



## Investigação de padrões estereométricos em nanoescala de filmes finos $\text{LaMnO}_3$ produzidos pelo método Sol-Gel

Heloísa David Yasumura<sup>1\*</sup> (IC), Cíndel Cavalcante de Souza<sup>1</sup> (IC), Yonny Romaguera-Barcelay<sup>2</sup> (PQ), Henrique Duarte da Fonseca Filho<sup>1</sup> (PQ).

\*heloisa.yasumura.3@gmail.com

<sup>1</sup> Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Nanoscopia, Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus/Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus/Brasil.

**Palavras Chave:** Óxidos Multiferróicos, Topografia, AFM.

### Introdução

Os sistemas de óxidos multiferróicos do tipo  $\text{RMnO}_3$  (R = terra rara ou íon de metal de transição) são materiais que apresentam propriedades singulares de ferromagnetismo e ferroeletricidade em uma única fase, possibilitando amplas aplicações em diversas áreas. Nesse sentido, são considerados materiais promissores para aplicações fotovoltaicas, para a indústria de armazenamento magnético de informações, transdutores e em muitos dispositivos de alta tecnologia.<sup>1,2,3</sup>

Diante disso, faz-se necessário um estudo topográfico desses filmes para buscar novas informações, a fim de melhorar o seu processamento e desempenho. Portanto, neste trabalho estudamos a topografia em nanoescala de filmes finos de  $\text{LaMnO}_3$  para identificar padrões espaciais estereométricos. Então, sintetizamos  $\text{LaMnO}_3$  pelo método sol-gel e depositamos filmes finos sobre substrato descrito no poster. A microscopia de força atômica foi empregada para obter mapas topográficos que foram analisados por meio de técnicas de processamento de imagens e ferramentas matemáticas. As amostras são então sinterizadas a 650 °C, 750 °C e 850 °C. A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

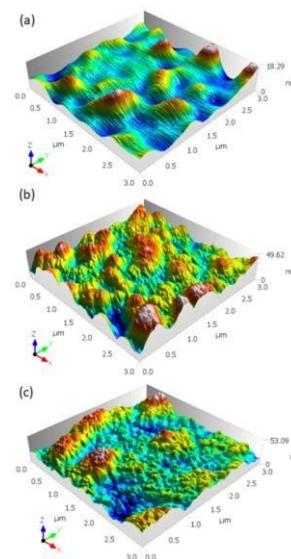
### Material e Métodos

Para produzir uma solução precursora de  $\text{LaMnO}_3$ , nitrato de lantânio (III) hidratado 99,99% puro (fornecido pela Aldrich) foi previamente dissolvido a 50 °C, em uma mistura de razão molar de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 2:1, durante 24 h. Imediatamente após a dissolução total do precursor, foi adicionado um teor molar estequiométrico de tetra-hidrato de acetato de manganês (II) ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 99,99% puro (fornecido pela Merck). A solução obtida foi estabilizada, com 2-metoxietanol puro, na razão molar de solvente (2:1:6) ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), atingindo uma concentração molar de 0,2 [23]. Substratos de Pt (111)/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  foram revestidos por rotação com a solução do precursor usando um Spin Coater modelo Laurell WS-400-6NPP, a 3000 rpm durante 60 s, sendo secos a 80 °C em uma placa quente por 1 min e pré-sinterizados a 400 °C em forno tubular durante 10 minutos. Este processo foi repetido 8 vezes para

obtenção de filmes finos com espessuras de 260 nm [10]. Posteriormente, as amostras foram sinterizadas a 650 °C, 750 °C e 850 °C durante 1 h e rotuladas como  $\text{LaMnO650}$ ,  $\text{LaMnO750}$  e  $\text{LaMnO850}$ .

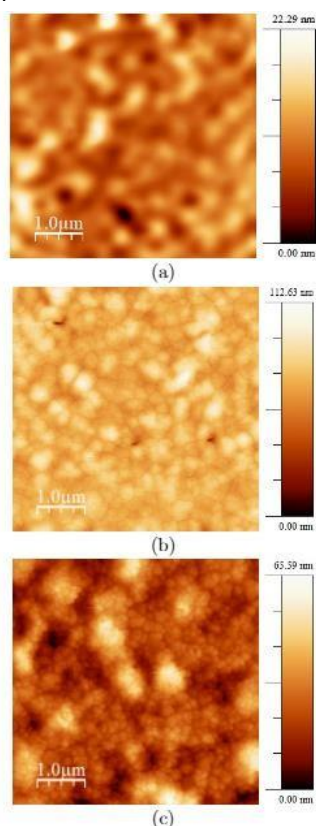
### Resultados e Discussão

A morfologia em nanoescala de filmes finos de  $\text{LaMnO}_3$  sinterizados a 650, 750 e 850 °C é mostrada na Fig. 1, com imagens em 2D com área de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ . Como pode ser visto, a temperatura de sinterização mais baixa ( $\text{LaMnO650}$ ) promove a formação de uma superfície mais lisa, enquanto as temperaturas mais altas proporcionam superfícies mais ásperas. Na Fig. 1b ( $\text{LaMnO750}$ ) é possível observar os grandes contornos em regiões mais montanhosas, o que se refere ao contorno dos grãos como pode ser observado, enquanto o aumento de temperatura até 850 °C ( $\text{LaMnO850}$ ) promove uma maior organização dos grãos. Esse comportamento se deve à grande reorganização do cristal, que pode estar relacionada ao crescimento do grão, movimento de discordância e isotropia da microtextura superficial, que ocorreu devido à maior coalescência dos grãos.



**Figura 1.** Mapas topográficos 3D de AFM dos filmes finos de  $\text{LaMnO}_3$ . (a)  $\text{LaMnO650}$ , (b)  $\text{LaMnO750}$  e (c)  $\text{LaMnO850}$ .

É possível ver essa evolução da superfície com o aumento de temperatura de sinterização, a partir da Fig. 2 com imagens em 2D de áreas  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , nas temperaturas (a) 650 °C, (b) 750 °C e (c) 850 °C. A Fig. 2 trata de uma imagem total das superfícies de  $\text{LaMnO}_3$  e suas escalas de altura, processadas no software WSