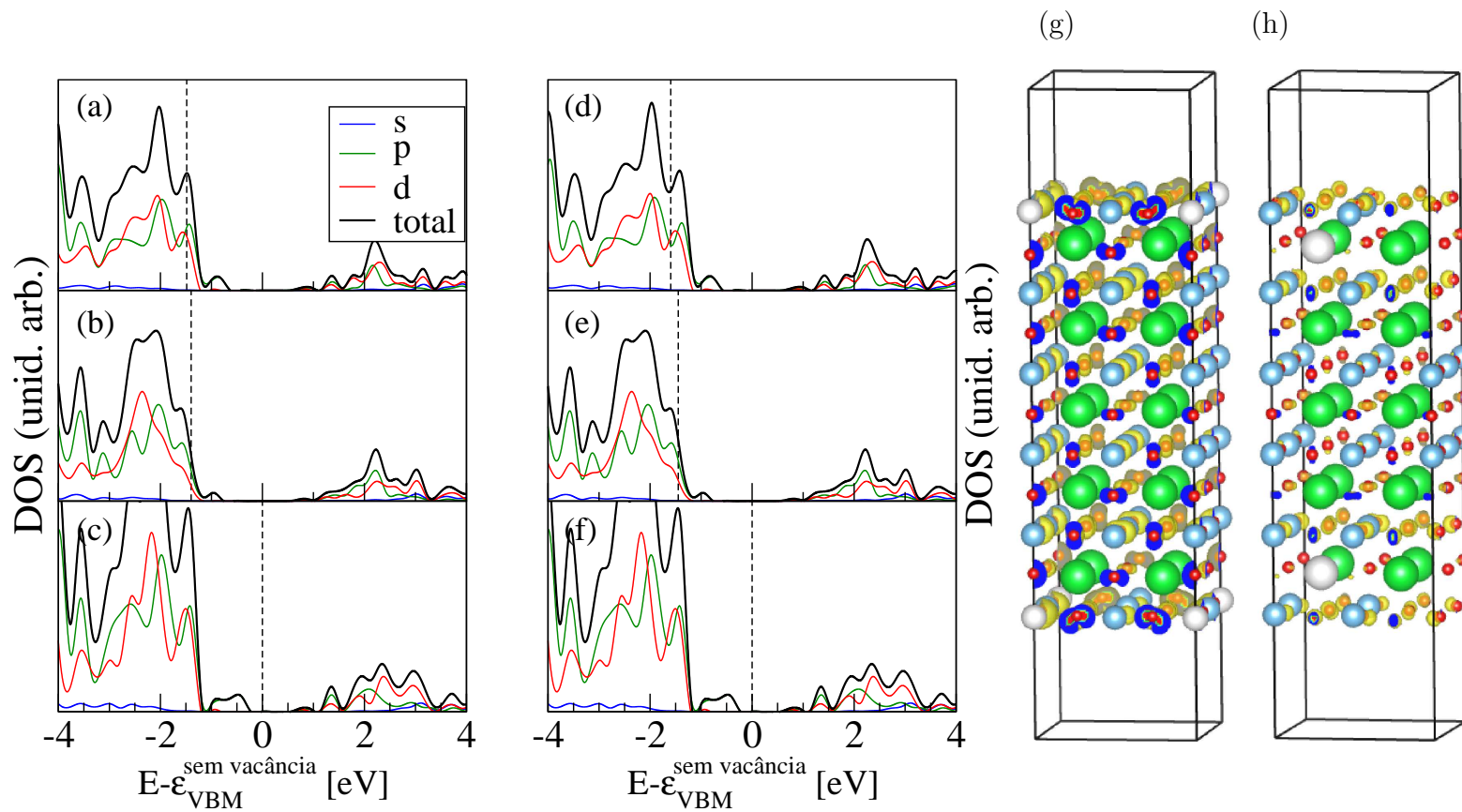


Figura 4.13: DOS totais de *slabs* de STO com vacâncias de Sr (à esquerda) e Ti (no centro) em *slabs* com terminação TiO_2 . (a) e (b) se referem a vacâncias de Sr na segunda e quarta camadas. (d) e (e) se referem a vacâncias de Ti na superfície e na terceira camada. (c) e (f) se referem a *slabs* sem vacâncias. Nota-se que em ambas as situações, essas vacâncias induzem o comportamento metálico pelo rebaixamento do nível de Fermi e a desocupação de níveis de valência. Localização dos níveis imediatamente superiores ao nível de Fermi, para o *slab*: (g) terminação TiO_2 e vacância de Ti na superfície; (h) terminação TiO_2 e vacância de Sr na segunda camada. As esferas azuis, verdes e vermelhas correspondem respectivamente a átomos de Ti, Sr e O.

Em ambos os casos, os *slabs* apresentaram comportamento metálico devido ao nível de Fermi cortar a banda de valência. Os níveis de valência que foram desocupados pela existência da vacância têm caráter 2p dos átomos de oxigênio do *bulk*, de forma que para vacâncias de Sr, os átomos que dão essa contribuição estão prioritariamente na terceira camada abaixo da superfície, enquanto para as vacâncias de Ti, a contribuição é oriunda dos átomos mais centrais no *slab*, mostrando que esses defeitos promovem o comportamento metálico a partir de um gás de elétrons que não está localizado na superfície, o que pode ser definido como um comportamento metálico tridimensional.

Na Figura 4.14 foram determinadas as DOS totais dos *slabs* de STO terminados em SrO, com vacâncias de Ti e Sr. Em ambos os casos, os *slabs* apresentaram comportamento metálico devido aos níveis de valência serem desocupados. Assim como nos filmes terminados em TiO_2 , os níveis de valência desocupados tem caráter 2p dos átomos de oxigênio do *bulk*, de forma que para vacâncias de Sr, os átomos que dão essa contribuição estão prioritariamente no centro do *slab*, enquanto para as vacâncias de Ti, os átomos de oxigênio que contribuem nesses níveis estão em camadas SrO do *bulk*. Da observação das Figuras 4.14 (g) e (h), vê-se que os níveis de valência que estão desocupados (acima do nível de Fermi) estão alocados em átomos de oxigênio distribuídos por todo *slab*, tanto para vacâncias de Sr quanto para vacâncias de Ti. Considerando que para vacâncias de Sr e Ti em ambas as terminações, há a desocupação dos últimos níveis de valência e que para ambos os sistemas, esses níveis estão alocados nos átomos de oxigênio

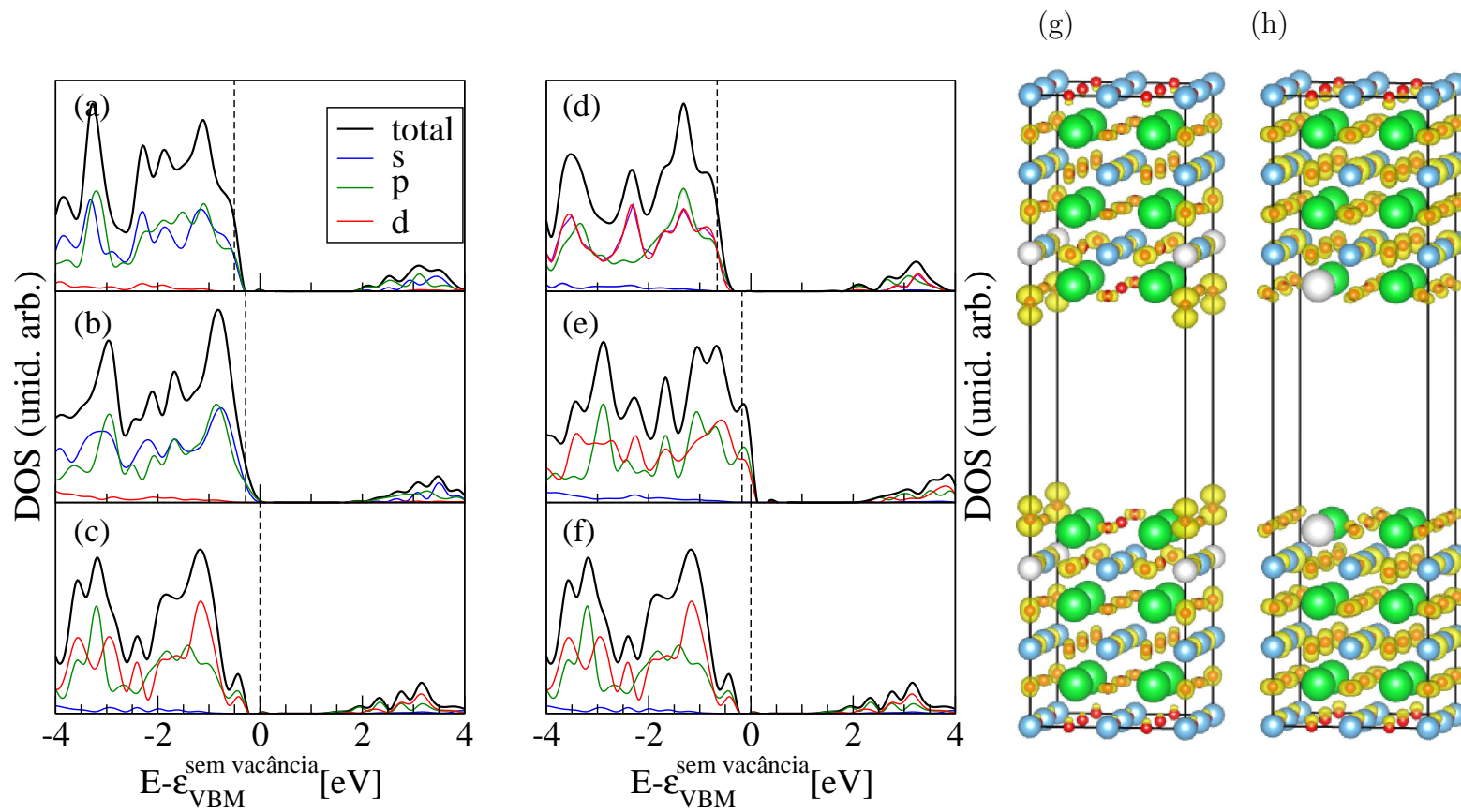


Figura 4.14: DOS totais de *slabs* de STO com vacâncias de Sr (à esquerda) e Ti (no centro) em *slabs* com terminação SrO. (a) e (b) se referem a vacâncias de Sr na quarta e segunda camadas. (d) e (e) se referem a vacâncias de Ti na superfície e na terceira camada. (c) e (f) se referem a *slabs* sem vacâncias. Nota-se que em ambas as situações, essas vacâncias induzem o comportamento metálico pelo rebaixamento do nível de Fermi e a desocupação de níveis de valência. (g) terminação SrO e vacância de Ti na superfície; (h) terminação SrO e vacância de Sr na segunda camada. As esferas azuis, verdes e vermelhas correspondem respectivamente a átomos de Ti, Sr e O.

distribuídos ao longo de todo o *slab*, pode-se concluir que apesar do comportamento metálico ocorrer região da superfície, se espalhando por todo o *slab*. Assim, em se tratando de vacâncias, o 2DEG só pode ser atribuído às vacâncias de oxigênio na superfície.

Neste capítulo foram mostradas claras evidências de que vacâncias de oxigênio podem criar um 2DEG na superfície (001) do STO. Para chegar a essa conclusão foram feitos cálculos de primeiros princípios em *slabs* sem defeitos e com vacâncias neutras, com as duas possíveis terminações para essa superfície. As estruturas de bandas com funcionais GGA-PBE e híbridos, mostraram que a superfície do STO sem vacâncias tem um comportamento isolante, independente da terminação. Apesar de o *gap* de energia calculado usando o funcional GGA-PBE ser menor que o obtido pelo funcional híbrido, o que era esperado por essa metodologia, ambos os resultados são similares qualitativamente. Foi feito um estudo de estabilidade das diversas vacâncias (Sr, Ti e O), concluindo que as vacâncias de Sr são as mais estáveis para ambas as superfícies, porém apenas para condições ricas em oxigênio. Isso porque para condições pobres, as vacâncias de oxigênio se tornam menos custosas e as demais vacâncias tem um grande crescimento de energia de formação. Vacâncias de oxigênio são mais favoráveis na superfície para a terminação TiO_2 , e na terceira camada para a terminação SrO . Dada a coexistência de terminações expostas na superfície de filmes experimentais, e a menor energia de formação de vacâncias de oxigênio em superfícies terminadas em TiO_2 , comparada a terminação SrO , concluiu-se que a maior população desse tipo de defeito ocorrerá na superfície, em domínios que expõe TiO_2 . A energia de

formação de vacâncias de oxigênio nesse caso, é menor que 2,92 eV. Para essa configuração, o filme demonstrou comportamento metálico em sua estrutura de bandas, o que denota a ligação entre vacâncias de oxigênio e o comportamento metálico da superfície de filmes finos de STO. Quanto às vacâncias de Sr e Ti, independente do tipo de terminação, fazem com que o filme fino de STO tenha comportamento metálico pela desocupação de níveis de valência. Esses níveis têm caráter 2p dos átomos de oxigênio do *bulk*, e não estão restritos à superfície. Assim, o 2DEG está diretamente relacionado a vacâncias de oxigênio na superfície.

Capítulo 5

Filmes finos de LaAlO_3

A diversidade das propriedades elétricas dos filmes finos e heteroestruturas formadas a partir de perovskitas tem sido assunto de intensas discussões. Nesse contexto pode ser incluído o LaAlO_3 , um óxido de *gap* largo [18, 19, 117] e alta constante dielétrica [20]. Essas propriedades fazem que o LAO seja um bom candidato como substituto do SiO_2 como *gate* em dispositivos microeletrônicos.

Usualmente, filmes finos de LAO são fabricados através de técnicas de alto vácuo, como MBE [21] e PLD [22]. Essas técnicas fazem com que ocorram vacâncias de oxigênio nos filmes finos.

Defeitos no *bulk* do LAO tem sido assunto de recentes trabalhos teóricos [116, 118, 119]. A superfície mais estudada é a (001), que pode ter terminações AlO_2 e LaO . Acerca do tipo de terminação, Wang e Shapiro usaram microscopia eletrônica de reflexão (REM) concluindo que a superfície

pode ser terminada em LaO ou AlO₂, não ocorrendo a mistura das mesmas em uma mesma amostra, como acontece na superfície do STO [120]. Para Rabalais e colaboradores [121, 122] no entanto, a terminação do filme experimental depende da temperatura, sendo que temperaturas abaixo de 423K geram filmes com terminação AlO₂ enquanto acima de 523K há a formação de terminação LaO. Entre essas duas temperaturas conjecturou-se que terminações misturadas poderiam ocorrer, mudando de AlO_x a LaO_x, através de um processo reversível. Essa transição de terminações, segundo Rabalais e colaboradores [122] ocorre com aumento da concentração de vacâncias de oxigênio associada à migração de átomos de La para a superfície e átomos de Al para o *bulk*. À temperatura ambiente, Francis et. al. [123], usando a análise de *crystal truncation rod* de raio-X (CTR), detectou terminação AlO₂, corroborando com a previsão de trabalhos anteriores [121, 122]. Além das vacâncias de oxigênio, previstas nas técnicas experimentais para a fabricação de filmes finos de LAO, pode-se mencionar a formação de vacâncias de La na superfície de filmes finos de LAO com terminação LaO. Esse tipo de vacância foi detectado experimentalmente [124] e estudado teoricamente usando DFT [124]. Associou-se esse efeito a mecanismos de compensação de carga, sem mencionar mecanismos de estabilização dessas vacâncias na superfície [124].

Considerando esses fatores, resolveu-se estudar as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície (001) do LAO, com e sem defeitos e das respectivas vacâncias (V_O , V_{La} , V_{Al}) nessa superfície. Observou-se que nesse material, as vacâncias têm baixas energias de formação baixas, além de que a depender das condições experimentais as mesmas podem se formar esponta-

neamente. Há a tendência de vacâncias se formarem na superfície dos filmes finos, sendo as vacâncias de oxigênio as mais estáveis na terminação AlO_2 e as de lantânio as mais estáveis na terminação LaO .

5.1 A superfície sem defeitos

Para determinar propriedades da superfície não defeituosa (001) do LAO foram feitos cálculos *ab initio* baseados em DFT [52, 53], usando o código VASP [55]. Assim como nos cálculos da superfície do STO, foram usados funcionais GGA-PBE [82] e híbridos [105], tendo esses últimos contribuição de 25% do termo de troca exato de Hartree, e foram feitos usando ondas planas através do PAW [39]. Os cálculos usando GGA-PBE apresentados para o *bulk* de ambos os materiais, assim como para filmes finos de STO resultaram em um valor subestimado de *gap* de energia, o que era esperado em função desse funcional apresentar esse tipo de erro sistematicamente, porém a dispersão das bandas é similar a obtida em cálculos híbridos.

Os filmes finos de LAO, assim como os de STO foram simulados a partir de *slabs* simétricos que expõem duas superfícies (001) equivalentes nas direções $+z$ e $-z$, sendo essas terminadas em AlO_2 ou LaO . Os *slabs* com terminação AlO_2 têm n camadas de LaO e $n + 1$ camadas de AlO_2 , onde $n = 5, 7, \dots, 21$. Por sua vez, os *slabs* com terminação LaO têm n camadas de AlO_2 e $n + 1$ camadas de LaO . Há vácuo de 10\AA em todos esses *slabs*. As três camadas mais centrais de cada *slab* foram mantidas fixas e as demais foram relaxadas até a convergência das forças.

Assim como os filmes finos de STO, filmes finos de LAO têm relaxação restrita às duas camadas mais superficiais, independente da terminação. A Figura 5.1 reporta a distância interplanar para *slabs* com diferentes números de camadas (entre 15 e 27). O gráfico indica que a camada mais superficial tem uma relaxação no sentido de diminuir a distância intercalar em relação a segunda camada, ou seja, a distância entre esse plano e o subsequente é de 1,75 Å, enquanto no *bulk* é 1,90 Å. O segundo plano, por sua vez, têm uma relaxação no sentido de aumentar a distância interplanar com relação ao terceiro plano, de forma que essa distância é de cerca de 2,00 Å. Os planos mais internos, para todos os *slabs*, guardam entre si uma distância similar ao que ocorre no *bulk*. O comportamento descrito é apresentado por todos os *slabs* estudados em ambas as terminações. Assim, o *slab* de 11 camadas pode ser considerado o mínimo que descreve corretamente filmes finos, como ocorre com os filmes finos de STO.

Os resultados apresentados na Figura 5.1 estão em acordo com dados experimentais [123]. A Tabela 5.1 mostra uma comparação entre os resultados obtidos nesse trabalho, experimentais e teóricos [61, 123].

Após obter informações acerca das relaxações em ambas as terminações, procedeu-se com o cálculo das energias de formação de cada uma das superfícies. Foi adotado o mesmo método apresentado por Heifets e colaboradores [51] e usado no cálculo das energias de superfície para as ambas as terminações do STO no capítulo anterior.

A partir de uma supercélula formada pelo empilhamento de 7 células unitárias do *bulk* do LAO que sofre clivagem, são gerados dois *slabs* não rela-

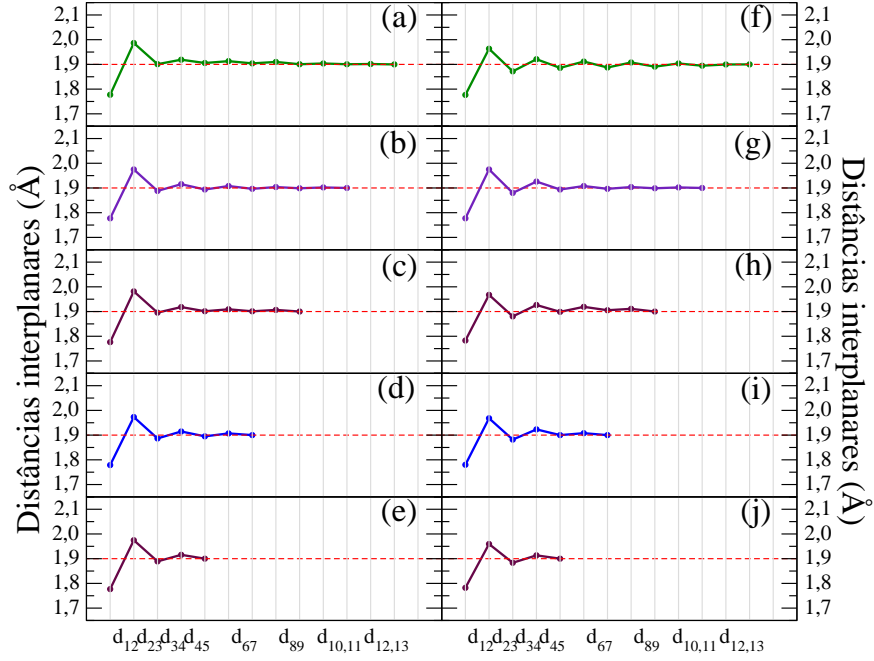


Figura 5.1: Distância calculada entre planos atômicos em *slabs* com terminações LaO e AlO₂ em função do número de camadas do *slab*. (a), (b), (c), (d) e (e) representam *slabs* com terminação AlO₂ e 27, 23, 19, 15 e 11 camadas respectivamente; (f), (g), (h), (i) e (j) representam *slabs* com terminação LaO e 27, 23, 19, 15 e 11 camadas respectivamente; d_{ij} representa a distância entre as camadas i e j em Å. A linha vermelha pontilhada representa a distância interplanar do *bulk*. A relaxação está restrita às duas camadas mais externas.

Tabela 5.1: Distâncias interplanares experimentais e calculadas nos planos próximos a superfície (*slabs* de LAO com 11 camadas) em percentuais de parâmetro de rede.

| | terminação AlO ₂ | | | terminação LaO | |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | GGA ^a | LDA ^b | exp ^c | GGA ^a | LDA ^b |
| Superfície | -0,123 | -0,059 | -0,189 | -0,059 | -0,059 |
| 2^a camada | 0,075 | 0,032 | -0,045 | 0,118 | 0,077 |
| 3^a camada | -0,011 | 0,006 | - | -0,016 | -0,006 |
| 4^a camada | 0,016 | 0,019 | - | 0,013 | 0,005 |

^a Este trabalho

^b Referência [61]

^c Referência [123]

xados, cada um com 7 camadas e expondo duas superfícies com terminações AlO_2 e LaO . A energia de clivagem para a obtenção de ambas as superfícies é dada por:

$$E_c = \frac{1}{4} [E_{\text{AlO}_2}^{\text{unrelaxed}} + E_{\text{LaO}}^{\text{unrelaxed}} - 7E_{\text{bulk}}], \quad (5.1)$$

onde $E_{\text{AlO}_2}^{\text{unrelaxed}}$ e $E_{\text{LaO}}^{\text{unrelaxed}}$ são as energias totais dos *slabs* com terminações AlO_2 e LaO respectivamente, e E_{bulk} é a energia total do *bulk* do LAO (por célula unitária). Esses *slabs* sofreram clivagem e tiveram as posições dos átomos mantidas fixas. O próximo passo é permitir que os *slabs* relaxem. A energia de relaxação para a terminação X é definida por:

$$E_r = [E_X^{\text{relaxed}} - E_X^{\text{unrelaxed}}], \quad (5.2)$$

onde E_X^{relaxed} e $E_X^{\text{unrelaxed}}$ são as energias totais do *slab* de terminação X, que sofreu relaxação e que não sofreu relaxação respectivamente e X pode ser a terminação AlO_2 ou LaO . A formação da superfície X é dada por:

$$E_s(X) = E_c(X) + E_r(X). \quad (5.3)$$

Para a superfície foram obtidos $0,139 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ para as superfícies com terminação AlO_2 e $0,137 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ para as terminadas em LaO , o que indicaria que a terminação AlO_2 seria um pouco mais estável, porém com uma diferença de energia muito pequena. Além disso, a energia de clivagem do cristal obtida foi de $0,14 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ o que indica que a formação da superfície tem o seu maior gasto energético na clivagem do *bulk*. Os resultados obtidos corroboram com resultados presentes na literatura [61].

Feita a otimização da estrutura da superfície (001) do LAO, passou-se a análise das propriedades eletrônicas da mesma. Na Figura 5.2, é reportada a estrutura de bandas da superfície (001) do LAO, para as diferentes terminações e diferentes funcionais e troca e correlação da DFT.

A área sombreada representa a estrutura de bandas do *bulk* projetado, enquanto as linhas que a essa região se sobressaem representam os níveis de superfície. As energias foram transladadas de forma que o VBM do *bulk* se posicionasse em zero. O alinhamento das estruturas de bandas do *bulk* projetado e da superfície foi feito usando a média do potencial eletrostático do átomo mais central de cada *slab*. Foram comparadas as médias do potencial eletrostático do caroço do átomo mais central de cada *slab* (Al para os terminados em LaO e La para os terminados em AlO₂) com os potenciais de caroço dos átomos correspondentes do *bulk*.

A principal diferença entre os resultados dos cálculos usando GGA-PBE e funcionais híbridos é relacionada ao tamanho do *gap* de energia, sendo que nos cálculos com híbridos esse valor é maior e que há uma subestimação recorrente de valores de *gap* de energia nos cálculos envolvendo funcionais GGA-PBE. Porém, as dispersões das bandas em ambos os cálculos é similar. Além disso, ambos os funcionais mostram que os níveis de superfície para a terminação AlO₂ tem caráter de valência, enquanto os níveis de superfície da terminação LaO têm caráter de condução. Dessa forma, nota-se que ambos os funcionais (GGA-PBE e híbrido) têm resultados coerentes, e qualitativamente corretos, uma vez que a dispersão das bandas e o caráter das mesmas é similar nos dois tipos de metodologia, havendo diferença apenas no *gap* de energia, já

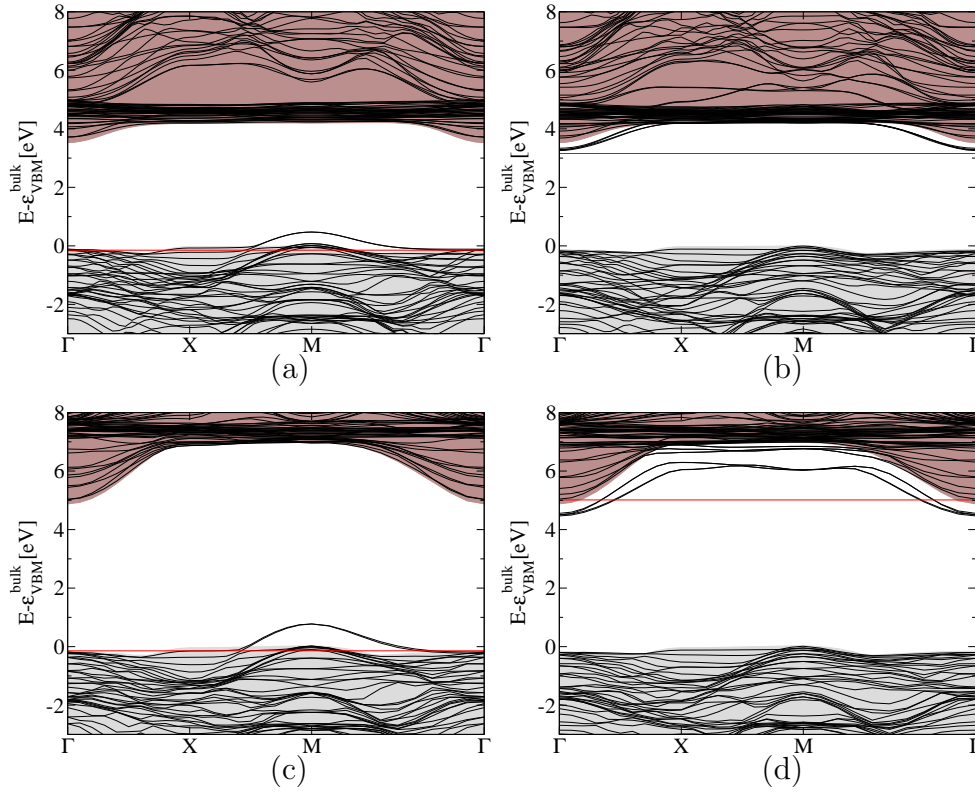


Figura 5.2: Estrutura de bandas da superfície (001) do LAO. (a) e (c) correspondem a *slabs* com terminação AlO_2 . (b) e (d) correspondem a *slabs* com terminação LaO . Os cálculos em (a) e (b) foram feitos usando o funcional GGA-PBE e o cálculos em (c) e (d) foram feitos usando funcional híbrido (25% Hartree-Fock + 75% GGA-PBE). A parte sólida corresponde a estrutura de bandas do bulk projetado. Os níveis sobressalentes correspondem aos níveis de superfície. A linha vermelha corresponde ao nível de Fermi.

que a metodologia GGA-PBE subestima sistematicamente o *gap* de energia de materiais.

Da observação da Figura 5.2 verifica-se que os filmes finos de LAO apresentam comportamento condutor, concordando com [61]. A supercélula com terminação AlO_2 tem uma camada a mais de AlO_2 . Se fosse obedecida a polaridade característica das camadas desse tipo de filme (AlO_2^- e LaO^+), o *slab* de terminação AlO_2 deveria ter carga -1 . No entanto a simulação usou

carga neutra, e por isso não foram ocupados todos os níveis, fazendo com que houvesse um saldo de 0,5 “buraco” por célula unitária de superfície, visível nas Figuras 5.2 (a) e (c). Por um raciocínio análogo, o *slab* terminado em LaO tem saldo de 0,5 elétron por célula unitária de superfície, coerente com as Figuras 5.2 (b) e (d).

5.2 A superfície com vacâncias

Na sequência, são estudadas propriedades de vacâncias em filmes finos (001) de LAO com ambas as terminações. Para tanto é usado o funcional GGA-PBE e supercélulas maiores no plano- xy . Foram removidos dois átomos (de O, La ou Al) de cada supercélula, sendo um de cada camada da superfície (cada *slab* tem duas superfícies), e depois um de cada uma das camadas abaixo da superfície, mantendo a simetria do *slab* na direção- z . As vacâncias estudadas são neutras. A partir desses resultados, é feita a comparação da estabilidade relativa dessas vacâncias quando essas se movem da região de *bulk* do filme fino para a superfície. As energias de formação das vacâncias (ΔH_f), são calculadas usando as equações:

$$\Delta H_f(O_v) = \frac{1}{2} \left(E_{tot}^{def} - E_{tot} + 2\mu_O \right), \quad (5.4)$$

$$\Delta H_f(La_v) = \frac{1}{2} \left(E_{tot}^{def} - E_{tot} + 2\mu_{La} \right), \quad (5.5)$$

$$\Delta H_f(Al_v) = \frac{1}{2} \left(E_{tot}^{def} - E_{tot} + 2\mu_{Al} \right), \quad (5.6)$$

onde E_{tot}^{def} representa a energia total do *slab* com defeito, E_{tot} representa a energia total do *slab* sem defeito e μ_{O_2} , μ_{La} e μ_{Al} são potenciais químicos. A energia de formação de um defeito é uma função do potencial químico. Esses valores, muitas das vezes não podem ser obtidos diretamente, existindo limites termodinâmicos que ajudam a determiná-los. Primeiramente, tem-se que:

$$\mu_{La} + \mu_{Al} + 3\mu_O = \mu_{LaAlO_3}, \quad (5.7)$$

onde μ_{La} , μ_{Al} , $\mu_O \leq 0$, e μ_{LaAlO_3} é a energia de formação ideal do $LaAlO_3$ generalizada. Os potenciais químicos do sistema composto por La, Al e O podem ser escritos como uma combinação dos potenciais químicos de La, Al, O_2 , LaO e Al_2O_3 , conforme mostra a Figura 5.3, similar ao diagrama de fases feito para o STO no capítulo anterior. Os vértices do triângulo correspondem às substâncias simples (La, Al e O), enquanto os lados do triângulo correspondem as combinações de dois átomos possíveis (La e O, Al e O). Os potenciais químicos dependem das condições experimentais, que em síntese, podem ser ricas ou pobres em oxigênio, assim como no procedimento experimental para obtenção de filmes finos de STO. Dessa maneira, será usada uma metodologia similar para calcular as energias de formação das vacâncias nos filmes finos de LAO. Primeiramente, sob condições ricas em oxigênio, o potencial químico do átomo de oxigênio será igual à metade energia da molécula de oxigênio, e os potenciais químicos de La e Al precisam ser obtidos indiretamente. Sob condições pobres em oxigênio, os potenciais químicos de La e Al são iguais às energias totais por átomo do *bulk* desses materiais. Os vértices do polígono (A-E) da Figura 5.3 correspondem aos 5 extremos pos-

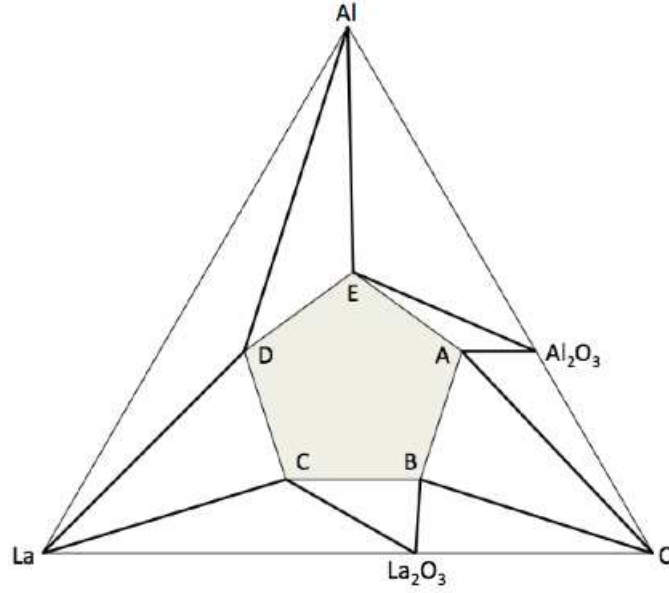


Figura 5.3: Diagrama de fases esquemático do sistema ternário La - Al - O.

síveis desses potenciais para que ocorra a formação de LAO no experimento, sendo a intersecção desses a região de equilíbrio termodinâmico. Os pontos A e B correspondem à situação de forte oxidação, ou seja, crescimento da amostra de LAO sob condições ricas em O_2 . Experimentalmente, essa condição corresponde a um crescimento do filme fino sob uma alta pressão de O_2 . Para esse ponto, pode-se escrever que:

$$\text{Ponto A : } \mu_O = \frac{1}{2}E(O_2); 2\mu_{Al} + 3\mu_O = E(Al_2O_3), \quad (5.8)$$

$$\text{Ponto B : } \mu_O = \frac{1}{2}E(O_2); 2\mu_{La} + 3\mu_O = E(La_2O_3), \quad (5.9)$$

onde $E(O_2)$, $E(Al_2O_3)$, $E(Al^{bulk})$ e $E(La^{bulk})$ são as energias totais da molécula de O_2 e das fases mais estáveis de Al_2O_3 , e do *bulk* de Al e La. Por outro lado, o ponto D corresponde a um experimento feito em um ambiente

reduzidor, o que equivale a um crescimento do filme fino de LAO sob condições pobres em O_2 , ou seja, uma baixa pressão de O_2 . Para esse ponto, pode-se escrever que:

$$\text{Ponto D : } \mu_{Al} = E(Al^{bulk}); \mu_{La} = E(La^{bulk}), \quad (5.10)$$

seguindo a mesma notação das equações anteriores. A Tabela 5.2 contém as energias de formação do LAO, La_2O_3 e Al_2O_3 . As energias de formação de cada um dos componentes é calculada segundo as equações:

$$\Delta H_f(LaAlO_3) = \mu_{LaAlO_3} - \mu_{La} + \mu_{Al} - 3\mu_O, \quad (5.11)$$

$$\Delta H_f(La_2O_3) = \mu_{La_2O_3} - 2\mu_{La} - 3\mu_O, \quad (5.12)$$

$$\Delta H_f(Al_2O_3) = \mu_{Al_2O_3} - 2\mu_{Al} - 3\mu_O. \quad (5.13)$$

Na Tabela 5.2 são comparados os valores calculados de energia de formação para as diferentes fases, que estão em concordância com resultados experimentais.

Tabela 5.2: Energias de formação calculadas e experimentais das fases mais estáveis e sem defeitos do LAO, La_2O_3 e Al_2O_3 .

| Materiais | Energia de formação (eV/unit cell) | |
|-----------|---------------------------------------|---------------------|
| | Calculado ^a | Experimental |
| LAO | -17.46 | -17.25 ^b |
| La_2O_3 | -18.29 | -18.58 ^c |
| Al_2O_3 | -15.76 | -17.36 ^c |

^a Este trabalho

^b Referência [125]

^c Referência [126]

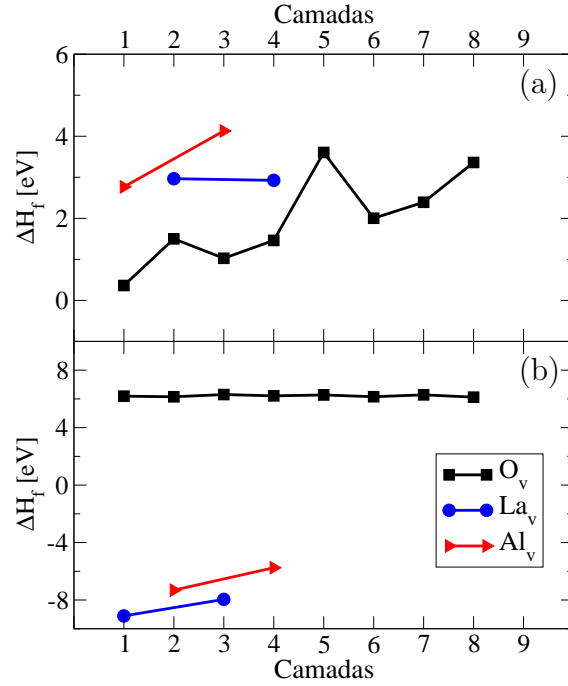


Figura 5.4: Energias de formação de vacâncias de O (quadrados pretos), La (círculos azuis) e Al (triângulos vermelhos) em *slabs* com terminação AlO_2 (a) e LaO (b). Os *slabs* são 2×2 no plano- xy e têm 19 camadas para as vacâncias de oxigênio, e são 5×5 no plano- xy e têm 11 monocamadas para as vacâncias de La e Al. Os cálculos foram feitos baseados em condições ricas em oxigênio. No limite para condições pobres em oxigênio, os resultados expostos sofrem um *shift* rígido de $-5,82\text{eV}$ para vacâncias de oxigênio, $+9,14\text{eV}$ para as de La e $+7,88\text{eV}$ para as de Al.

A Figura 5.4 reporta as energias de formação de vacâncias neutras em filmes finos de LAO para ambas as terminações. Nesse gráfico, no eixo horizontal, 1 representa a camada mais externa enquanto números maiores indicam camadas mais profundas. Os resultados apresentados correspondem a condições ricas em oxigênio.

Analisando a Figura 5.4, pode-se afirmar que as energias de formação dos defeitos possuem tendência de diminuição à medida que as mesmas migram para a superfície. Isso se deve à maior possibilidade de a superfície absorver

a tensão provocada pela vacância e a falta de uma ligação em comparação ao *bulk*.

Para superfícies com terminação AlO_2 (Figura 5.4a), as vacâncias de oxigênio são favoráveis em relação às de La ou Al, independente das condições experimentais, sejam pobres ou ricas em oxigênio. A energia de formação para a vacância de oxigênio na superfície calculada foi de 0,44 eV para *slabs* 2×2 e 0,14 eV para *slabs* 5×5 . O *slab* 2×2 têm concentração de vacâncias de oxigênio de 12,5 %, enquanto o *slab* 5×5 têm uma concentração de 2 %. Assim, pode-se notar que para uma menor concentração de vacâncias de oxigênio há uma menor energia de formação das mesmas. Ainda há de se considerar que o ambiente experimental não é rico em oxigênio, e nesse caso, a energia de formação de uma vacância de oxigênio será menor, podendo inclusive ser negativa, o que incorreria em formação espontânea. Assim, pode-se concluir que vacâncias de oxigênio estão presentes em filmes finos de LAO com terminação AlO_2 .

Para superfícies com terminação LaO (Figura 5.4 (b)), foi observado um cenário diferente. Sob condições ricas em oxigênio, a formação de vacâncias de La mostrou-se favorável diante das vacâncias de Al e O. A energia de formação das vacâncias de La calculada foi de menos de 3,81 eV para *slabs* 2×2 e menos de 0,03 eV para o *slab* 5×5 . Essa energia de formação da vacância de La descrita é para um ambiente rico em oxigênio, de forma que em um ambiente pobre em oxigênio, essa energia de formação aumenta em 9,14 eV. Nota-se uma grande variação nos resultados das energias de formação de vacâncias de La nos *slabs* 2×2 e 5×5 , o que decorre do fato de que

nesses *slabs* têm-se 25 e 4% de concentrações de vacâncias respectivamente. Vacâncias de La na superfície de filmes finos de LAO foram reportadas por Lanier e colaboradores [124].

As vacâncias de oxigênio, para filmes com essa terminação, têm um comportamento distinto das demais vacâncias: A energia de formação varia pouco à medida em que a vacância se aprofunda em direção ao *bulk*. A energia de formação calculada foi de 6,15 e 6,03 eV para *slabs* 2×2 e 5×5 , sob condições ricas em oxigênio. O outro limite termodinâmico (condições pobres em oxigênio) apresenta energias de formação diminuídas em 5,82 eV, o que indica que as vacâncias de oxigênio nessa terminação não podem ser formadas espontaneamente.

A energia de formação da vacância de oxigênio no *bulk*, calculada por Mitra e colaboradores é 8,3 eV [116], enquanto para Luo e colaboradores é 6,55 eV [108]. Para os outros defeitos, as energias de formação calculadas são 3,68 eV para vacâncias de Al e 1,80 eV para vacâncias de La [108]. Percebe-se, da análise da Figura 5.4, que as energias de formação das vacâncias aumentam à medida em que as mesmas se afastam da superfície, se aproximando das energias de formação no *bulk*. Assim pode-se inferir que há uma tendência a formação de vacâncias na superfície desses filmes.

As Figuras 5.5 apresentam DOS totais e localização dos níveis próximo ao nível de Fermi do *slab* 5×5 , de terminação AlO_2 com uma vacância de oxigênio na superfície. O gráfico da localização dos níveis (Figuras 5.5 (b) e (c)) mostra que a vacância de oxigênio na superfície faz com que níveis 2p do oxigênio da superfície e da sub-superfície sejam desocupados.

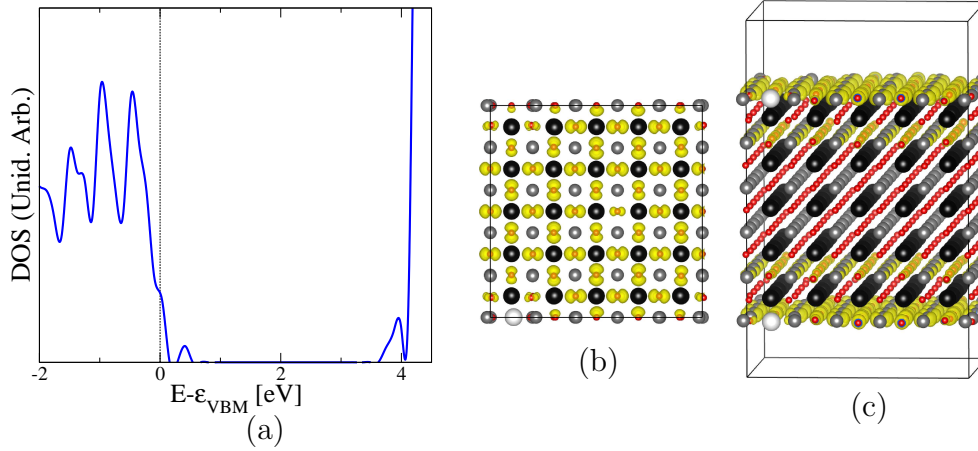


Figura 5.5: Propriedades eletrônicas do *slab* terminado em AlO_2 com uma vacância de oxigênio na superfície. DOS total (a) Localização dos níveis acima da energia de Fermi e dentro do *gap* de energia: visão de cima (b) e lateral (c). Esferas pretas representam átomos de La, cinzas de Al, vermelhas de O, brancas vacâncias de O. A linha tracejada representam o nível mais alto ocupado (VBM).

A Figuras 5.6 apresentam a DOS total e o gráfico de distribuição de cargas no *slab* 5×5 , de terminação LaO com uma vacância de oxigênio na sub-superfície. Da análise da Figura 5.6 (a), nota-se que níveis de condução são ocupados. Esses níveis correspondem a um pequeno pico (por volta de $-1,2\text{eV}$) e uma parte de um pico maior. Nas Figuras 5.6 (b) e (c), é mostrado que os níveis ocupados próximo ao nível de Fermi tem caráter 4d dos átomos de La da superfície. Nota-se também que essa ocupação se restringe aos átomos de La mais distantes da vacância, sendo que os mais próximos não têm ocupação. Nas Figuras 5.6(d) e (e) mostra-se a localização correspondente que o pequeno pico (por volta de $-1,2\text{eV}$). Verifica-se que esse pequeno pico dentro do *gap* de energia corresponde ao nível da vacância de oxigênio.

A Figura 5.7 (a)-(f) contém as densidades de estados totais dos *slabs* terminados em AlO_2 com uma vacância de La ou de Al, em cada uma das

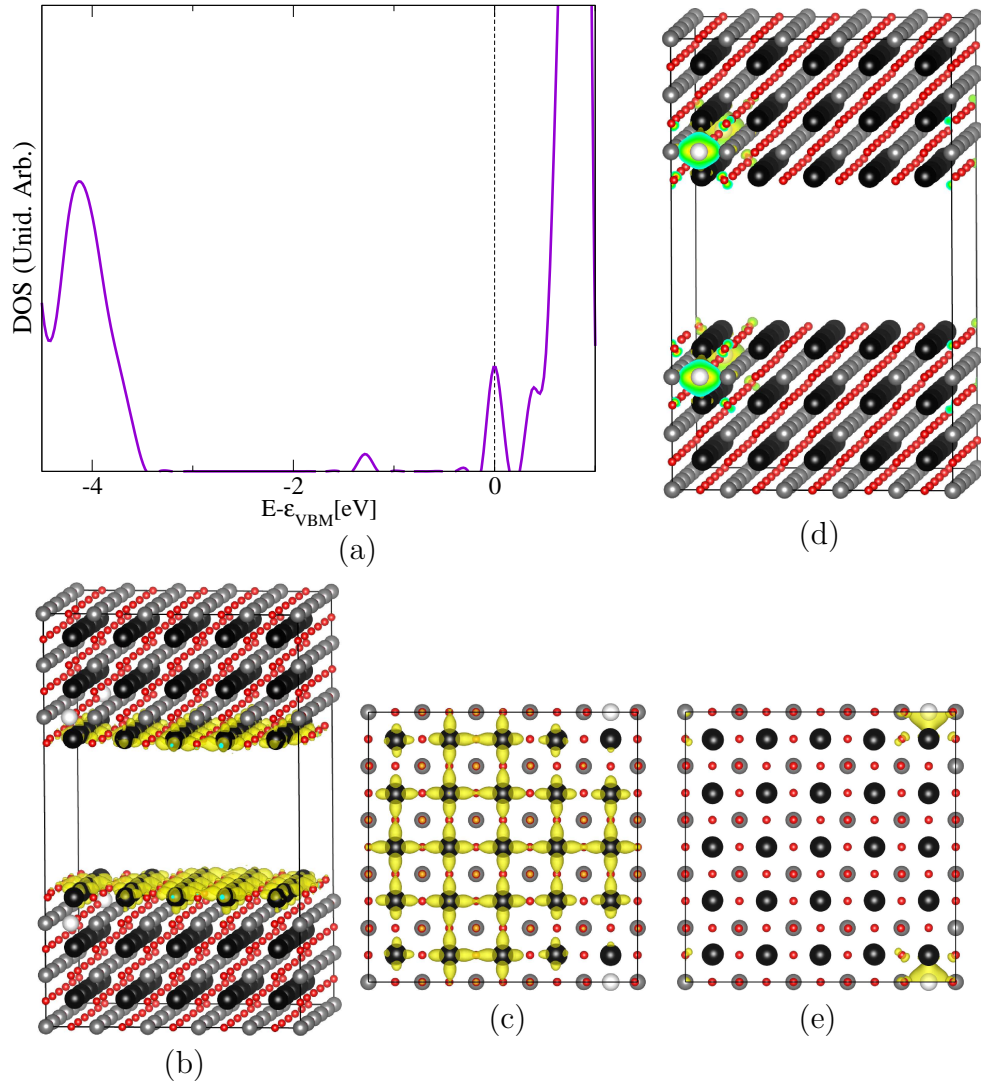


Figura 5.6: (a) DOS total do *slab* de LAO com terminação AlO_2 . Localização dos níveis ocupados abaixo do nível de Fermi, visão lateral (b) e topo (c) e por volta de -1,2 eV, visão lateral (d) e topo (e); Esferas pretas representam átomos de La, cinzas de Al, vermelhas de O e brancas vacâncias de O. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi.

posições simuladas. Quanto em ambos os casos o comportamento é condutor, visto que o nível de Fermi é rebaixado, fazendo com que parte da banda de valência seja desocupada. Em comparação com o comportamento condutor visto no *slab* sem vacância, o número de níveis desocupados da banda de valência aumenta. Além disso nota-se que tanto para vacância de La quanto de Al, há uma contribuição dos subníveis tipo p e d, dos átomos de La e O. Porém, o gráfico da densidade de estados acima do nível de Fermi (Figuras 5.7 (g) e (h)) mostram que esses buracos migram para os átomos de oxigênio dispersos pelo *slab*. A conclusão é que os filmes finos de LAO com terminação AlO_2 são condutores quando têm vacâncias de La ou Al na superfície. Porém conforme mostrado na Figura 5.4(a), a energia de formação para esse tipo de vacância é bastante elevada, sendo da ordem de 3 eV para ambas sob condições ricas em oxigênio (e maiores que isso sob condições pobres em oxigênio).

A Figura 5.8(a)-(f) contém as densidades de estados totais dos *slabs* terminados em LaO, com vacâncias de La e Al em cada uma das posições simuladas. Da análise da figura, percebe-se que para ambos os casos as vacâncias desocupam níveis de valência, de forma que passa a haver um comportamento condutor pela formação de buracos. Para ambas as vacâncias em ambas posições, há contribuição de subníveis s, p e d. Porém, conforme é possível ver nos gráficos de densidade de carga (Figuras 5.8(g) e (h)) a contribuição mais efetiva para esses níveis está nos átomos de oxigênio do material. Há

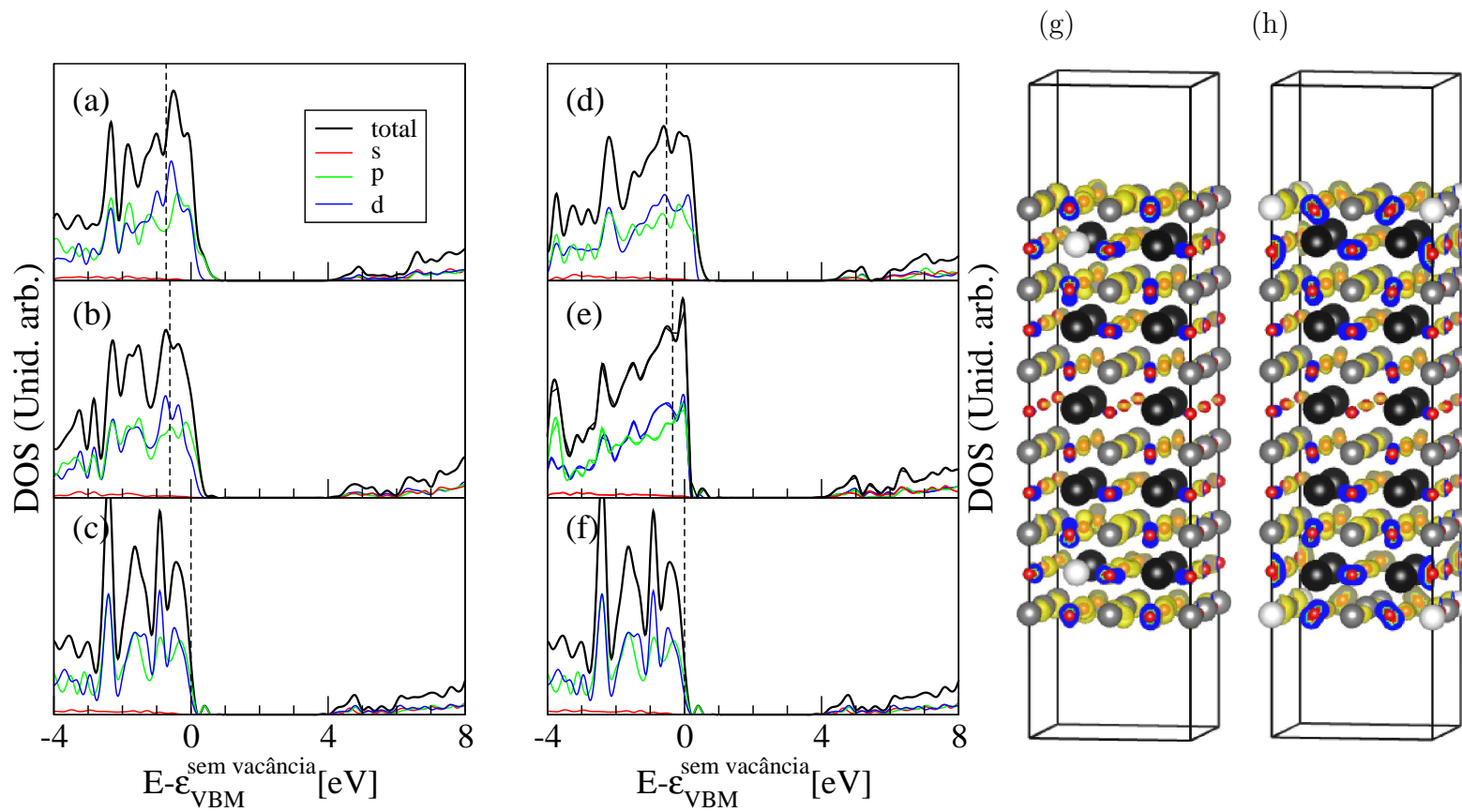


Figura 5.7: DOS totais de *slabs* de LAO terminados em AlO_2 . Vacâncias de La (à esquerda) e de Al (à direita). (a) e (b) se referem a vacâncias de La na quarta e segunda camadas. (d) e (e) se referem a vacâncias de Al na superfície e na terceira camada. (c) e (f) se referem a *slabs* sem vacâncias. Nota-se que em ambas as situações, essas vacâncias induzem o comportamento metálico pelo rebaixamento do nível de Fermi e a desocupação de níveis de valência. Localização dos níveis imediatamente acima do nível de Fermi, para *slabs* com terminação AlO_2 : (g) com uma vacância de La na segunda camada; (h) uma vacância de Al na superfície. As esferas pretas, cinzas, vermelhas e brancas representam, respectivamente, átomos de La, Al, O de vacâncias.

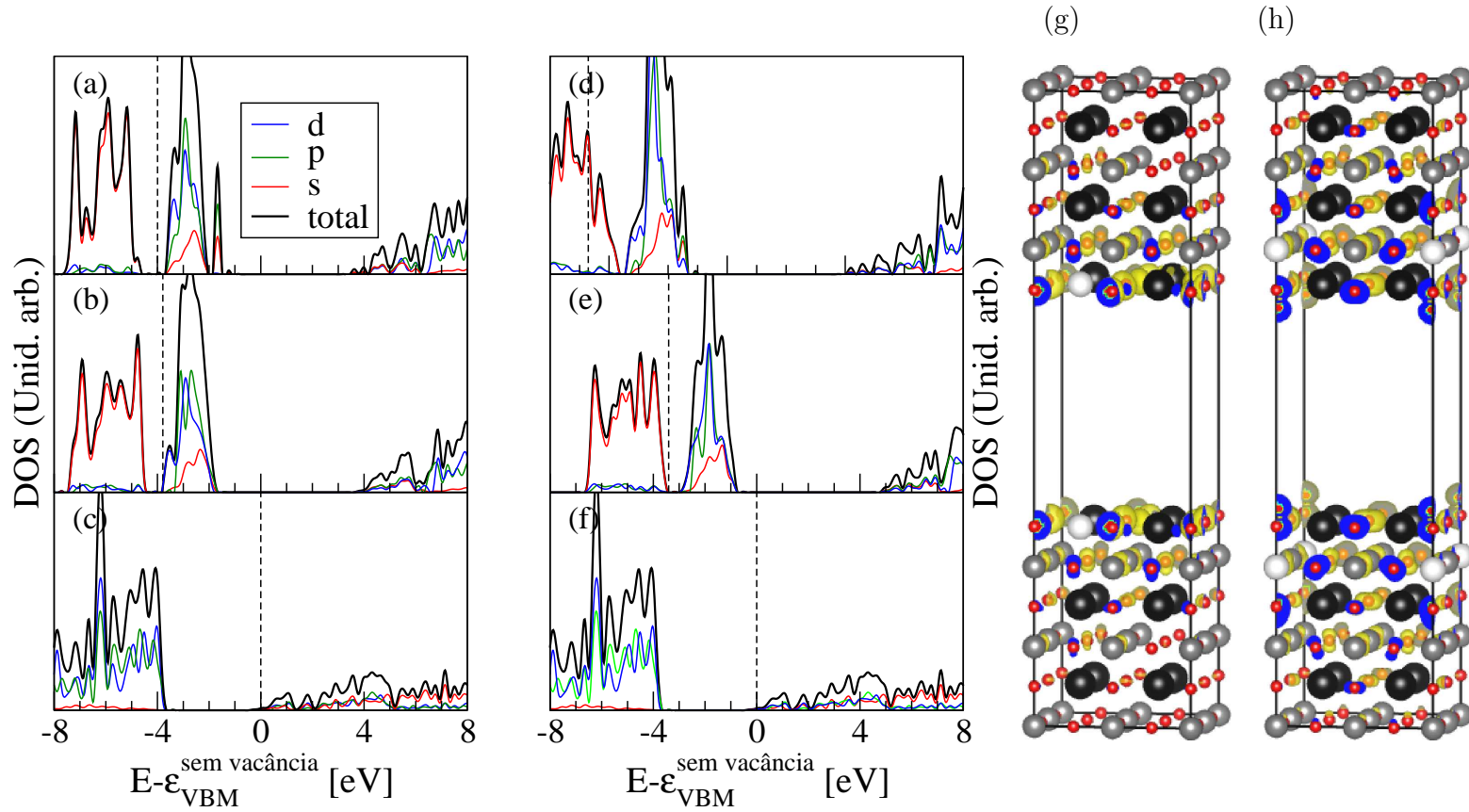


Figura 5.8: DOS totais de *slabs* de LAO terminados em LaO. Vacâncias de La (à esquerda) e de Al (à direita). (a) e (b) se referem a vacâncias de La na superfície e na 3^a camada. (d) e (e) se referem a vacâncias de Al na 4^a e na 2^a camada. (c) e (f) se referem a *slabs* sem vacâncias. Nota-se que em ambas as situações, essas vacâncias induzem o comportamento metálico pelo rebaixamento do nível de Fermi e a desocupação de níveis de valência. Localização dos níveis imediatamente acima do nível de Fermi, para *slabs* com terminação LaO: (g) com uma vacância de La na superfície; (h) uma vacância de Al na segunda camada. As esferas pretas, cinzas, vermelhas e brancas representam, respectivamente, átomos de La, Al, O de vacâncias.

uma maior concentração dos mesmos nas camadas mais próximas a superfície. Essa maior localização dos buracos ocorre no *slab* terminado em LaO com uma vacância de La na superfície (Figura 5.8(g)), o que pode estar relacionado à formação de um 2DEG na superfície desse material. Associando esse comportamento ao fato de que nos filmes terminados em LaO as vacâncias de La têm energia de formação bastante baixa, podendo ser formadas espontaneamente (Figura 5.4(b)), pode-se afirmar que há a grande possibilidade de em uma amostra experimental de filme fino de LAO com terminação LaO detectar um 2DEG.

Como conclusões parciais a respeito do estudo de primeiros princípios envolvendo filmes finos de LAO, pode-se inferir que as terminações possíveis para a superfície (001) do LAO são AlO_2 e LaO, sendo que essas duas superfícies têm energias de formação similares, apesar de não coexistirem numa mesma amostra. A relaxação das mesmas se restringe às duas camadas mais superficiais, sendo que as demais se mantêm nas posições equivalentes ao *bulk*. As estruturas de bandas de ambas as superfícies foram calculadas mostrando que a superfície AlO_2 gera níveis de valência enquanto as terminadas em LaO geram níveis de condução. Os cálculos feitos usando GGA-PBE e funcionais híbridos mostraram estruturas de bandas para ambas as superfícies com dispersões similares, apesar de o *gap* de energia ser subestimado na metodologia GGA-PBE conforme era esperado. Seguindo com o estudo comparativo de energias de formação das vacâncias foram simulados *slabs* nos quais foram colocadas vacâncias de La, Al e O em várias posições. As vacâncias mostraram, de maneira geral, tendência a se localizarem na superfície. Para

superfícies terminadas em AlO_2 , independente das condições experimentais (ricas ou pobres em oxigênio), as vacâncias de oxigênio mostraram ter a menor energia de formação dentre as simuladas, podendo inclusive ser formadas espontaneamente. Para as superfícies terminadas em LaO , as vacâncias de La mostraram-se as mais favoráveis, podendo inclusive ser formadas espontaneamente (em condições ricas em oxigênio). As vacâncias de oxigênio nessa terminação mostraram ter menor energia de formação na sub-superfície, e mesmo em condições pobres em oxigênio não são formadas espontaneamente. Em *slabs* com terminação AlO_2 , as vacâncias de oxigênio fazem com que os níveis de valência 2p dos átomos de O da superfície sejam desocupados. Em *slabs* de terminação LaO , as vacâncias de O fazem com que os níveis de condução 4d dos átomos de La da superfície sejam ocupados. As demais vacâncias, para ambas as terminações caracterizam-se por tornarem desocupados os níveis mais altos de valência. As vacâncias de La e Al em *slabs* de terminação AlO_2 fazem com que os átomos de oxigênio de todo o *slab* percam elétrons, gerando-se um filme com comportamento metálico. Essas vacâncias no filme de terminação LaO desocupam os níveis dos átomos de oxigênio mais próximos da superfície. Considerando que nesse último caso, a depender das condições experimentais as vacâncias de La e Al podem ser formadas espontaneamente. Pode-se afirmar que a superfície do LAO terminadas em LaO pode apresentar um 2DEG.

Fazendo um paralelo entre filmes finos de STO e LAO, podem ser feitas algumas analogias, associando os filmes de STO com terminação TiO_2 aos de LAO com terminação AlO_2 , e os de STO com terminação SrO ao de LAO

com terminação LaO. Primeiramente, nota-se que as vacâncias de oxigênio são preferenciais, na superfície, independente das condições experimentais para os filmes de STO terminados em TiO_2 e os de LAO com terminação AlO_2 . Há uma diferença no fato de que vacâncias de oxigênio podem se formar espontaneamente nos filmes finos de LAO de terminação AlO_2 , o que não ocorre nos filmes finos de STO. No caso do STO, ocorre a ocupação dos níveis de 3d dos átomos de Ti da superfície enquanto no LAO, há uma desocupação dos níveis de valência dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio da superfície e da segunda camada. Para ambos, é mostrado nas Figuras 4.12 e 5.5, que dada a localização dos níveis próximos ao nível de Fermi responsáveis pelo comportamento condutor, verifica-se o 2DEG nos filmes finos de STO reportado na literatura [49, 50], assim como se prevê o 2DEG na superfície do LAO com terminação AlO_2 e vacâncias de oxigênio na superfície. Uma outra similaridade entre esses materiais é que para filmes LAO terminados em LaO e filmes de STO terminados em SrO, as vacâncias de oxigênio tem menor energia de formação na segunda camada (subsuperfície) e, ao contrário do reportado para as outras terminações, podem não ser as vacâncias menos custosas energeticamente a depender das condições experimentais. Quanto à formação do 2DEG na superfície, há a possibilidade em filmes de STO de terminação TiO_2 com vacâncias de oxigênio e em filmes de LAO com terminação LaO e vacâncias de La.

Capítulo 6

A Interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

A interface entre os semicondutores LaAlO_3 e SrTiO_3 tem sido alvo de intensas pesquisas, não somente pela formação do 2DEG, mas também por terem sido reportados magnetismo [28, 29] e supercondutividade [27] nesta interface. No entanto não há um consenso de como é formado o 2DEG reportado por Nakagawa [36] que ocorre apenas na interface tipo-n, em que o LAO é crescido no substrato de STO de terminação TiO_2 .

Os resultados descritos anteriormente para a superfície do STO indicam que vacâncias de oxigênio seriam responsáveis pelo 2DEG detectado na superfície desse material. Neste capítulo, são verificados estes resultados para a interface entre o STO e o LAO.

Para entender a origem do 2DEG na interface, resolveu-se investigar as propriedades eletrônicas da interface tipo-n gerada a partir do crescimento de filmes finos de LAO sobre a superfície (001) de filmes finos de STO com

terminação TiO_2 .

6.1 A heteroestrutura sem defeitos

Com o objetivo de verificar as propriedades eletrônicas da interface da heteroestrutura sem defeitos, foram feitos cálculos de primeiros princípios baseados em DFT [52, 53] usando o código VASP [55] que adota condições periódicas de contorno, ondas planas através do método PAW [54]. Os cálculos usaram funcionais GGA-PBE [82]. Essa escolha se baseou no fato de que esses funcionais geraram resultados satisfatórios nos cálculos de relaxação iônica e estrutura eletrônica do *bulk* e dos filmes finos de LAO e STO, assim como resultados qualitativamente corretos de propriedades eletrônicas. Apesar de esse funcional ter subestimado o *gap* de energia desses materiais, o que já era esperado, a dispersão das estruturas de bandas são similares às obtidas em cálculos com funcionais híbridos, porém com um custo computacional bem menor.

Boa parte dos cálculos foi feita usando apenas o ponto $L(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ da 1ª zona de Brillouin. Primeiramente porque as supercélulas adotadas são grandes no espaço real, o que faz com que as mesmas sejam bastante pequenas no espaço recíproco, sendo bem descritas por apenas um ponto k . Outro motivo, é que conforme Canuto et. al. [102] os cálculos tendem a ser mais rápidos e precisos usando esse ponto. Considerações como essa são bastante importantes, uma vez que as supercélulas adotadas tem um número grande de átomos, o que resulta em um alto custo computacional para cálculos *ab-initio*.

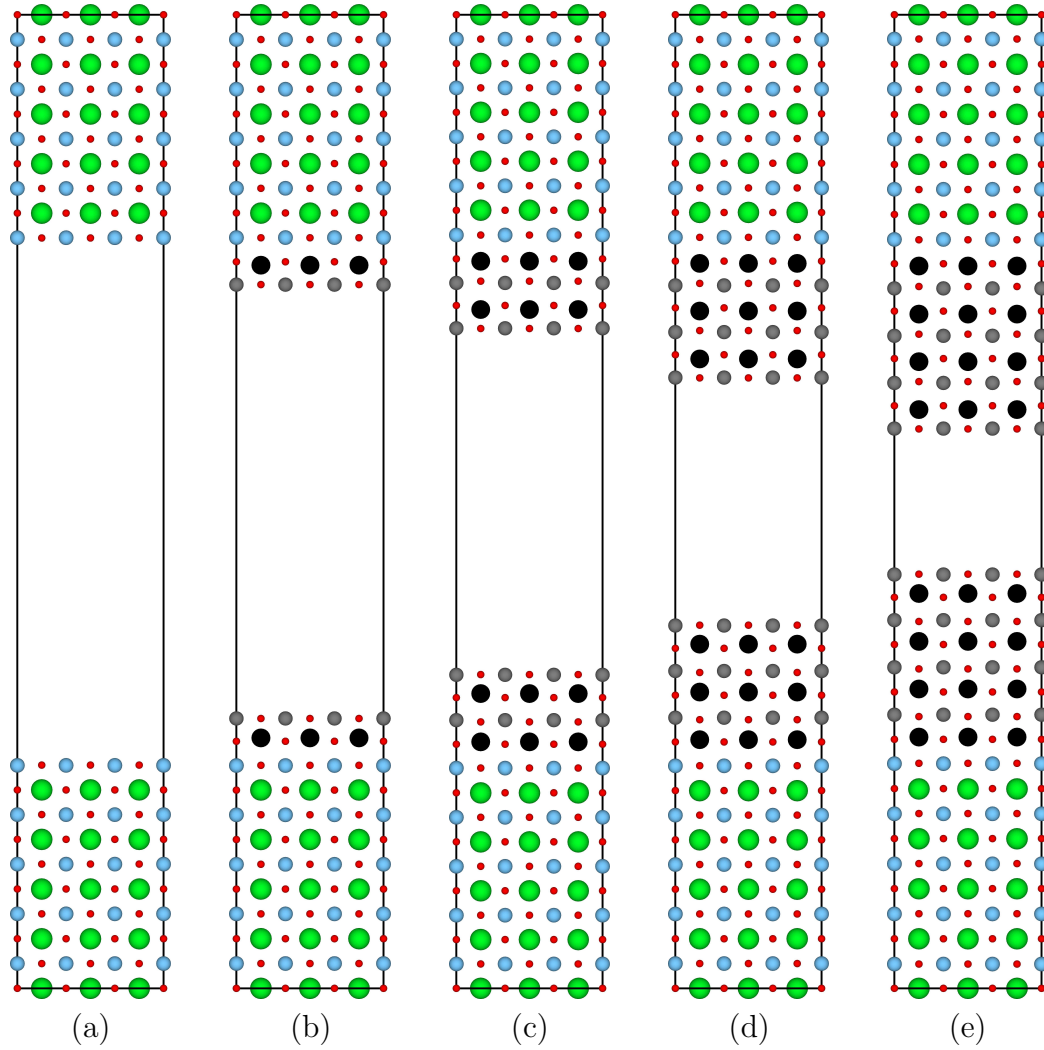


Figura 6.1: Estruturas de *slab* usadas nos cálculos DFT. Em (a) é mostrado o filme fino de STO, enquanto em (b), (c), (d) e (e) representam filmes finos de STO que receberam deposição de LAO, de espessura de 1, 2, 3 e 4 células unitárias. As esferas verdes, azuis, pretas, cinzas e vermelhas representam respectivamente átomos de Sr, Ti, La, Al e O. O vácuo é de 10 Å na estrutura (e) e supera esse valor nas demais, uma vez que o tamanho da caixa não foi alterado nos cálculos.

Para representar a interface tipo-n, obtida a partir da deposição de filme fino de LAO sobre um substrato de STO com terminação TiO_2 , foram construídos *slabs* simétricos, que no centro têm dezenove planos atômicos do STO (sendo 9 de SrO e 10 de TiO_2) e podem ter uma, duas, três ou 4 camadas de LAO (cada camada têm a espessura de uma célula unitária), como é representado na Figura 6.1. Foram feitos cálculos em *slabs* 1×1 e 3×3 no plano- xy . As caixas têm as mesmas dimensões para todas as supercélulas, de forma que na estrutura em que foram depositadas quatro células de LAO sobre o STO, o vácuo é de 10 Å, enquanto nas demais é maior que esse valor. Essa escolha baseia-se no fato de que os cálculos envolvendo filmes finos de LAO e STO foram bem sucedidos usando esse vácuo.

Na tentativa de verificar as propriedades eletrônicas da interface, e por conseguinte explicar o 2DEG detectado na mesma, gráficos das densidades de estados totais dos *slabs* foram construídos. Nesses cálculos, os átomos de LAO foram colocados sobre o *slab* de STO, cuja relaxação iônica havia sido feita previamente. Na Figura 6.2(a), as posições dos átomos de LAO, foram mantidas fixas nas posições correspondentes ao *bulk*, enquanto na Figura 6.2(b) os átomos do LAO foram relaxados. O parâmetro de rede adotado, nesse como nos demais cálculos, foi o do *bulk* do STO, já que, além de os parâmetros de rede do *bulk* do LAO e do STO serem bastante próximos (3,80 e 3,92 Å respectivamente), esse material é o substrato no qual o LAO é crescido na formação da heteroestrutura.

Para evitar que relaxação iônica resultasse em resultados espúrios (na

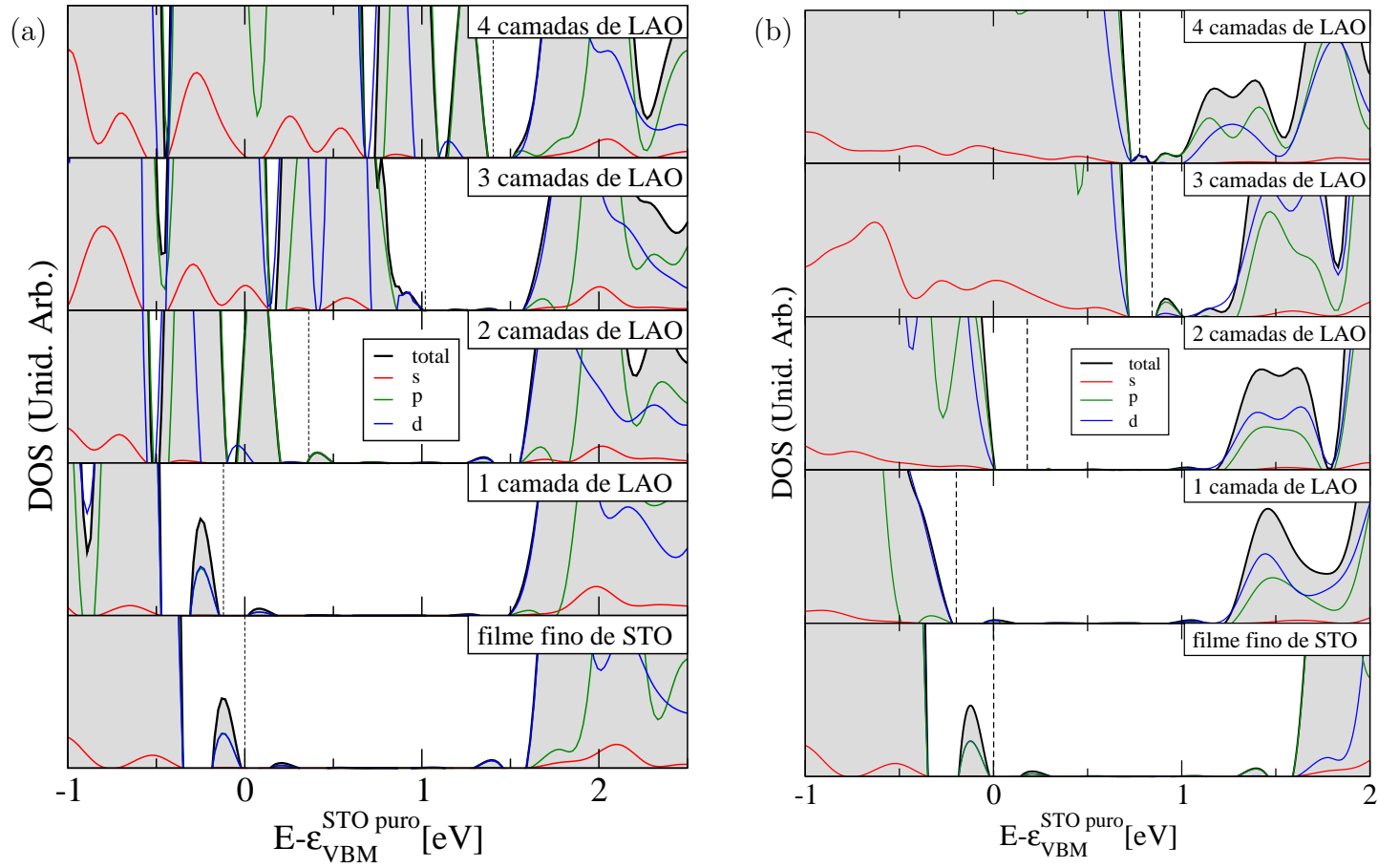


Figura 6.2: DOS totais dos *slabs* da interface sem defeitos. Os *slabs* são 3×3 e da parte inferior para a superior são mostradas as DOS dos *slabs* de STO, e STO com deposição de 1, 2, 3 e 4 células unitárias de LAO. Os gráficos foram alinhados segundo a média do potencial eletrostático do(s) átomo(s) central(ais) de cada supercélula (Sr). Em seguida todas as DOS foram transladadas de forma que o VBM do filme de STO sem deposição ficasse em zero. Os *slabs* foram construídos a partir da colocação das camadas de LAO no filme de STO relaxado. Em (a) as posições atômicas do LAO foram mantidas fixas e em (b) foram relaxadas.

Figura 6.2(b)), o substrato (STO) e o LAO depositado foram relaxados separadamente. Primeiramente, o filme fino de STO teve as posições atômicas convergidas e depois foram depositadas as camadas de LAO. Nessa última etapa, as posições dos átomos do STO foram mantidas fixas, enquanto foi permitida a relaxação dos átomos do LAO. Além disso, buscando maior acurácia na determinação de propriedades eletrônicas, foi usado um *mesh* de pontos k de $3 \times 3 \times 1$.

Da observação da Figura 6.2(a) nota-se que, para o *slab* que têm os átomos do LAO nas posições correspondentes ao *bulk*, sem relaxação, o comportamento independente do número de camadas de LAO é isolante. No entanto, na Figura 6.2(b), que corresponde aos *slabs* em que o LAO relaxou ionicamente, nota-se que o comportamento é condutor apenas para a supercélula que contém LAO com 4 células unitárias de espessura. Além disso nota-se a diminuição do *gap* de energia à medida em que se aumenta o número de camadas de LAO.

Fazendo uma busca na literatura, pode-se citar Pentcheva *et. al.* [77], cujos resultados indicam que para todos os sistemas em que os átomos são mantidos fixos nas posições correspondentes ao *bulk* são metálicos. Sistemas relaxados têm comportamento isolante para uma deposição de 1 a 4 células unitárias de LAO, e metálico para 5 ou mais [77], enquanto os resultados aqui reportados indicam que o comportamento metálico ocorre para 4 ou mais camadas. Porém, conforme indica Pentcheva e colaboradores [12], a relaxação das estruturas interfere diretamente nas estruturas eletrônicas e por isso, foram construídas as estruturas eletrônicas dessas mesmas estruturas

com os átomos de LAO relaxados. A diminuição do *gap* de energia à medida que cada camada de LAO é acrescentada, indica que, quando se permite a relaxação do LAO (Figura 6.2(b)) para uma espessura maior que 4 células unitárias de LAO depositadas sobre o substrato o comportamento é condutor.

A existência de uma espessura crítica para que a heteroestrutura se torne condutora é conhecida na literatura porém não há um consenso quanto ao número de camadas de LAO necessária, estando esse valor entre três e cinco [28, 76, 127]. A justificativa para a existência dessa espessura crítica reside no fato de que o aumento do número de camadas aumenta a intensidade do campo dipolar elétrico gerado pelas camadas do LAO (AlO_2^- e LaO^+). Esse campo elétrico faz com que os primeiros níveis de condução do STO (que tem *gap* menor que o LAO) sejam ocupados a partir de uma espessura crítica [128]. Além dessa explicação, pode-se associar esse comportamento ao efeito *bulk* [39]. Seguindo esse raciocínio, conforme foi mostrado no capítulo 4 o STO sem defeitos têm comportamento isolante. Ao depositar entre uma e três camadas de LAO, o comportamento da heteroestrutura mantém-se igual ao do substrato, que é isolante. São necessárias quatro camadas ou mais para que o LAO passe a influenciar no comportamento da heteroestrutura, ou seja, haja um comportamento diferente do que ocorre no substrato.

Para saber mais detalhes acerca do comportamento metálico do *slab* com 4 camadas de LAO, foi feito o gráfico da DOS por camadas (Figura 6.4 (a)). As camadas foram nomeadas usando um número e o tipo de camada. A camada "zero" é a camada TiO_2 da interface, nomeada por 0- TiO_2 . As camadas do substrato de STO foram nomeadas na sequência por números

negativos a medida em que se aprofunda no substrato (-1_SrO, -2_TiO₂, etc). As camadas de LAO recebem números positivos, que aumentam conforme se afastam da interface (+1_LaO, +2_AlO₂, +3_LaO, etc). O esquema é mostrado na Figura 6.3.

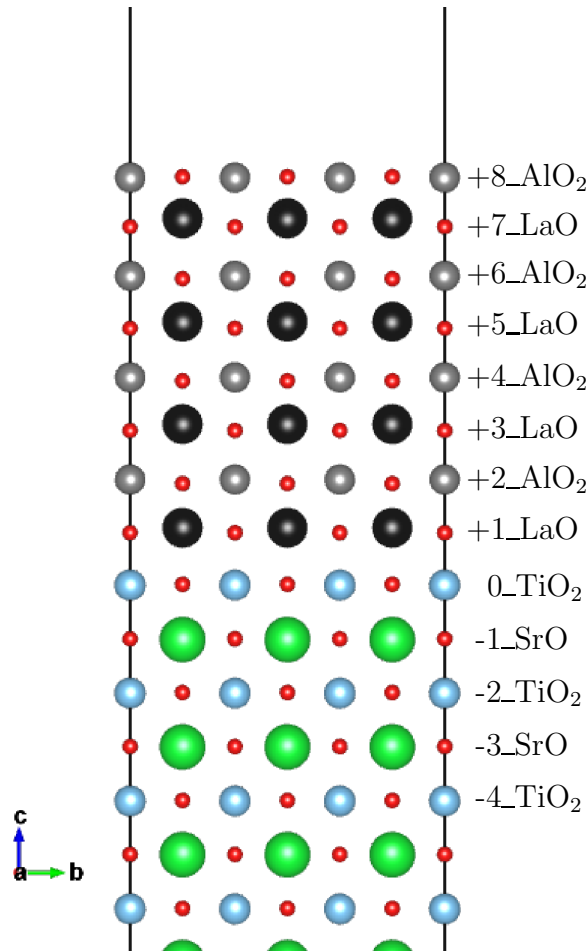


Figura 6.3: Esquema mostrando a nomenclatura usada para as camadas do *slab* usado para simular a heteroestrutura LAO/STO. O nome é uma combinação de um número (referente a posição da camada) com o tipo da camada. A camada TiO₂ da interface recebe o nome 0_TiO₂. As camadas subsequentes do STO recebem números negativos no nome, cuja sequência indica que as camadas são mais profundas (-1_SrO, -2_TiO₂, etc). As camadas do LAO recebem números positivos no modelo, de forma que a camada +1_LaO compõe a interface e as demais recebem números que aumentam conforme a camada se aproxima da superfície (+1_LaO, +2_AlO₂, +3_LaO, etc).

Da observação da Figura 6.4 (a), verifica-se que os primeiros níveis de condução, que são ocupados na heteroestrutura com 4 camadas de LAO são do tipo 3d, dos átomos de Ti do STO. Esses níveis aparecem como um pequeno pico na camada 0-TiO₂ e como uma pequena contribuição na camada -2-TiO₂ na Figura 6.4(a). Dentre os níveis de condução, são ocupados primeiramente os dos átomos de Ti mais próximos a interface e posteriormente os mais profundos. Na Figura 6.4(b), pode-se visualizar a localização dos níveis, que se distribuem pelos átomos de Ti da heteroestrutura. Conclui-se, que apesar do comportamento metálico, não se forma o gás de elétrons bidimensional, já que no *slab* simulado, o STO têm espessura da ordem de 35Å.

O campo elétrico gerado pelas camadas de LAO do material reportado na literatura [26, 76, 128] como um dos possíveis responsáveis pelo 2DEG pode, dessa forma, explicar o comportamento metálico das heteroestruturas, porém não o confinamento bidimensional. Assim, resolveu-se estudar o efeito incluir vacâncias de oxigênio nas simulações, com intuito de ver o efeito que as mesmas têm sobre a estrutura eletrônica da interface.

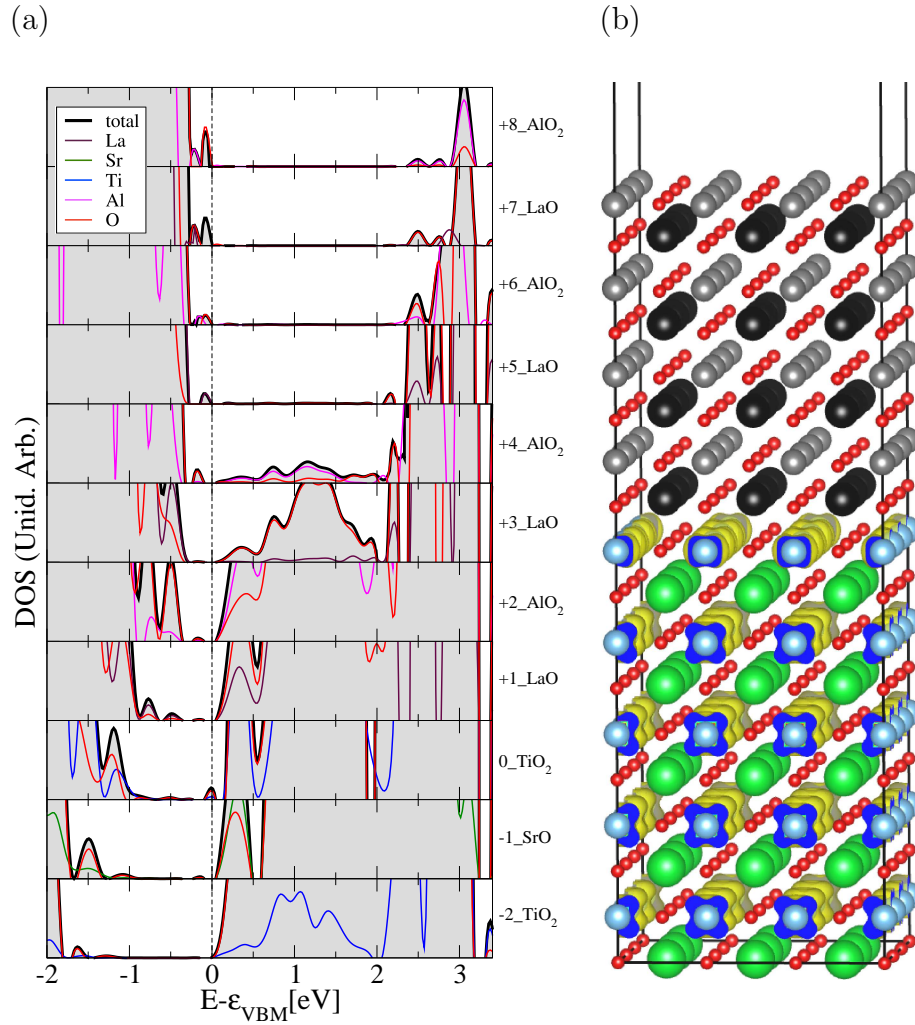


Figura 6.4: (a) DOS total por camadas do *slab* com 4 camadas de LAO sobre o STO sem vacâncias. A DOS foi transladada de forma que o nível de Fermi fique em zero. A interface ocorre entre as camadas 0_ TiO_2 e +1_ LaO . (b) Localização dos níveis ocupados imediatamente abaixo do nível de Fermi desse *slab*. Na figura, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al e as vermelhas de O.

6.2 Vacâncias de Oxigênio

Em uma segunda etapa, foram estudadas propriedades de vacâncias de oxigênio nos *slabs* que representam a interface. Isso porque uma série de estudos experimentais relatam a forte influência da pressão parcial de oxigênio, durante a deposição do LAO ou após a deposição, durante o *annealing*, nas propriedades eletrônicas e de transporte [12]. Basletic e colaboradores [64] atribuem a condução na interface assim como na região do *bulk*, aos processos de crescimento e *annealing*. Conforme eles, pode ocorrer uma densidade de portadores de 10^{21}cm^{-3} , confinada em uma região de poucos nanômetros em torno da interface ‘a temperatura ambiente em amostras que sofreram *annealing* [64].

Para Drera e colaboradores [129], que cresceram heteroestruturas com 3 e 5 camadas de LAO, o comportamento isolante e condutor da amostra está associado à densidade de íons Ti^{+3} e a pressão parcial de oxigênio durante o crescimento. Detectou-se que em uma atmosfera pobre em oxigênio (que é propensa à formação de vacâncias de oxigênio, e também a formação de íons Ti^{+3}) há uma condução tridimensional [64, 129, 130].

Para essa simulação, foram removidos dois átomos de oxigênio de cada *slab*, de forma que fosse mantida a simetria dos mesmos no eixo- z . A posição das vacâncias foi mudada podendo as mesmas estarem posicionadas na parte do substrato (STO), ou na parte na qual foi depositado o LAO. O parâmetro de comparação usado para determinar a estabilidade dessas vacâncias foi a energia de formação das mesmas sob um ambiente rico em oxigênio, que

é calculada de forma similar às energias de formação dessas vacâncias nos filmes finos de LAO e STO, usando a expressão:

$$\Delta H_f = \frac{1}{2} \left(E_{tot}^{def} - E_{tot} + 2\mu_O \right), \quad (6.1)$$

onde E_{tot}^{def} e E_{tot} são as energias totais dos *slabs* com e sem vacâncias e μ_{O_2} é o potencial químico da molécula de O_2 , cujo valor adotado foi a energia total dessa molécula, uma vez que o cálculo se refere a condições ricas em oxigênio.

Os resultados desses cálculos são apresentados na Figura 6.5. O comportamento geral do gráfico aponta para uma tendência de menor energia de formação de vacâncias de oxigênio na região da interface e da superfície do LAO. Para os *slabs* em que o LAO tem espessura entre uma e três células unitárias, as energias de formação da vacância de oxigênio são menores na região da interface, no primeiro plano (LaO) do LAO para duas e três camadas de LAO, e no último plano do STO (TiO_2), para uma camada de LAO. Para o *slab* com quatro camadas de LAO, no entanto, há um favorecimento energético para a vacância de oxigênio se posicionar na superfície do LAO. Zhang et. al. [44] afirmam que a vacância de oxigênio tende a se formar na superfície do LAO, em uma heteroestrutura cuja interface é do tipo-n. Nas simulações de Zhang [44], foram usados *slabs* em que o STO e o LAO tinham espessura de quatro células unitárias, e as vacâncias de oxigênio se localizavam nas várias camadas do LAO. Assim há uma concordância dos resultados obtidos pelos cálculos descritos nesta tese com os de Zhang [44], uma vez que

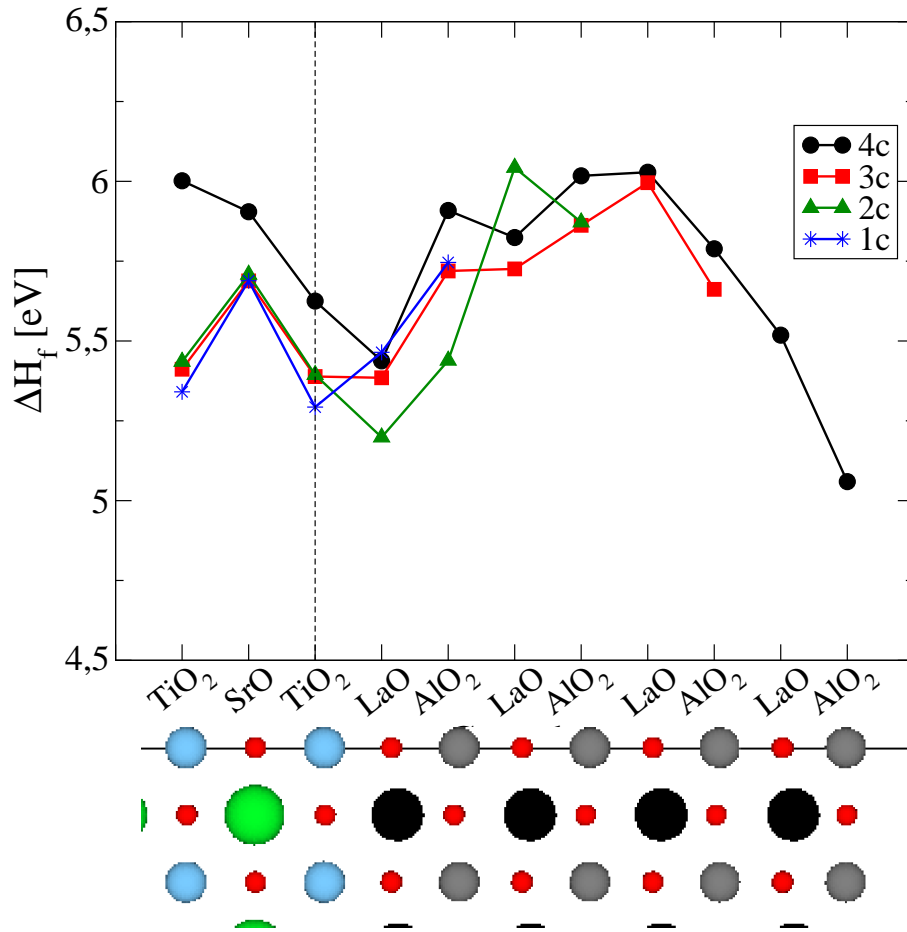


Figura 6.5: Energias de formação de vacâncias de oxigênio (em um ambiente rico em O_2). 1c, 2c, 3c e 4c referem-se à espessura do LAO sobre o STO (em número de células unitárias de LAO). No eixo horizontal, são representadas as posições nas quais foram colocadas as vacâncias em cada *slab*. Os *slabs* tem 3×3 células unitárias no plano-*xy*. Os átomos do STO e do LAO foram relaxados separadamente. Foi usado apenas 1 ponto *k* (ponto L). Cálculos com um *mesh* maior de pontos *k* ($3 \times 3 \times 1$) em algumas dessas estruturas resultaram em energias de formação similares. Na figura, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al e as vermelhas de O.

para o *slab* em que foram colocadas quatro camadas de LAO há uma menor energia de formação da vacância de oxigênio na superfície do LAO.

Essas energias calculadas e colocadas no gráfico da Figura 6.5 condizem às energias de formação de vacâncias de oxigênio sob um ambiente rico em oxigênio. Caso haja um ambiente pobre em oxigênio durante o crescimento, essas energias tendem a ser menores.

Para estimar a energia de formação de vacâncias de oxigênio sob condições pobres em O_2 , Zhang e colaboradores [44] se baseiam na diferença de potenciais químicos do oxigênio em condições ricas e pobres em oxigênio considerando apenas o diagrama de fases do LAO (Figura 5.3). Nesse caso, a diferença é bastante alta (cerca de 6 eV). Usando esse argumento, a energia de formação de vacâncias sob condições pobres em oxigênio é 6 eV menor do que em condições ricas. Assim, a formação de vacâncias descritas no gráfico da Figura 6.5 pode ser espontânea quando as mesmas são localizadas na interface e na superfície da heteroestrutura com 4 células de espessura de LAO [44].

No entanto, o argumento de Zhang [44] baseia-se em um diagrama de fases que não contém os elementos constituintes do STO. Enquanto a diferença entre os potenciais químicos do oxigênio em condições ricas e pobres em oxigênio no LAO é da ordem de 6 eV, para o STO é da ordem de 0,2 eV, o que não permite estimar qual é a diferença dos potenciais químicos do oxigênio sob condições ricas e pobres em oxigênio. E não havendo na literatura uma metodologia similar para tratar de heteroestruturas, pode-se apenas inferir que as energias de formação sob condições pobres em oxigênio serão menores

que as calculadas sob condições ricas.

Continuando a análise das vacâncias nas heteroestruturas LAO/STO, feitas as DOS totais conforme pode ser visto na Figura 6.6. Todas essas DOS foram alinhadas com a média dos potenciais eletrostáticos dos átomos centrais de Sr de cada supercélula. Verifica-se que para todos os *slabs* com vacâncias de oxigênio, o nível de Fermi se torna mais alto, e há a ocupação dos primeiros níveis de condução, ocorrendo um comportamento condutor. Os *slabs* sem vacância são isolantes, excetuando-se o que têm quatro células unitárias de LAO. Esse resultado aponta para o papel das vacâncias de oxigênio no comportamento condutor e na formação do 2DEG na interface LAO/STO.

Para Liu *et. al.* [69], em amostras fabricadas sob diferentes condições experimentais que não sofreram *annealing*, não são necessárias 4 camadas de LAO para que as mesmas apresentem um 2DEG na interface, o que indica que esse comportamento ocorre em função das vacâncias de oxigênio, corroborando com o resultado proposto na Figura 6.6. Nesta figura, foi mostrado que, independente da espessura do LAO, se ocorrerem vacâncias, a heteroestrutura mostra um comportamento metálico em função da ocupação dos primeiros níveis de condução, mostrando que para heteroestruturas com 3 camadas de LAO ou menos, as vacâncias são as responsáveis pelo comportamento metálico.

A vacância de oxigênio se comporta como um defeito doador positivo no sistema [44]. Isso porque o oxigênio no sistema tem carga -2 e a saída desse

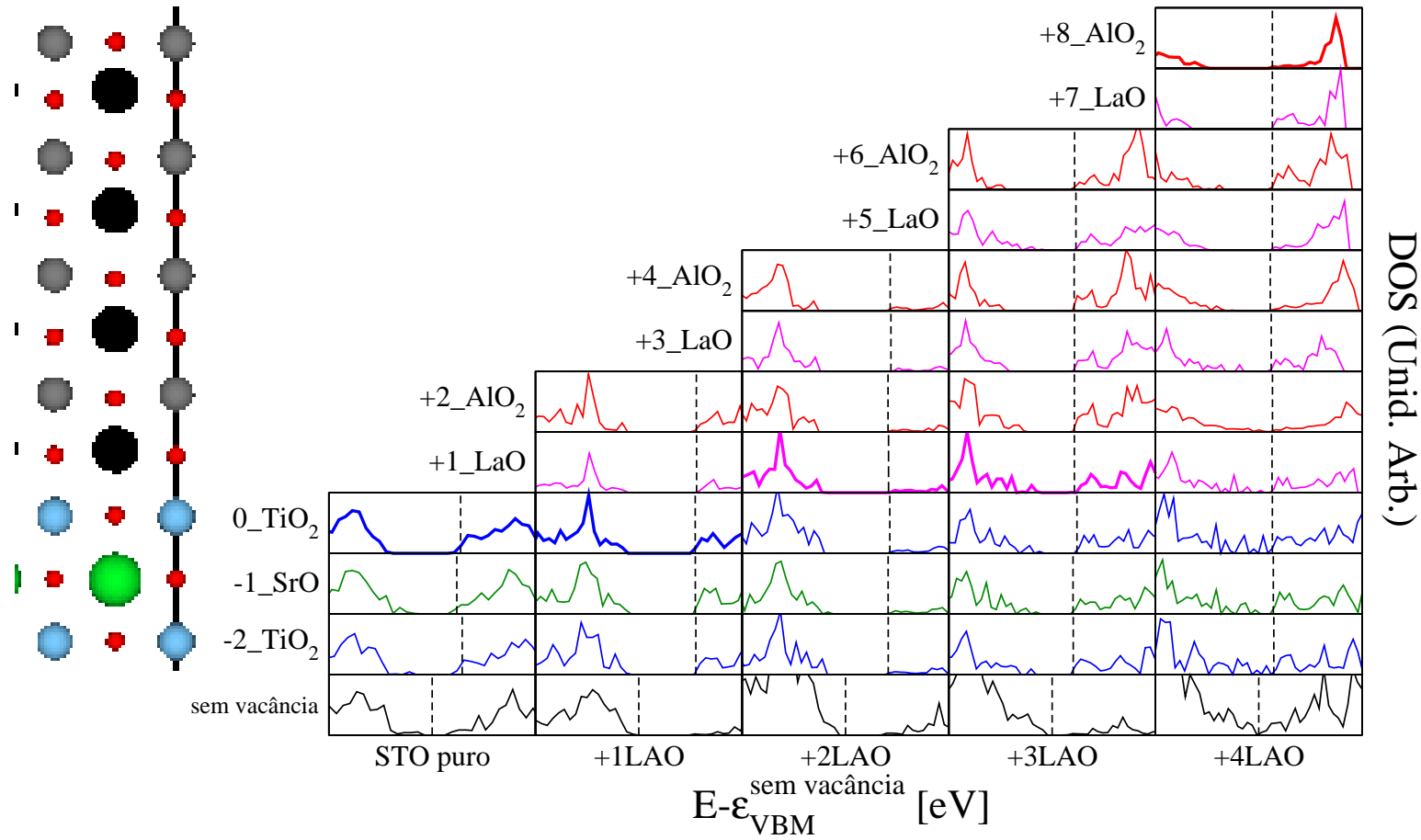


Figura 6.6: DOS totais dos *slabs* simulados. As colunas STO puro, +1LAO, +2LAO, +3LAO e +4LAO se referem aos *slabs* de STO, e com deposição de uma, duas, três e quatro camadas de LAO. Na primeira linha estão as DOS totais dos *slabs* sem vacâncias, e nas demais dos *slabs* com uma vacância de oxigênio na plano atômico indicado a esquerda. O alinhamento foi feito segundo a média dos potenciais eletrostáticos do átomo mais central (Sr). Em cada coluna é destacada a DOS na posição em que a vacância de oxigênio é mais estável. Além disso foi feita uma translação para colocar o VBM do *slab* sem vacância em zero. À esquerda, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al e as vermelhas de O.

átomo libera esses dois elétrons no sistema, que por sua vez passam a ocupar os primeiros níveis de condução (3d dos átomos de Ti). Além disso, no LAO dos *slabs* simulados, há uma alternância de camadas de cargas negativas e positivas o que cria um campo elétrico intrínseco ao LAO. Esse campo faz com que a vacância de oxigênio tenha um ganho de energia ao se aproximar da superfície. Isso faz com que a partir de 4 camadas de LAO a energia da formação da vacância seja menor na superfície do que na interface, conforme é mostrado na Figura 6.5, corroborando com resultados obtidos na literatura [44, 41, 131].

Para analisar as propriedades eletrônicas dos *slabs* com duas camadas de LAO com e sem vacância foi construída a Figura 6.7. Nas Figuras 6.7 (a) e (b) verifica-se que a introdução de vacâncias de oxigênio na camada TiO_2 da interface provoca a ocupação de níveis de condução, havendo uma maior contribuição das camadas mais próximas da interface (-1-SrO, 0- TiO_2 , +1-LaO e +2- AlO_2). Esses níveis estão dispersos no material, conforme pode ser visto na Figura 6.7(c). Nesse caso, têm-se um comportamento condutor por um gás de elétrons tridimensional, não se formando portanto, o 2DEG na interface.

A supercélula em que a espessura do LAO é quatro células unitárias tem comportamento metálico, mesmo sem vacâncias. No caso da interface sem vacâncias, o comportamento metálico se dá em função da ocupação dos primeiros níveis de condução, 3d dos átomos de Ti dispersos no STO. A introdução de vacâncias na superfície do LAO nesses *slabs* faz com que o

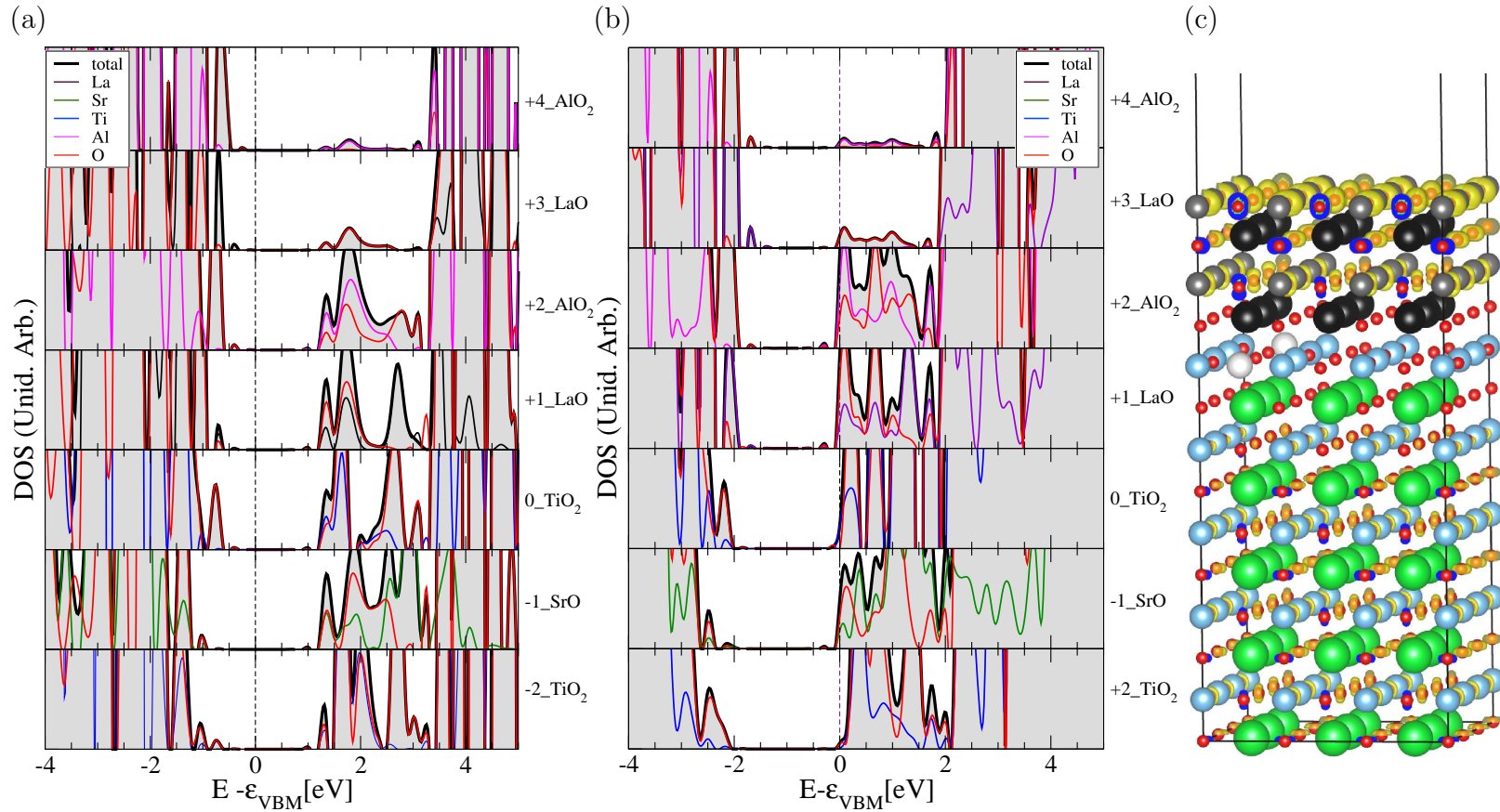


Figura 6.7: DOS total por camadas para *slabs* em que o LAO tem duas camadas: (a) sem vacâncias e (b) com vacância de oxigênio na interface (camada 0-TiO₂). Os níveis foram transladados para que VBM ficasse em zero. Nota-se um comportamento isolante em (a) e metálico em (b) pela ocupação de níveis de condução majoritariamente de níveis 3d dos átomos de Ti na região da interface. (c) Localização dos níveis de condução ocupados no *slab* com vacâncias de oxigênio. Na figura, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al, as vermelhas de O e as brancas representam vacâncias de oxigênio

comportamento metálico fique mais pronunciado pela ocupação de mais níveis de condução, conforme pode ser visto comparando as Figuras 6.8 (a) e (b). A presença da vacância faz com que se forme um gás de elétrons, e este fica localizado na região de vacância nos subníveis 3d dos átomos de Ti do STO. Apesar de haver uma localização maior desses elétrons na região de interface, esses níveis se encontram dispersos pelos átomos de Ti do STO, de forma que fica caracterizado um comportamento metálico por um gás de elétrons tridimensional.

Liu e colaboradores [69] atribuem às vacâncias de oxigênio o comportamento metálico de amostras que não sofreram *annealing*, e que independente do número de camadas de LAO, há comportamento metálico. As simulações aqui apresentadas corroboram em parte com os resultados de Liu e colaboradores [69] em função de que todas as estruturas com vacâncias de oxigênio simuladas resultaram em comportamento metálico. Porém, Liu [69] conclui afirmando que as vacâncias de oxigênio criam um 2DEG na interface, o que os resultados das simulações propostos nesta tese discordam, uma vez que o gás de elétrons aqui reportado não é bidimensional. Já os resultados apresentados por Basletic e colaboradores [64], indicam que para amostras com vacâncias de oxigênio ocorre condução na interface e no *bulk* de amostras que não sofreram *annealing*, sendo que apenas em amostras que sofrem *annealing* foi detectado o 2DEG. Há outras referências na literatura que relacionam baixa pressão de oxigênio no procedimento experimental a vacâncias de oxigênio na amostra e condução tridimensional [129, 130].

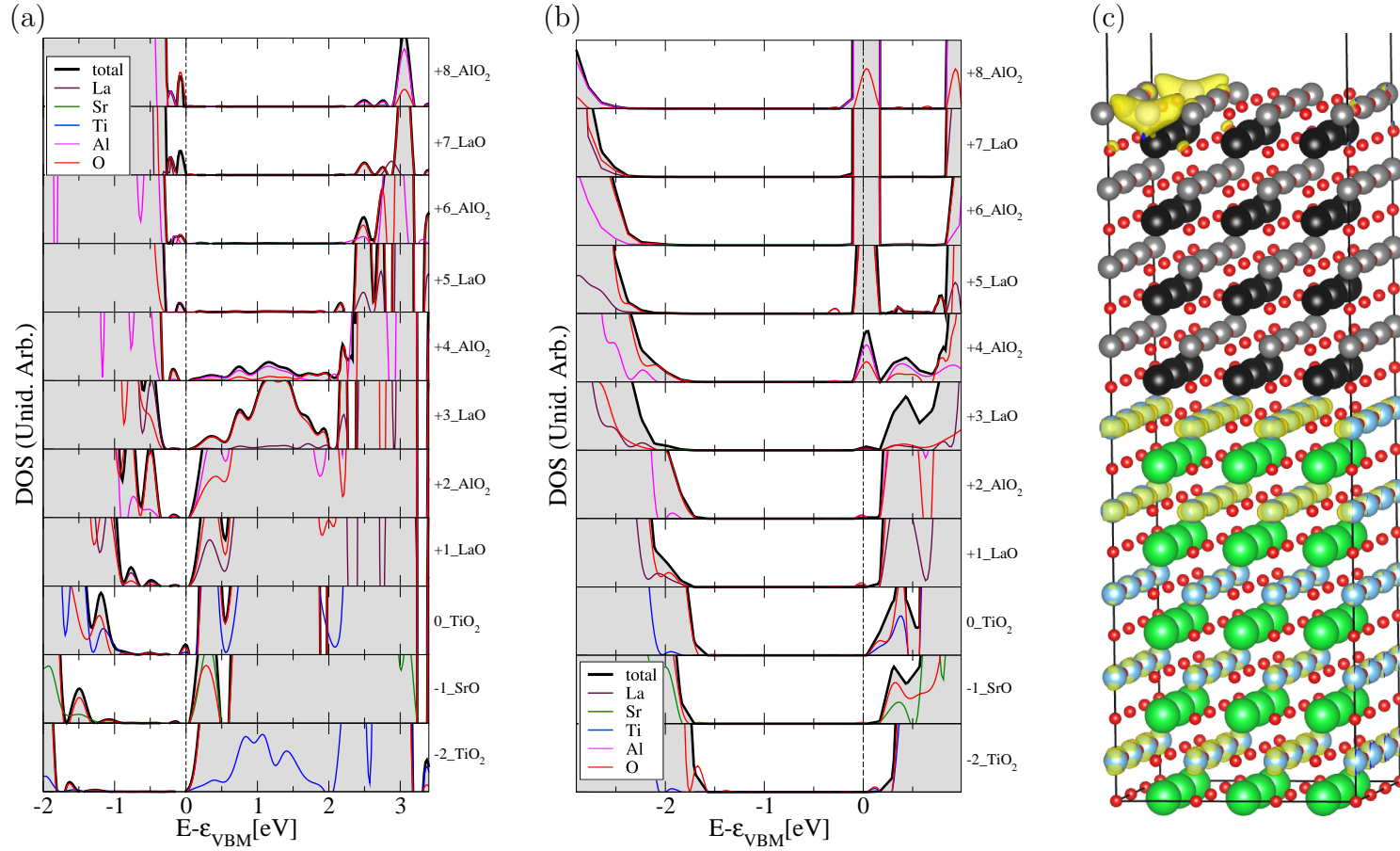


Figura 6.8: DOS total por camadas para *slabs* em que o LAO tem quatro camadas: (a) sem vacâncias e (b) com vacância de oxigênio na superfície (camada +8_AlO₂). Os *slabs* com 4 camadas de LAO têm comportamento metálico independente de que existam vacâncias, porém esse comportamento é mais pronunciado quando há vacâncias. (c) Localização dos níveis de condução ocupados no *slab* com vacâncias de oxigênio. Na figura, as esferas verdes são átomos de Sr, as azuis de Ti, as pretas de La, as cinzas de Al, as vermelhas de O e as brancas representam vacâncias de oxigênio.

Através das simulações realizadas, observou-se a existência de uma espessura crítica, de 4 células unitárias, a partir da qual a heteroestrutura não defeituosa passa a apresentar comportamento metálico, resultado esse que corrobora com várias referências na literatura. Entretanto, este não constitui um 2DEG, já que os níveis de condução ocupados, estão dispersos no filme de STO ao invés de estarem confinados na interface, não explicando portanto o 2DEG reportado pelos experimentos. Assim, são necessários outros ingredientes, tais como defeitos, para justificar o 2DEG. Foi feito um estudo de estabilidade relativa das vacâncias de oxigênio nessas heteroestruturas para verificar as posições nas quais as vacâncias tendem a se localizar. Esse estudo mostrou que as mesmas tendem a ocupar as camadas da interface quando a espessura do LAO sobre o STO é menor ou igual a três células unitárias. Quando a heteroestrutura tem quatro células unitárias de espessura, a vacância ocupa preferencialmente a superfície do LAO. Para todas as posições simuladas, o comportamento é metálico de forma que a vacância faz com que sejam ocupados os primeiros níveis de condução. Estudado o *slab* com duas camadas de LAO e uma vacância na interface, verificou-se que os níveis ocupados se distribuem nos átomos de Ti do STO. Para o *slab* com quatro camadas de LAO e vacância na superfície do LAO, nota-se uma distribuição de cargas localizada na vacância e nos átomos de Ti dispersos pelo STO, preferencialmente nos átomos de Ti mais próximos da interface. Em ambos os casos, as simulações feitas mostram que, apesar do comportamento metálico, não é formado um 2DEG na interface, já que os elétrons que vão para a banda de condução não ficam confinados no plano da interface, ou seja, se dispersam por toda a heteroestrutura.

Capítulo 7

Conclusões

Este trabalho relata resultados do estudo de primeiros princípios baseados em DFT feito em superfícies de SrTiO_3 (STO), LaAlO_3 (LAO) e na interface entre esses dois materiais. Foram estudadas as propriedades estruturais de eletrônicas de superfícies do STO e LAO, a estabilidade das vacâncias de La, Al e O nos filmes de LaAlO_3 e de Sr, Ti e O nos filmes de STO, assim como propriedades eletrônicas da interface tipo-n, na direção (001), formada entre LAO e STO sem defeitos e com vacâncias de oxigênio, incluindo um estudo de estabilidade de vacâncias de oxigênio quanto as posições que as mesmas ocupam na heteroestrutura que contém a interface, assim como as propriedades eletrônicas da interface com e sem vacâncias de oxigênio.

A superfície (001) do STO pode ter terminação SrO ou TiO_2 . Cálculos mostraram que, conforme sugere a literatura, essas superfícies têm ener-

gias de formação similares e podem coexistir em uma amostra experimental. Cálculos de estrutura eletrônica mostram que a superfície sem defeitos tem comportamento isolante, sendo que os níveis eletrônicos de superfície terminados em TiO_2 correspondem a níveis de valência enquanto os da superfície terminada em SrO são de condução. O estudo das energias de formação de vacâncias mostra que, independente das condições experimentais (que podem ser ricas ou pobres em oxigênio), as vacâncias de oxigênio são favorecidas em relação às demais, e que, de maneira geral, as vacâncias tendem a ter menor energia de formação quando localizadas na superfície desses materiais, devido a haver uma ligação quebrada a menos quando a vacância é formada e devido ao menor *strain* provocado pela formação da vacância. Para todas as configurações em que ocorre uma vacância (de O, Sr ou Ti), o STO apresentou comportamento metálico devido a ocupação de níveis de condução no caso de vacâncias de O, e devido a desocupação de níveis de valência devido a vacâncias de Sr e Ti. Como a superfície do STO é composta de domínios terminados em TiO_2 e domínios terminados em SrO em uma mesma amostra, é proposto que o gás de elétrons bidimensional (2DEG) reportado para essa superfície ocorre devido a formação de vacâncias de oxigênio nos domínios TiO_2 da superfície desse material, já que é nessa configuração que ocorre a menor energia de formação das vacâncias de oxigênio (menos de 2,92 eV).

A superfície (001) do LAO tem terminações AlO_2 ou LaO , e conforme simulações descritas nesse trabalho, as energias de formação dessas duas terminações nessa superfície é similar, apesar de experimentos relatarem que as duas não ocorrem simultaneamente numa mesma amostra. Estruturas de

bandas demonstraram um comportamento metálico, sendo que os níveis de superfície correspondentes a terminação AlO_2 são de valência enquanto os que correspondem a terminação LaO são de condução. O comportamento metálico se dá por desocupação de níveis de valência para a superfície AlO_2 e por ocupação de níveis de condução em superfícies LaO . Estudo de estabilidade das vacâncias nessa superfície mostra que, assim como ocorre no STO, filmes finos de LAO, de uma maneira geral, tendem a ter vacâncias na superfície. Para filmes finos terminados em AlO_2 , independente das condições experimentais as vacâncias de oxigênio são as mais favoráveis, podendo inclusive serem formadas espontaneamente. Para a superfície terminada em LaO , a vacância preferencial é a de La, sendo que vacâncias de oxigênio tem menor energia de formação que as de La apenas sobre um ambiente pobre em oxigênio. Vacâncias de La e Al, em ambas as terminações, fizeram com que houvesse a desocupação do topo da banda de valência. Vacâncias de oxigênio promovem a desocupação do topo da banda de valência para a terminação LaO e ocupação dos primeiros níveis de condução para a terminação AlO_2 . Foi observado que a superfície do LAO, tanto terminada com AlO_2 e vacâncias de oxigênio quanto terminada em LaO e com vacâncias de La apresentam um 2DEG na superfície em função dessas vacâncias.

A interface LAO/STO na direção (001) tipo-n, sem vacâncias foi simulada a partir de introdução de camadas de LAO sobre um filme de STO. Para a interface sem defeitos, cálculos de estrutura eletrônica mostram que quando o LAO tem espessura menor que quatro células unitárias, o comportamento é isolante e quando espessura é maior ou igual a quatro células unitárias o

comportamento é condutor. À medida que camadas de LAO são acrescentadas sobre o filme fino de STO, o *gap* de energia diminui, sendo 4 camadas de LAO a espessura crítica. Foi feita uma análise da estabilidade de vacâncias de oxigênio através das suas energias de formação, concluindo-se que quando a espessura do LAO é menor ou igual a três células unitárias, a tendência é que a vacância de oxigênio se localize na interface, enquanto para uma espessura maior, a tendência é que a vacância se localize na superfície do LAO. Cálculos de estrutura eletrônica mostram que no caso em que a espessura do LAO é duas células unitárias e a vacância se localiza na interface, o comportamento condutor se dá devido à ocupação dos níveis 3d dos átomos de Ti da interface. Quando a espessura é de quatro células unitárias, as vacâncias fazem com que sejam ocupados os níveis 3p dos átomos de Al da superfície do LAO, e há uma distribuição desses elétrons entre a região da vacância e na interface. Em ambos os casos, não se observa o 2DEG na interface LAO/STO, sendo que o que ocorre é uma condução tridimensional.

Apêndice A

Formalismo DFT

As estruturas cristalinas discutidas nesta tese são formadas por átomos que por sua vez têm núcleos e elétrons. Para tratar desse tipo de sistema, em geral é usada a teoria quântica. Essa teoria está alicerçada em um conjunto de postulados estabelecidos e testados através de fatos experimentais.

O principal resultado da teoria quântica, no que se refere a átomos, moléculas e sólidos são as equações de Schrödinger, dependente e independente do tempo. A equação de Schrödinger dependente do tempo é dada por:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(q,t)}{\partial t} = \hat{H}\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}, t\right)\Psi(q,t) \quad (\text{A.1})$$

onde $\Psi(q, t)$ é a função de onda que descreve o sistema físico, e \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, que depende das coordenadas generalizadas do sistema (q) e do tempo (t).

Em se tratando do estudo de sólidos (assim como em moléculas), o hamil-

toniano \hat{H} não depende do tempo. Nesse caso a equação (A.1) é separável, e fazendo $q = \mathbf{r}$ (as coordenadas generalizadas dependendo apenas das coordenadas espaciais). Escrevendo $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\varphi(t)$, a parte da função de onda que depende do tempo pode ser expressa por $\varphi(t) = \exp(-iEt/\hbar)$. Obtém-se:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{A.2})$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo.

A relação entre a equação de Schrödinger e as observáveis físicas (medidas experimentalmente) está na interpretação de Born. Essa interpretação associa a probabilidade de se encontrar a partícula descrita pela função de onda no elemento de volume $d\mathbf{r}$ é dada pela relação $P(\mathbf{r})d\mathbf{r} = |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$.

O contexto no qual se enquadram átomos, moléculas e sólidos é o dos estados ligados, em que o sistema tem uma energia de formação negativa e suas partículas não têm liberdade de se movimentarem infinitamente. Nesse contexto,

$$\int_V P(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int_V |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (\text{A.3})$$

Para uma partícula em movimento, sob a ação de um potencial externo ($V(\mathbf{r})$), o hamiltoniano (\hat{H}) da equação Schrödinger independente do tempo (A.2) pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4})$$

onde \hat{T} e \hat{V} são os operadores de energia cinética e potencial e m é a massa

da partícula .

Caso hajam duas partículas, é necessária a inclusão do termo de interação entre as mesmas, e o hamiltoniano da equação (A.2) fica:

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2 + \hat{U}_{12} \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_1}\nabla_1 - \frac{1}{2m_2}\nabla_2 + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \quad (\text{A.6})$$

onde os índices 1 e 2 se referem as partículas, \hat{T} e \hat{V} são os operadores de energia cinética e potencial e \hat{U}_{12} é o operador de interação eletrostática entre as duas partículas.

Em se tratando de sólidos, essas partículas a serem descritas pela equação de Schrödinger são os elétrons e os núcleos atômicos. Para um sistema com M núcleos atômicos e N elétrons, pode-se escrever:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (\text{A.7})$$

onde \hat{T}_N e \hat{T}_e são os operadores de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, \hat{V}_{Ne} é o operador de atração elétron-núcleo, \hat{V}_e é a energia potencial repulsiva elétron-elétron e \hat{V}_N é a energia potencial repulsiva núcleo-núcleo. Esses

operadores podem ser expressos por¹:

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (\text{A.9})$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_\mu - R_A|} \quad (\text{A.10})$$

$$\hat{V}_e = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{Z_A}{|r_\mu - r_\nu|} \quad (\text{A.11})$$

$$\hat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (\text{A.12})$$

onde os índices maiúsculos (A, B, ...) se referem aos núcleos atômicos, e os índices gregos minúsculos (μ, ν, \dots) se referem aos elétrons.

A solução analítica da equação de Schrödinger para um sistema experimental é impossível, uma vez há algo em torno de 10^{23} partículas, o que cria uma infinidade de termos de interação entre essas partículas. A primeira aproximação aplicada com sucesso, em uma série de sistemas, é a aproximação de Born-Oppenheimer, discutida a seguir.

A.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Os núcleos e elétrons em um átomo, apesar de terem cargas similares tem massas muito diferentes. Essa diferença de massas faz com que o movimento deles seja diferente. Em primeiro lugar, elétrons são muito mais rápidos do

¹Aqui é usado o sistema de unidades atômicas, onde $e = \hbar = m_e = 1$.

que núcleos. Além disso o movimento dos núcleos pode interferir significativamente no movimento dos elétrons, sendo que o contrário não acontece, ou seja, o movimento dos elétrons pouco altera a trajetória dos núcleos. Assim a separação de Born-Oppenheimer assume que dada a razão entre as massas do elétrons e do núcleo ser muito pequena, os núcleos não acompanham o movimento dos elétrons, e por isso são considerados fixos. Nessa aproximação, portanto, o termo decorrente da aplicação do operador \hat{T}_N na função de onda (termo de energia cinética dos núcleos) pode ser desprezado, de forma que a equação (A.7) pode ser rescrita como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (\text{A.13})$$

que pode ser separado nas partes eletrônica e nuclear, sendo a parte eletrônica dada por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e. \quad (\text{A.14})$$

Como o hamiltoniano eletrônico e \mathbf{R} comutam ($[\hat{H}_e, \mathbf{R}] = 0$), pode-se determinar os autovalores de \hat{H}_e para cara \mathbf{R} , de forma que:

$$\hat{H}_{ele}\chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{A.15})$$

onde $\chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda de cada estado eletrônico. A energia total ($E(\mathbf{R})$) pode ser determinada como a soma dos autovalores da equação (A.15)

com a energia potencial dos núcleos (\hat{V}_n):

$$E_m(\mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (\text{A.16})$$

Verifica-se em (A.15), que a função de onda eletrônica depende de \mathbf{R} (assim como a função de onda dos núcleos). Pode-se inferir portanto, que a função de onda total depende de \mathbf{R} , podendo ser expandida como:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{A.17})$$

onde o coeficiente $\phi_m(\mathbf{R})$ depende de \mathbf{R} .

Aplicando este resultado na equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left(-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \hat{H}_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \right) \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{A.18})$$

De (A.15) e (A.16) em (A.18):

$$\sum_m \left[-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + (E_m(\mathbf{R}) - E) \right] \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (\text{A.19})$$

O somatório da expressão acima é:

$$-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \left[(\nabla_A^2 \phi_m(\mathbf{R})) \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + 2(\nabla_A \phi_m(\mathbf{R}))(\nabla_A \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})) + \phi_m(\mathbf{R})(\nabla_A^2 \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})) \right]. \quad (\text{A.20})$$

Aplicando $\chi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ em ambos os membros de (A.19), e integrando em todas as coordenadas eletrônicas, tem-se:

$$-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m(\mathbf{R}) + (E_m(\mathbf{R}) - E) = \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \left[\int \chi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d^3 \mathbf{r} + \int \chi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A^2 \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d^3 \mathbf{r} \right] \phi_m(\mathbf{R}). \quad (\text{A.21})$$

Definindo

$$\mathbf{C}_{nm} = \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \left(X_{nm}^{(A)} + Y_{nm}^{(A)} \right), \quad (\text{A.22})$$

$$X_{nm}^{(A)} = \int \chi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d^3 \mathbf{r}, \quad (\text{A.23})$$

$$Y_{nm}^{(A)} = \int \chi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A^2 \chi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d^3 \mathbf{r}, \quad (\text{A.24})$$

a equação (A.21) é reescrita como:

$$\left(-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m \mathbf{C}_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}) \quad (\text{A.25})$$

Essa equação ainda pode ser rescrita como:

$$\left(- \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) + \mathbf{C}_{nn}(\mathbf{R}, \nabla) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E\phi_n(\mathbf{R}) + \sum_{m \neq n} \mathbf{C}_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}) \quad (\text{A.26})$$

Considerando todos os coeficientes \mathbf{C}_{nm} desprezíveis em (A.25), pode ser obtida a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos:

$$\hat{H}_N \phi_n(\mathbf{R}) = E\phi_n(\mathbf{R}), \quad (\text{A.27})$$

$$\hat{H}_N = - \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}), \quad (\text{A.28})$$

onde \hat{H}_N é o hamiltoniano nuclear, cujo primeiro termo é a energia cinética dos núcleos e $E_n(\mathbf{R})$ é um potencial efetivo obtido a partir da solução eletrônica, nas equações (A.15) e (A.16).

Os termos $X_{nm}^{(A)}$ e $Y_{nm}^{(A)}$ para os quais $m = n$ são ditos termos adiabáticos, enquanto para $m \neq n$ são ditos termos não adiabáticos. Da equação (A.26), pode-se escrever que os núcleos sofrem a influência de um potencial efetivo cuja forma é:

$$V_{ef}(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) + \mathbf{C}_{nn}(\mathbf{R}, \nabla) \quad (\text{A.29})$$

ou seja, os núcleos estão submetidos a um potencial efetivo, que depende dos autovalores da solução eletrônica, já que conforme a equação (A.16), E_m depende de ϵ_m , e a uma série de termos de acoplamento descritos por C_{nn} .

A aproximação de Born-Oppenheimer considera apenas os termos adiabáticos ($X_{nm}^{(A)}$ e $Y_{nm}^{(A)}$ com $m = n$), e uma função de onda como o produto entre uma função de onda nuclear e uma função de onda eletrônica. Na prática a potencial efetivo (A.29) é trocado por:

$$V_{ef} = E_n(\mathbf{R}), \quad (\text{A.30})$$

e a função de estado descrita em (A.17) por:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_n(\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (\text{A.31})$$

Essa aproximação, faz com que a equação de Schrödinger independente do tempo seja separada em uma equação eletrônica (A.15) e uma equação de movimento nuclear (A.27), sendo que esse movimento nuclear é dado em um potencial efetivo que é a energia eletrônica $E_m(\mathbf{R})$, dada em (A.16):

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_N \right] \chi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_\mu(\mathbf{R}) \chi_\mu(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (\text{A.32})$$

$$[T_N + E_\mu(\mathbf{R})] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = E_{\mu\nu} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}). \quad (\text{A.33})$$

A validade da aproximação de Born-Oppenheimer está relacionada aos termos de acoplamento C_{mn} , descritos nas equações (A.22), de forma que essa funciona bem desde que os acoplamentos entre diferentes estados eletrônicos seja desprezível. No contexto do estudo teórico dos sólidos, em que se enquadra o trabalho dessa tese, a imensa maioria dos trabalhos usa a aproximação de Born-Oppenheimer, reportando resultados coerentes aos descritos

nos experimentos.

Mesmo reduzindo significativamente a complexidade da equação de Schrödinger resolvendo apenas a parte eletrônica da mesma, a solução continua praticamente impossível. Isso porque, para um sistema com N elétrons, gera-se uma equação de Schrödinger com $3N$ incógnitas, e em um sistema real há algo da ordem de 10^{23} elétrons. Como tentativas a contornar esse problema, podem ser citados o cálculo perturbativo [79], as funções de Green [80] e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [52, 53], na qual foram baseados os cálculos desta tese e que é descrita na seção seguinte.

A.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A Teoria do Funcional da Densidade, baseia-se na densidade eletrônica para descrever as propriedades do sistema. De maneira simplista, pode-se dizer que ao usar a DFT “troca-se” a função de onda eletrônica, baseada em $3N$ incógnitas (coordenadas dos N elétrons), pela densidade eletrônica que depende de três incógnitas², expressa por:

$$\rho(r) = \int \Psi^*(r) \Psi(r) dr. \quad (\text{A.34})$$

Essa metodologia tem sido usada, com muito sucesso, em uma série de cálculos de propriedades de materiais, inclusive no cálculo de propriedades eletrô-

²As coordenadas espaciais (x, y, z) , e dependendo da aplicação, o *spin*.

nicas e estruturais de semicondutores, contexto no qual se inclui este trabalho. A seguir são discutidos os alicerces da DFT e algumas de suas aplicações.

A.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O modelo de Thomas-Fermi [132, 133] foi o primeiro a propor o uso da densidade eletrônica como variável básica. A dependência existente entre o potencial externo e a densidade é evidente, porém não havia a certeza de que essa correspondência era unívoca, ou seja, não era assegurado que o potencial externo era único para uma determinada densidade. Apenas em 1964, Hohenberg e Kohn [53] resolveram esse impasse, através da proposição de dois teoremas:

Teorema 1: O potencial externo $v(\mathbf{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

A prova desse teorema se dá por redução ao absurdo. Considere que o estado fundamental do sistema é não-degenerado³, e que existem dois potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$ que levam a mesma densidade eletrônica $\rho(r)$. Tem-se que:

$$\hat{V} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad (\text{A.35})$$

$$\hat{V}' = \int v'(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.36})$$

Estão determinadas, dessa forma, os operadores hamiltonianos $\hat{H} = \hat{H}_0 +$

³O resultado pode ser estendido para sistemas com degenerescência.

\hat{V} e $\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{V}'$, as auto-energias ficam⁴:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi \rangle; \quad (\text{A.37})$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}_0 + \hat{V}' | \Psi' \rangle. \quad (\text{A.38})$$

Do princípio variacional, para o estado fundamental Ψ , tem-se:

$$E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}_0 + \hat{V} + (\hat{V}' - \hat{V}) | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle, \quad (\text{A.39})$$

e de (A.38):

$$E < E' + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle. \quad (\text{A.40})$$

De (A.35) e (A.36) em (A.40):

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.41})$$

Analogamente:

$$E' < E + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.42})$$

Da soma das equações (A.41) e (A.42):

$$E + E' < E' + E, \quad (\text{A.43})$$

o que é um absurdo, de forma que fica provado que $v(\mathbf{r})$ é um funcional

⁴Note que $\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{U}$ não depende de $\rho(r)$.

único da densidade e que portanto, partindo da densidade $\rho(\mathbf{r})$ determina-se somente um potencial $v(\mathbf{r})$ (a menos de uma constante aditiva).

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0 = E[\rho_0]$ é a mínima para a densidade $\rho_0(\mathbf{r})$ exata, ou seja, dada uma densidade eletrônica qualquer $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$, têm-se necessariamente que $E[\rho_0] \leq E[\rho]$.

Para provar esse teorema, considere a energia escrita como:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle; \\ E[\rho] &= F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

onde $F[\rho]$ é dito Funcional Universal, válido para qualquer sistema com N elétrons, e o termo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ depende do sistema em questão. Analogamente:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.45})$$

onde Ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. Aplicando o princípio variacional:

$$\begin{aligned} E[\Psi_0] &< E[\Psi] \\ \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi_0 \rangle &< \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \\ F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle &< F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \\ E[\rho_0] &< E[\rho], \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

o que prova o teorema.

Os teoremas propostos por Hohenberg e Kohn asseguram a possibilidade de se determinarem as propriedades de um sistema a partir da densidade eletrônica, porém não ensinam como fazê-lo. Em 1965, Kohn e Sham publicam um artigo [53] em que, através de um conjunto de equações denominadas equações de Kohn-Sham, oferecem um método para usar a DFT em uma aplicação prática.

A.2.2 As equações de Kohn-Sham

A idéia das equações de Kohn-Sham é resolver um problema de elétrons interagentes, usando para isso um sistema não-interagente com o mesmo número de elétrons e um potencial externo convenientemente escolhido, de forma a reproduzir a energia do sistema interagente. Para determinar as equações de Kohn-Sham, serão feitos alguns rearranjos nos funcionais de energia.

A energia cinética de um sistema interagente (\hat{T}), pode ser separada em um termo não-interagente (\hat{T}_s) e um termo de correlação (\hat{T}_c)⁵. Dentre esses, apenas o termo cinético não-interagente (\hat{T}_s) tem uma forma exata conhecida:

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho]; \quad (\text{A.47})$$

$$T_s[\rho] = - \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{A.48})$$

A energia de interação eletrônica do sistema (\hat{U}) pode ser separada em um termo coulombiano, ou de Hartree (\hat{U}_H) e um termo que contém a energia de

⁵Os índices s e c significam *single-particle* e *correlation*.

troca e parte da correlação (\hat{U}_{xc}), dos quais apenas o potencial de Hartree é conhecido:

$$U[\rho] = U_H[\rho] + U_{xc}[\rho]; \quad (\text{A.49})$$

$$U_H[\rho] = \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{A.50})$$

A descrição dos termos desconhecidos \hat{T}_c e \hat{U}_{xc} , necessita de aproximações, as quais serão discutidas posteriormente. A soma $\hat{T}_c + \hat{U}_{xc} = E_{xc}$, é denominada *Energia de Troca e Correlação*⁶. A energia total $E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho]$ pode ser reescrita, pela substituição de (A.47), (A.48), (A.49) e (A.50):

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{A.51})$$

Conforme o princípio variacional, a energia do estado fundamental do sistema descrita em (A.51) deve ser obtida pela minimização de $E[\rho]$. Uma das condições a ser obedecida nessa minimização, é que o número de partículas (N) deve permanecer fixo, de forma que integrando a densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$) em todo o material deve se encontrar o número de partículas, ou seja, $\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$. Usando a técnica dos Multiplicadores de Lagrange:

$$\delta \left(E[\rho] - \varepsilon \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right] \right) = 0. \quad (\text{A.52})$$

⁶Do inglês *x* de *exchange* e *c* de *correlation*.

Derivando (A.51):

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\delta}{\delta \rho[r]} E[\rho] \right|_{\rho[r]=\rho} &= \left. \frac{\delta}{\delta \rho[r]} T_s[\rho] \right|_{\rho[r]=\rho} + \left. \frac{\delta}{\delta \rho[r]} \int \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right|_{\rho[r]=\rho} \\
 &\quad + \left. \frac{\delta}{\delta \rho[r]} \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right|_{\rho[r]=\rho} + \left. \frac{\delta}{\delta \rho[r]} E_{xc}[\rho] \right|_{\rho[r]=\rho} \\
 &= \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.53})
 \end{aligned}$$

onde $v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho[r]} E_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca e correlação. De (A.52), tem-se:

$$\int \delta \rho[r] \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) - \varepsilon \right\} d^3 \mathbf{r} = 0. \quad (\text{A.54})$$

Adotando:

$$v^{KS} = \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.55})$$

lembrando que (A.48):

$$T_s[\rho] = - \sum_{i=1}^N \int d^3 \mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.56})$$

e considerando a densidade de carga auxiliar:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.57})$$

a solução da equação (A.52) corresponde a uma equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.58})$$

onde o hamiltoniano de Kohn-Sham é dado por:

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho], \quad (\text{A.59})$$

e o potencial efetivo de Kohn-Sham $v^{KS}[\rho]$ é dado por:

$$v^{KS} = \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.60})$$

Nesse caso, note que o potencial de Kohn-Sham v^{KS} depende da densidade ρ , assim como o contrário, o que faz com que o cálculo seja autoconsistente, ou seja, um processo numérico em que parte-se de um *guess* (ou “chute”) ρ_0 para a densidade eletrônica, obtém-se o potencial de Kohn-Sham, resolve-se a equação (A.58). A resolução da equação (A.58) gera uma nova densidade ρ_1 . Se ρ_0 e ρ_1 são suficientemente próximas (atendem a um critério de convergência), passa-se ao cálculo das propriedades do sistema, e caso contrário, usa-se ρ_1 como *input* para uma nova etapa do cálculo autoconsistente. O cálculo é feito em n passos, de forma que, após o $(n+1)$ -ésimo passo obtém-se uma densidade eletrônica ρ_{n+1} tal que $|\rho_{n+1} - \rho_n|$ é menor que uma dada tolerância.

No entanto, nesse cálculo ainda há um termo desconhecido, que é o potencial de troca e correlação v_{xc} , para o qual existem várias aproximações, as quais serão discutidas na próxima seção.

A.3 Aproximações para o potencial de troca e correlação

A.3.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A Aproximação da Densidade Local ou LDA⁷, foi a primeira das aproximações propostas para o termo de troca e correlação, no mesmo artigo em que Kohn e Sham descrevem suas equações [53]. Apesar de ser a primeira aproximação proposta, tem sido bastante utilizada até hoje, visto que é eficiente em uma quantidade relativamente grande de sistemas.

A idéia dessa aproximação é tratar o sistema eletrônico como um gás homogêneo de elétrons. Assim, a energia de troca e correlação para um sistema de gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} é assumida como sendo a energia de troca e correlação de um gás de elétrons de mesma densidade:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (\text{A.61})$$

onde ϵ_{xc}^h é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho = \rho(\mathbf{r})$. A aproximação da densidade local tem sido bastante utilizada em função de gerar bons resultados nos cálculos de propriedades estruturais (como o parâmetro de rede) e eletrônicas (como o cálculo de estrutura de bandas) para sólidos. No entanto, a LDA superestima as energias de ligação entre os átomos, o que faz com que as distâncias de ligação sejam subestimadas. Além disso, nos cálculos de estrutura de bandas

⁷Do inglês, *Local Density Approximation*.

o *gap* é subestimado (em relação aos resultados experimentais). Porém, a dispersão dos níveis de valência e condução são coerentes com resultados experimentais.

A.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Apesar de a LDA oferecer bons resultados estruturais e eletrônicos em uma quantidade razoável de sistemas, devido a simplicidade do modelo, há falhas na descrição de sistemas não-homogêneos, tais como moléculas e alguns semicondutores. Para descrever corretamente esses sistemas, seria desejável a inclusão de informações a respeito da variação da densidade eletrônica ao longo do sistema. Essa informação foi incluída na aproximação do gradiente generalizado, ou GGA⁸, no qual a energia depende da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e do gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. A forma do funcional GGA, é:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3(\mathbf{r}) E(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (\text{A.62})$$

Há uma série de funcionais GGA, que diferem na função $E(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ escolhida. Podem ser citados o PW91[81], o PBE [82] e o BLYP [83, 84].

⁸Do inglês, *Generalized Gradient Approximation*.

A.3.3 Funcionais Híbridos

Os funcionais híbridos são semi-empíricos, e combinam o método Hartree-Fock aos funcionais DFT. Em geral, aproveita-se a não localidade dos funcionais DFT e inclui-se o termo exato de troca do método Hartree-Fock[134].

As formulações mais conhecidas, partem da proposta de Becke [135], conhecida como B3PW91, cuja base é a conexão adiabática, de forma que o funcional de troca e correlação fica:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91}, \quad (\text{A.63})$$

onde E_{xc}^{LSDA} , ΔE_x^{B88} e ΔE_c^{PW91} são as energias de troca e correlação da LSDA, energia de troca proposta por Becke (1988) e energia de correlação, proposta por Perdew e Wang (1991) [134]. O que foi feito posteriormente é estabelecer a combinação dos parâmetros a_0 , a_x e a_c de forma a reproduzir a propriedade em estudo [136, 137, 138].

Uma outra formulação, bastante utilizada em estado sólido, é a proposta por Perdew *et. al.*, o PBE0 [85, 86], que tem como forma:

$$E_{xc}^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (\text{A.64})$$

onde E_x^{HF} é a energia de troca exata do método Hartree-Fock, E_x^{PBE} e E_c^{PBE} são as energias de troca e de correlação calculadas usando o funcional PBE ⁹, e o parâmetro ajustável de *mixing*. Posteriormente, Heyd e colaboradores [87]

⁹Que é um funcional GGA.

desenvolveram o método ω PBE. A idéia era diminuir o custo computacional do cálculo da energia de troca exata Hartree-Fock, usual quando se usa o PBE0. Para isso, apenas as energias de curto alcance são calculadas pelo método HF, sendo que as de longo alcance são calculadas apenas usando PBE. A energia de troca no funcional PBE0, é dada por:

$$E_x^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE}, \quad (\text{A.65})$$

e separando os termos dessa energia em componentes de curto e longo alcance, tem-se:

$$\begin{aligned} E_x^{PBE0} = & aE_x^{HF-SR}(\omega) + aE_x^{HF-LR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE-SR}(\omega) + \\ & + E_x^{PBE-LR}(\omega) - aE_x^{PBE-SR}(\omega), \end{aligned} \quad (\text{A.66})$$

onde ω é um parâmetro ajustável que governa a extensão das interações de curto alcance. Testes numéricos com valores realistas de ω (com $\omega = 1, 5$), indicam que a contrinuição das interações de longo alcance na energia de troca calculadas usando HF ou PBE são praticamente iguais, e tendem a se cancelar, de forma que a energia de troca e correlação pode ser reescrita por:

$$E_{xc}^{\omega PBEh} = aE_x^{HF-SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE-SR}(\omega) + E_x^{PBE-LR}(\omega) + E_c^{PBE}. \quad (\text{A.67})$$

Para $\omega = 0$, o funcional é equivalente ao PBE0, e para $\omega \rightarrow \infty$ vai assintoticamente ao PBE.

Apêndice B

Paper publicado no *Journal of
Applied Physics*



Oxygen vacancies at the surface of SrTiO₃ thin films

Alexandre R. Silva^{1,2,a)} and Gustavo M. Dalpian^{2,b)}

¹*Colegiado de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Vale do São Francisco, 48902-300 Juazeiro, BA, Brazil*

²*Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09210-580 Santo André, SP, Brazil*

(Received 20 December 2013; accepted 24 December 2013; published online 16 January 2014)

The two-dimensional electron gas (2DEG) observed at the surface of oxide thin films and at the interface between two oxides has been widely discussed, but the mechanism responsible for this behavior is still not well understood. In this work, we study the properties of the SrTiO₃ (001) surface and show that defects are necessary in order to explain this 2DEG. We study the properties of oxygen vacancies at the TiO₂ and SrO terminated surface, and conclude they can explain the metallic behavior experimentally observed. There is a strong tendency for these vacancies to be localized at the surface, where the formation energy is less than 2.92 eV. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4861730>]

I. INTRODUCTION

The interface structure between insulating perovskite-type oxides is being the subject of intense discussion. Although these materials are insulators, a two-dimensional electron gas (2DEG) has been reported at the interface between them. This is the case, for instance, of the interface between SrTiO₃ (STO) and LaAlO₃ (LAO) in the (001) direction.¹ These two materials are wide gap oxides, but their interface can present conducting,^{1,2} superconducting,³ and even magnetic properties.⁴ Although the interface between STO and LAO is the most studied, a 2DEG has also been observed in other interfaces such as LaGaO₃/SrTiO₃ (Ref. 5) and KNbO₃/ATiO₃ (001), where A = Sr, Pb, and Ba.⁶

Although intense research has been dedicated to these materials, the mechanism responsible for this behavior is not completely understood yet. Some possibilities have been proposed to explain this unusual characteristic: (i) the polar discontinuity,^{7,8} (ii) oxygen vacancies produced in the experiment,^{9,10} and (iii) cations intermixing.¹¹ The polar discontinuity results from the fact that LAO consists of alternated negatively and positively charged atomic layers, (LaO)⁺ and (AlO₂)⁻, and STO is composed of neutral alternated layers, (SrO)⁰ and (TiO₂)⁰. Experiments show that there are oxygen vacancies nearby this interface.⁹⁻¹¹ Also, the LAO/STO interfaces are not abrupt, and there is intermixing of cations (Sr-La and Ti-Al).¹ These defects create levels within the gap that could explain the 2DEG. These mechanisms are confirmed by experimental techniques,¹² but the unusual effects observed at the surface cannot be completely explained through them.

More interesting fact that recent studies show is that the STO(001) surface also might present metallic¹³ and magnetic behaviours.^{4,14} Hence, an interface with other oxide is not necessary to obtain a 2DEG. For this specific case, a break in the symmetry, spin orbit splittings, tetragonal and orthogonal distortions can be used to explain the existence of the 2DEG. Santander-Syro *et al.*^{13,15} also argue that

vacancies are necessary in order for the 2DEG to be observed in this case.

The more stable surface of STO is the (001) surface, and it can present two types of termination: SrO and TiO₂. According to previous theoretical¹⁶⁻¹⁸ and experimental¹⁹ works, these surfaces have similar energies, which lead the experimental surface to have both types of terminations coexisting. Experimental studies show that these terminations are disposed in smooth terraces consisting of alternating TiO₂ and SrO domains.²⁰

As the interface between two insulators is not necessary for 2DEG to be observed, in this manuscript we investigate the electronic properties of the SrTiO₃(001) surface and of oxygen vacancies (V_O) in this specific surface. We have observed that the non defective (001) surface of STO, in both TiO₂ and SrO terminations, does not present metallic properties. A metallic behavior is only observed when vacancies are present at this surface. We have also observed that the formation energy of the vacancies is smaller at the surface, indicating that the population of these defects should be larger at the outermost layers of the STO films. Previous calculations from Shen *et al.*¹⁵ report the properties of vacancies at the STO surface, but no comparison to bulk and subsurface layers was made.

II. METHODS

In order to simulate these materials, we have performed *ab initio* calculations based on the density functional theory (DFT)^{21,22} and by using the Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP).²³ The simulations were performed using both GGA-PBE²⁴ and hybrid functionals,²⁵ periodic boundary conditions, plane waves and the Projector Augmented Waves (PAW) method.²⁶ Using these settings we obtain, for bulk STO, a lattice constant of 3.92 Å for both functionals, and an energy band gap of 1.72 eV with the Generalized Gradient Approximation of Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE) approximation and of 3.25 eV with hybrid exchange correlation functional. For the hybrid, we have used 25% of Hartree-Fock exchange functional. These results are in good agreement with experiment that reports a lattice parameter of 3.89 Å and an energy band gap of 3.25 eV.²⁷

^{a)}Electronic address: alexandre.silva@univasf.edu.br

^{b)}Electronic address: gustavo.dalpian@ufabc.edu.br

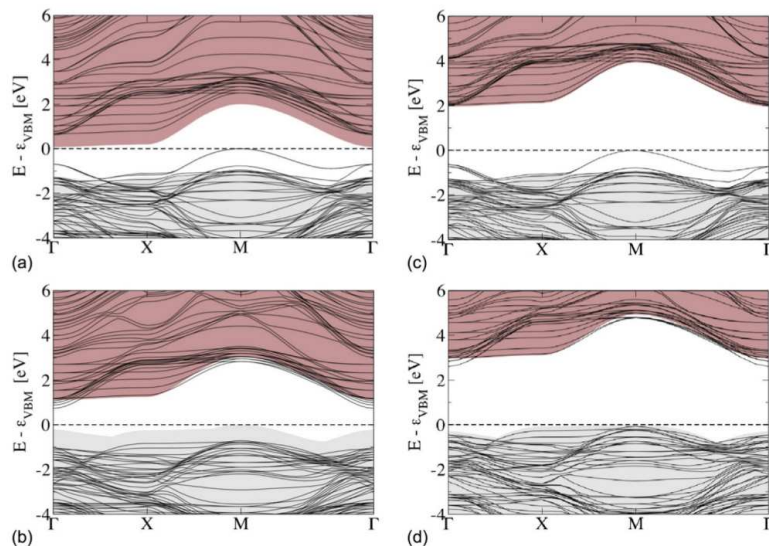


FIG. 1. STO slab band structure. (a) and (c) TiO_2 -termination slab, (b) and (d) SrO -termination slab. The calculations of (a) and (b) were made using GGA-PBE functional, and (c) and (d) were performed using hybrid functional.

The STO thin films were simulated by using a symmetric slab that exposes two equivalent (001) surfaces in the $+z$ and $-z$ directions. We have analyzed STO supercells with both TiO_2 and SrO terminations. The slabs contain up to 27 SrO and TiO_2 layers. The three most central layers remained fixed at their bulk positions, whereas the external ones were allowed to relax until all forces reached the convergence criteria. A vacuum layer of 10 \AA was used in all our calculations. Unless explicitly mentioned, the supercell contains one unit cell (1×1) in the (x,y) directions.

III. DISCUSSION AND RESULTS

A. Bare surface

Models of slabs with 11, 15, 17, and 27 layers, in both terminations, showed that the outermost layer present an inward relaxation, decreasing the interplanar distance to 1.7 \AA when compared to the bulk value, 1.95 \AA . The distance between the second and third planes is larger than bulk, whereas the other distances are basically equal to bulk. These results are similar to those obtained by Wang and collaborators.²⁸

After we obtained the optimized surface structure of $\text{STO}(001)$, we analyze its electronic properties searching for metallic surface states in this material. In Fig. 1, we report the surface band structure of $\text{STO}(001)$ for different surface terminations and for different exchange-correlation functionals with the DFT. The shaded area represents the projected bulk band structure, whereas the lines represent the surface bands. The energy scale is shifted to the valence band maximum. The projected bulk band structure and the surface band structures were aligned by the average electrostatic potential. We compared the average potential at the core of the most central atom of the slab (Ti at the SrO terminated slab and Sr at the TiO_2 terminated slab), with the potential at the core of the corresponding atom from the bulk counterpart. The main

difference between GGA-PBE and hybrid calculations is related to the magnitude of the energy band gap. The values for hybrid are larger than for GGA-PBE. For the TiO_2 -terminated surface, we observe that the surface states exposed in the bulk energy band gap are mostly related to the valence states, while in the SrO -terminated, they are related to the conduction states. We also observe, for both terminations, that the results for both GGA-PBE and hybrid electronic structures are qualitatively similar. We have also analyzed the location of the surface states exposed in the energy band gap of the TiO_2 -terminated slab. We observed that these surface states are mostly localized in the two outermost layers of the slab, as is shown in Fig. 2, in agreement with previous calculations.^{15,29}

Although our results indicate the presence of surface states inside the bulk energy gap, we can clearly observe that the non defective surface, for both TiO_2 and SrO terminations, is not responsible for the metallic behavior observed in this material. Another kind of defect, such as oxygen vacancies, is necessary in order for the metallic behavior to be observed.

B. Oxygen vacancies at STO surface

In order to study the properties of vacancies at this surface, we have performed GGA-PBE calculations using larger supercells in (x,y) plane. Most of our calculations were

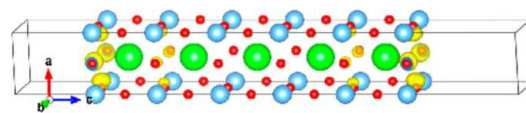


FIG. 2. Contour plots of the charge distribution of occupied levels below the Fermi energy and above the energy gap of TiO_2 terminated slabs. The blue, green, red, and white spheres represent Ti, Sr, O, and oxygen vacancies, respectively.

performed in a (2×2) TiO_2 terminated supercell. We removed one oxygen atom from the surface and also from the subsurface layers; as the slab is symmetric in the z direction, we have removed one oxygen atom from each side of the slab. With these results, we can compare the relative stability of the vacancies when they move from the bulk to the surface. The formation energy (ΔH_f) was calculated by using

$$\Delta H_f = \frac{1}{2} (E_{tot}^{def} - E_{tot} + \mu_{O_2}), \quad (1)$$

where E_{tot}^{def} represents the total energy of the defective slab, E_{tot} represents the total energy of non-defective slab, and μ_{O_2} is the chemical potential of O_2 .

Fig. 3 presents the formation energy of neutral vacancies for different slab structures. In this case, in the horizontal axis, 1 represents the outermost layer; larger numbers indicate deeper layers. We can clearly observe a decrease in the formation energy as the vacancy moves towards the surface. This decrease in the formation energy occurs owing to a larger ability of the surface to relieve the strain caused by the vacancy. At the outermost layer, the formation energy is smaller since in this case it will leave one dangling bond less than when it is inside bulk. For SrO terminated slabs, the oxygen vacancy formation energy is smaller at the 3rd most superficial layer.

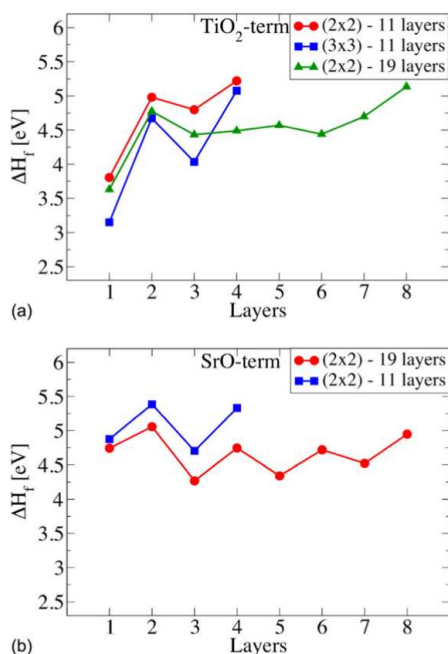


FIG. 3. Formation energy of oxygen vacancies for (a) TiO_2 and (b) SrO terminated STO slabs. The indexes $(n \times n)$ indicate the supercell size in the (x, y) surface plane; the number of layers of the supercell varies from 11 to 19. The smallest formation energy occurs when the oxygen vacancy is in the most external layer, for TiO_2 terminated slabs.

The results shown in Fig. 3 were performed using different approaches for the supercell size for TiO_2 and SrO terminated slabs. The red (circles) and green (triangles) lines in Fig. 3(a) are for (2×2) TiO_2 terminated slabs, but the last ones were calculated using a larger number of layers. The blue (squares) line is for (3×3) slabs with the same termination. The blue (squares) and red (circles) lines in Fig. 3(b) are for (2×2) SrO terminated slabs; however, the last one was calculated using a larger number of layers. The overall trend is very similar for both cases: for TiO_2 -terminated slabs, the formation energy is much smaller at the surface, increases at the subsurface layer, decreases for the third, and gradually increases as the vacancy moves toward deeper layers for TiO_2 terminated slabs. We have also used a larger unit cell, i.e., (3×3) , in order to minimize the effect of the interaction between the vacancies and its respective images. For SrO-terminated slabs, the calculations showed that the oxygen vacancies tend to localize at the 3rd most superficial layer.

The results are qualitatively similar to the previous ones, but there is a systematic decrease in the formation energy. In order to test the effect of even larger supercell sizes, we have calculated the formation energy of a vacancy at the outermost layer of a (5×5) supercell. For TiO_2 -terminated slabs, the formation energy decreases even more, reaching a value of 2.92 eV. For SrO-terminated slabs, calculations with (5×5) supercell showed that the oxygen vacancy formation energy is smaller at the surface layer, with a value of 4.40 eV. The formation energy of an oxygen vacancy at the 3rd most superficial layer in a (2×2) slab is 4.25 eV. However, (2×2) slabs represent higher concentration of oxygen vacancies than (5×5) slabs, what lead us to conclude that in high concentrations, the oxygen vacancies tend to localize at the 3rd most superficial layer. In smaller concentrations, as experiments report, the vacancy tends to localize at the surface. Mitra and collaborators³⁰ determined the formation energy of an oxygen vacancy in bulk STO as 6.0 eV what lead us to conclude that should have a larger population of oxygen vacancies at the surface of these films. The experimental growth conditions can be O_2 -rich or O_2 -poor, and the formation energies of the oxygen vacancies were calculated, in this work, using O_2 rich conditions. Using O_2 poor conditions at the experiment, this formation energy decreases considerably. In Fig. 3, we can also observe that the vacancies formation energies approach the bulk value when they become deeper in the slab. Considering the fact that both terminations coexist in an experimental film and the difference between the oxygen vacancy formation energies at these terminations, we can clearly conclude that the oxygen vacancies tend to localize at the TiO_2 terminated surface.

In Fig. 4(a), we plot the surface band structure of the film with the presence of one vacancy at the outermost surface layer. We can clearly observe that this surface is now metallic, with the Fermi energy crossing the conduction band of STO for both terminations. The fact that the surface of an experimental film is composed by TiO_2 and SrO terminations clearly indicates the existence of a 2DEG at the surface of these films owing to the presence of the vacancies.

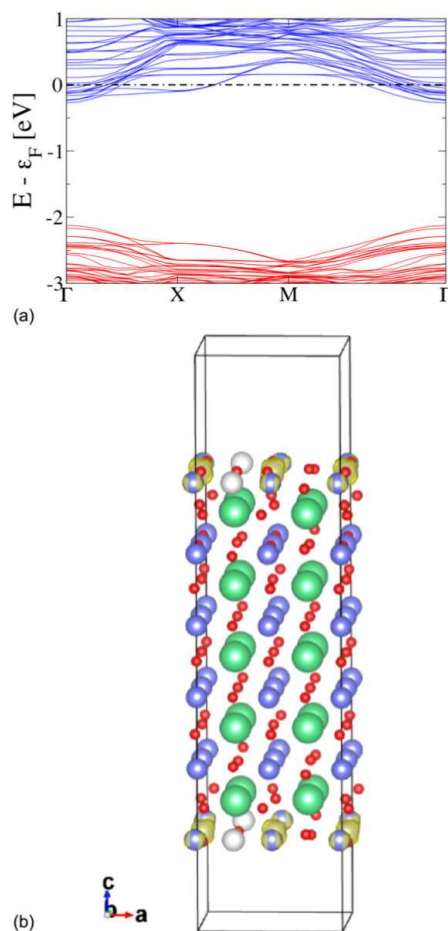


FIG. 4. (a) Band structure of TiO_2 terminated STO slab with one oxygen vacancy at the outermost layer. This slab has a 2×2 unit cell in xy -plane and 11 layers in z -direction. The dashed line represents the Fermi energy. (b) Contour plots of the charge distribution of occupied levels below the Fermi energy and above the energy gap. The blue, green, red, and white spheres represent Ti, Sr, O, and oxygen vacancies, respectively.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, our results show a clear evidence that oxygen vacancies can create a 2DEG at the surface of $\text{STO}(001)$ thin films. In order to probe this, we have performed first principles calculations for slabs without vacancies and with neutral oxygen vacancies. We plotted the band structure of both surfaces using GGA-PBE and hybrid functionals. Although the band gap for the surface is smaller than for the bulk, both terminations showed insulator behavior, for both functionals. For slabs with neutral oxygen vacancies, we concluded that the most stable position for an oxygen vacancy is the outermost layer of TiO_2 domain, with

formation energy of 2.92 eV. The STO slab with an oxygen vacancy at this position showed a metallic behavior, which can explain the metallic behavior of STO films.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank financial support from Brazilian funding agencies CAPES, CNPq, and FAPESP. The calculations were performed at CENAPAD-Campinas.

- ¹N. Nakagawa and H. Y. Hwang, *Nature Mater.* **5**, 204 (2006).
- ²A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature Mater.* **427**, 423 (2004).
- ³N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, G. H. L. F. Kourkoutis, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Retschi, M. G. D. Jaccard, D. A. Muller *et al.*, *Science* **317**, 1196 (2007).
- ⁴A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, J. C. M. U. Zeitler, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Hilgkamp, *Nature Mater.* **6**, 493 (2007).
- ⁵P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martoccia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155502 (2007).
- ⁶Y. Wang, M. K. Niranjana, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymlar, *Phys. Rev. B* **80**, 165130 (2009).
- ⁷A. Janotti, L. Bjaalie, L. Gordon, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **86**, 241108 (2012).
- ⁸J. Lee and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B* **78**, 193104 (2008).
- ⁹W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Geballe, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196802 (2007).
- ¹⁰A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claesson, and D. Winkler, *Phys. Rev. B* **75**, 121404 (2007).
- ¹¹G. Herranz, M. Basleti, M. Bibes, C. Carrétero, E. Tafrá, E. Jacquet, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Hamzić, J.-M. Broto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 216803 (2007).
- ¹²S. Chambers, M. Engelhard, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T. Droubay, L. Qiao, P. Sushko, T. Feng, H. Lee, T. Gustafsson *et al.*, *Surf. Sci. Rep.* **65**, 317 (2010).
- ¹³A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhes, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi *et al.*, *Nature* **469**, 189 (2011).
- ¹⁴X. Ariando, X. Wang, G. Baskaran, Z. Q. Liu, J. Huijben, J. B. Yi, A. Annadi, A. R. Barman, A. Rusydi, S. Dhar *et al.*, *Nat. Commun.* **2**, 188 (2011).
- ¹⁵J. Shen, H. Lee, R. Valentí, and H. O. Jeschke, *Phys. Rev. B* **86**, 195119 (2012).
- ¹⁶E. Heifets, E. Kotomin, and J. Maier, *Surf. Sci.* **462**, 19 (2000).
- ¹⁷J. Padilla and D. Vanderbilt, *Surf. Sci.* **418**, 64 (1998).
- ¹⁸S. Piskunov, E. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R. Eglitis, and G. Borstel, *Surf. Sci.* **575**, 75 (2005).
- ¹⁹K. Szot and W. Speier, *Phys. Rev. B* **60**, 5909 (1999).
- ²⁰N. P. Guisinger, T. S. Santos, J. R. Guest, T.-Y. Chien, A. Bhattacharya, J. W. Freeland, and M. Bode, *ACS Nano* **3**, 4132 (2009).
- ²¹P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- ²²W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- ²³G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ²⁴J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ²⁵J. P. Perdew, S. Kurth, A. C. V. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- ²⁶P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- ²⁷K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, *J. Appl. Phys.* **90**, 6156 (2001).
- ²⁸J. Wang, M. Fu, X. S. Wu, and D. Bai, *J. Appl. Phys.* **105**, 083526 (2009).
- ²⁹G. Khalsa and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **86**, 125121 (2012).
- ³⁰C. Mitra, C. Lin, J. Robertson, and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B* **86**, 155105 (2012).

Referências Bibliográficas

- [1] E. Y. Tsymbal, E. R. A. Dagotto, C-B. Eom, e R. Ramesh (org). *Multifunctional Oxide Heterostructures*. Oxford University Press, New York (2012).
- [2] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, e D. G. Schlom. *Nature*, **430**:758 (2004).
- [3] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, e J-M. Triscone. *Ann. Rev. of Condens. Matter Phys.*, **2**:141 (2011).
- [4] A. Tselev, P. Ganesh, L. Qiao, W. Siemons, Z. Gai, M.D. Biegalski, A. P. Baddorf, e S. V. Kalinin. *ACS Nano*, **7**:4403 (2013).
- [5] J. M. Rondinelli e N. A. Spaldin. *Adv. Mat.*, **23**:3363 (2011).
- [6] E. Dagotto. *Science*, **318**:1076 (2007).
- [7] H. Y. Hwang. *Science*, **313**:1895 (2006).
- [8] J. W. Reiner, F. J. Walker, e C. H. Ahn. *Science*, **323**:1018 (2009).

- [9] H. Chen, A. M. Kolpak, e S. Ismail-Beigi. *Adv. Mat.*, **22**:2881 (2010).
- [10] S. A. Chambers. *Surf. Sci.*, **605**:1133 (2011).
- [11] K-C. Liu, W-H. Tzeng, K-M. Chang, J-J. Huang, J. YLee, Y, P-H. Yeh, P-S. Chen, H-Y. Lee, F. Chen, e M-J. Ming snf Tsai. *Thin Solid Films*, **520**:1246 (2011).
- [12] R. Pentcheva, R. Arras, K. Otte, V. G. Ruiz, e W. E. Pickett. *Phil. Trans. R. S. A*, **370**:4904 (2012).
- [13] M. W. Davidson e G. F. Lofgren. *J. Geol. Educat.*, **39**:403 (1991).
- [14] N. P. Brandon, S. Skinner, e B. C. H. Steele. *Ann. Rev. of Mat. Res.*, **33**:183 (2003).
- [15] W. Piekarczyk, W. Weppner, e A. Rabenau. *Mat. Res. Bull.*, **13**:1077 (1978).
- [16] C. J. Howard, B. J. Kennedy, e B. C. Chakoumakos. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**:349 (2000).
- [17] K. van Benthem, C. Elsassser, e R. H. French. *J. App. Phys.*, **90**:6156 (2001).
- [18] S. G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, e G. Lucovsky. *J. Appl. Phys.*, **91**:4500 (2002).
- [19] Y. Y. Mi, Z. Yu, S. J. Wang, P. C. Lim, Y. L. Foo, A. C. H. Huan, e C. K. Ong. *Appl. Phys. Lett.*, **90**:181925 (2007).

- [20] B. E. Park e H. Ishiwara. *Appl. Phys. Lett.*, **79**:806 (2001).
- [21] W. F. Xiang, Y. Z. Liu, H. B. Lu, L. Yan, M. He, e Z. H. Chen. *Thin Solid Films*, **515**:2722 (2006).
- [22] X. B. Lu, P. F. Lee, e J. Y. Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **86**:203111 (2005).
- [23] M. Fujimoto e W. D. Kingery. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**:169 (1985).
- [24] D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, e M. Takano. *Nat. Matter*, **4**:816 (2005).
- [25] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, e T. Nakamura. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:3540 (1999).
- [26] A. Othomo e H. Y. Hwang. *Nature*, **427**:423 (2004).
- [27] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, Kourkoutis L., Fitting, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Retschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone, e J. Mannhart. *Science*, **317**:1196 (2007).
- [28] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, e H. Hilgenkamp. *Nat. Mater*, **6**:493 (2007).
- [29] Ariando, Z. Q. Baskaran, Liu, J. Huijben, J. B. Yi, A. Annadi, A. Roy Barman, A. Rusydi, S. Dhar, Y. P. Feng, J. Ding, H. Hilgenkamp, e T. Venkatesan. *Nat. Commun.*, **2**:188 (2011).

-
- [30] J. A. Bert, B. Kalisky, C. Bell, M. Kim, Y. Hikita, H. Y. Hwang, e K. A. Moler. *Nat. Phys.*, **7**:767 (2011).
- [31] L. Li, C. Richter, J. Mannhart, e R. C. Ashoori. *Nat. Phys.*, **7**:762 (2011).
- [32] D. A. Dikin, M. Mehta, C. W. Bark, C. M. Folkman, C. B. Eom, e V. Chandrasekhar. *Phys. Rev. Lett.*, **107**:056802 (2011).
- [33] M. Huijben, A. Brinkman, G. Koster, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, e D. H. A. Blank. *Adv. Mat.*, **21**:1665 (2009).
- [34] J. Mannhart e D. G. Schlom. *Science*, **327**:1607 (2010).
- [35] S. A. Chambers. *Adv. Mat.*, **22**:219 (2010).
- [36] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, e D. A. Muller. *Nat. Mater.*, **5** (2006).
- [37] A. Janotti, L. Bjaalie, L. Gordon, e C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, **86**:241108 (2012).
- [38] G. Siemons, W. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Geballe, D. H. A. Blank, e M. R. Beasley. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:196802 (2007).
- [39] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson, e D. Winkler. *Phys. Rev. B*, **75**:121404 (2007).
- [40] G. Herranz, M. Basletic, M. Bibes, C. Carrétéro, E. Tafrá, E. Jacquet, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Hamzić, J.-M. Broto, A. Barthélémy, e A. Fert. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:216803 (2007).

- [41] Y. Li, S. N. Phattalung, S. Limpijumnong, J. Kim, e J. Yu. *Phys. Rev. B*, **84**:245307 (2011).
- [42] V. Vonk, J. Huijben, D. Kukuruznyak, A. Stierle, H. Hilgenkamp, A. Brinkman, e S. Harkema. *Phys. Rev. B*, **85**:045401 (2012).
- [43] Ryosuke Yamamoto, Christopher Bell, Yasuyuki Hikita, Harold Y. Hwang, Hiroyuki Nakamura, Tsuyoshi Kimura, e Yusuke Wakabayashi. *Phys. Rev. Lett.*, **107**:036104 (2011).
- [44] L. Zhang, X. F. Zhou, H.-T. Wang, J.-J. Xu, J. Li, E. G. Wang, e S.-H. Wei. *Phys. Rev. B*, **82**:125412 (2010).
- [45] G. Drera, F. Banfi, F. Federici Canova, P. Borghetti, L. Sangaletti, F. Bondino, E. Magnano, J. Huijben, M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, e A. Brinkman. *Appl. Phys. Lett.*, **98**:052907 (2011).
- [46] M. P. Warusawithana, C. Richter, J. A. Mundy, P. Roy, J. Ludwig, S. Paetel, T. Heeg, A. A. Pawlicki, L. F. Kourkoutis, M. Zheng, M. Lee, B. Mulcahy, W. Zander, Y. Zhu, J. Schubert, J. N. Eckstein, D. A. Muller, C. Hellberg, J. Stephen, Mannhart, e D. G. Schlom. *Nat. Commun.*, **4**:3351 (2013).
- [47] H. K. Sato, C. Bell, Y. Hikita, e H. Y. Hwang. *Appl. Physics Letters*, **102**(25):251602 (2013).
- [48] E. Breckenfeld, N. Bronn, J. Karthik, A. R. Damodaran, S. Lee, N. Mason, e L. W. Martin. *Phys. Rev. Lett.*, **110**:196804 (2013).

- [49] A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhes, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fevre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthelemy, e M. J. Rozenberg. *Nature*, **469**:189 (2011).
- [50] A. R. Silva e G. M. Dalpian. *J. Appl. Phys.*, **115**:033710 (2014).
- [51] E. Heifets, R. I. Eglitis, E. A. Kotomin, J. Maier, e G. Borstel. *Phys. Rev. B*, **64**:235417 (2001).
- [52] P. Hohenberg e W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**:B864 (1964).
- [53] W. Kohn e L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **40**:4A (1965).
- [54] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **50**:17953 (1994).
- [55] G. Kresse e J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, **54**:11169 (1996).
- [56] E. E Heifets, E. A. Kotomin, e J. Maier. *Surf. Sci.*, **462**:19 (2000).
- [57] J. Padilla e D. Vanderbilt. *Surf. Sci.*, **418**:64 (1998).
- [58] S. Piskunov, E. A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R. I. Eglitis, e G Borstel. *Surf. Sci.*, **575**:75 (2005).
- [59] K. Szot e W. Speier. *Phys. Rev. B*, **60**:5909 (1999).
- [60] N. P. Guisinger, T. S. Santos, J. R. Guest, T. Y. Chien, A. Bhattacharya, J. W. Freeland, e M. Bode. *ACS Nano*, **3**:4132 (2009).
- [61] J. H. Tang, J. Zhu, W. F. Qin, J. Xiong, Y. Zhang, e Y. R. Li. *Phys. Lett. A*, **365**:149 (2007).

- [62] D. Fuchs, C. Pinta, T. Schwarz, P. Schweiss, P. Nagel, S. Schuppler, R. Schneider, M. Merz, G. Roth, e H. v. Löhneysen. *Phys. Rev. B*, **75**:144402 (2007).
- [63] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J-M. Triscone, e P. Ghosez. *Nature*, **452**:732 (2008).
- [64] M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carretero, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil, e A. Barthelemy. *Nat. Mater.*, **7**:621 (2008).
- [65] L. Qiao, T. C. Droubay, T. C. Kaspar, P. V. Sushko, e S. A. Chambers. *Surf. Sci.*, **605**:1381 (2011).
- [66] M. Choi, A. Janotti, e C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, **88**:214117 (2013).
- [67] V. Ferrari e M. Weissmann. *Phys. Status Solidi (b)*, **251**:1601 (2014).
- [68] N. Mohanta e A. Taraphder. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **26**:215703 (2014).
- [69] Z. Q. Liu, L. Sun, Z. Huang, C. J. Li, S. W. Zeng, K. Han, W. M. Lu, T. Venkatesan, e Ariando. *J. Appl. Phys.*, **115**:054303 (2014).
- [70] J. N. Eckstein. *Nat. Mater*, **6**:473 (2007).
- [71] X. Ariando, X. Wang, G. Baskaran, Z. Q. Liu, J. B. J. Huijben, Yi, A. Annadi, A. R. Barman, A. Rusydi, S. Dhar, Y. P. Feng, J. Ding, H. Hilgenkamp, e T. Venkatesan. *Nat. Commun.*, **2**:189 (2011).

- [72] J. Shen, H. Lee, R. Valentí, e H.O. Jeschke. *Phys. Rev. B*, **86**:195119 (2012).
- [73] Y. Chen, N. Pryds, J. E. Kleibeuker, G. Koster, J. Sun, E. Stamate, B. Shen, G. Rijnders, e S. Linderoth. *Nano Letters*, **11**:3774 (2011).
- [74] M. Born e K. Huang. *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals e Current Status* . Springer-Verlag, New York (1989).
- [75] D. B. Chrisey e G. K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Son, New York (1989).
- [76] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, e J. Mannhart. *Science*, **313**:1942 (2006).
- [77] R. Pentcheva e W. E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.*, **102**:107602 (2009).
- [78] N. Pavlenko e T. Kopp. *Surf. Sci.*, **605**:1114 (2011).
- [79] T. Calarco, A. Datta, P. Fedichev, E. Pazy, e P. Zoller. *Phys. Rev. A*, **68**:012310 (2003).
- [80] C. S. Hellberg e E. Manousakis. *Phys. Rev. B*, **61**:11787 (2000).
- [81] J. P. Perdew e Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **45**:13244 (1992).
- [82] J. P. Perdew, K. Burke, e M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3865 (1996).
- [83] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38**:3098 (1988).
- [84] C. Lee, W. Yang, e R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**:785 (1988).

-
- [85] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, e K. Burke. *J. Chem. Phys.*, **105**:9982 (1996).
- [86] M. Ernzerhof e G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, **110**:5029 (1999).
- [87] J. Heyd, . Scuseria, G. E, e M. Ernzerhof. *J. Chem. Phys.*, **118**:8207 (2003).
- [88] C. Herring. *Phys. Rev.*, **57**:1169 (1999).
- [89] J. C. Phillips e L. Kleinman. *Phys. Rev.*, **116**:287 (1959).
- [90] L. Kleinman e J. C. Phillips. *Phys. Rev.*, **116**:880 (1959).
- [91] E. Antoncik. *Journal of Physics e Chemistry of Solids*, **10**:314 (1959).
- [92] B. J. Austin, V. Heine, e L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **127**:276 (1962).
- [93] D. R. Hamann, M. Schlüter, e C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **43**:1494 (1979).
- [94] M. Yoshizawa, T. Goto, e T. Fujimura. *Phys. Rev. B*, **26**:1499 (1982).
- [95] D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, **40**:2980 (1989).
- [96] N. Troullier e J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, **43**:(1993) (1991).
- [97] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **41**:7892 (1990).
- [98] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **41**:5414, Mar (1990).
- [99] O. K. eersen. *Phys. Rev. B*, **12**:3060 (1975).

- [100] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsk, e W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, New York (1986).
- [101] P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.*, **73**:393 (1980).
- [102] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moleculas e Sólidos*. Livraria da Física, Sao Paulo (2004).
- [103] J. Jiang, Q.D.e Zegenhagen. *Surf. Sci.*, **338**:L882 (1995).
- [104] F. Silly e M. R. Castell. *Appl. Phys. Lett.*, **87**:213107 (2005).
- [105] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, e P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:2544 (1999).
- [106] A. A. Knizhnik, I. M. Iskandarova, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, L. R. C. Fonseca, e A. Korkin. *Phys. Rev. B*, **72**:235329 (2005).
- [107] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, e G. Borstel. *Comp. Mat. Sci.*, **29**:165 (2004).
- [108] B. Luo, X. Wang e Y. Zheng. *Phys. Rev. B*, **80**:104115 (2009).
- [109] J. Wang, M. Fu, X. S. Wu, e D. Bai. *J. App. Phys.*, **105**:083526 (2009).
- [110] C. Cheng, K. Kunc, e M. H. Lee. *Phys. Rev. B*, **62**:10409 (2000).
- [111] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, e K. Müller. *Phys. Rev. Lett.*, **62**:(2009) (1989).
- [112] Tokihisa Hikita, Takashi Hanada, Masahiro Kudo, e Maki Kawai. *Surf. Sci. Lett.*, **287**:A390 (1993).

- [113] G. Khalsa e A. H. MacDonald. *Phys. Rev. B*, **86**:125121 (2012).
- [114] T. Tanaka, K. Matsunaga, Y. Ikuhara, e T. Yamamoto. *Phys. Rev. B*, **68**:205213 (2003).
- [115] W. G. Mallard e P. J. Linstrom. *NIST Chemistry WebBook, NIST Reference Database No. 69*. National Institute of Standards e Technology, Gaithersburg, MD (2003).
- [116] C. Mitra, C. Lin, J. Robertson, e A. A. Demkov. *Phys. Rev. B*, **86**:155105 (2012).
- [117] E. Cicerrella, J. L. Freeouf, L. F. Edge, D. G. Schlom, T. Heeg, J. Schubert, e S. A. Chambers. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23**:1676 (2005).
- [118] T. Yamamoto e T. Mizoguchi. *Phys. Rev. B*, **86**:094117 (2012).
- [119] F. El-Mellouhi, E. N. Brothers, M. J. Lucero, e G. E. Scuseria. *Phys. Rev. B*, **88**:214102 (2013).
- [120] Z. L. Wang e A. J. Shapiro. *Surf. Sci.*, **328**:141 (1995).
- [121] P. A. W. van der Heide e J. W. Rabalais. *Chem. Phys. Lett.*, **297**:350 (1998).
- [122] J. Yao, P. B. Merrill, S. S. Perry, D. Marton, e J. W. Rabalais. *J. Chem. Phys.*, **108**:1645 (1998).
- [123] R. J. Francis, S. C. Moss, e A. J. Jacobson. *Phys. Rev. B*, **64**:235425 (2001).

- [124] C. H. Lanier, J. M. Rondinelli, B. Deng, R. Kilaas, K. R. Poeppelmeier, e L. D. Marks. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:086102 (2007).
- [125] W. Schnelle, R. Fischer, e E. Gmelin. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **34**:846 (2001).
- [126] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry e Physics*, volume 90th ed. CRC Press Boca Raton, FL (2009-2010).
- [127] J. A. Kalisky, B. Bert, B. B. Klopfer, C. Bell, H. K. Sato, M. Hosoda, Y. Hikita, H. Y. Hwang, e K. A. Moler. *Nat Commun*, **3**:922 (2012).
- [128] J. Lee e A. A. Demkov. *Phys. Rev. B*, **78**:193104 (2008).
- [129] G. Drera, G. Salvinelli, A. Brinkman, M. Huijben, G. Koster, H. Hilgenkamp, G. Rijnders, D. Visentin, e L. Sangaletti. *Phys. Rev. B*, **87**:075435 (2013).
- [130] A. Kalabukhov, Y. Boikov, I. Serenkov, V. Sakharov, V. Popok, R. Gunnarsson, J. Börjesson, N. Ljustina, E. Olsson, D. Winkler, e T. Claeson. *Phys. Rev. Lett.*, **103**:146101 (2009).
- [131] L. Yu e A. Zunger. *Nat. Commun.*, **5**:5118 (2014).
- [132] L. H. Thomas. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23**:542 (1927).
- [133] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6**:602 (1927).
- [134] N. H. Morgon, K. Coutinho, e K. R. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, São Paulo (2007).

-
- [135] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**:5648 (1993).
- [136] M. Reither, O. Salomon, e B. A. Hess. *Theor. Chem. Acc.*, **107**:48 (2001).
- [137] U. Salzner, P. G. Pickup, R. A. Poirier, e J. B. Lagowski. *J. Phys. Chem. A*, **102**:2572 (1998).
- [138] P. J. Wilson, R. D. Amos, e N. C. Handy. *Chem. Phys. Lett.*, **312**:475 (1999).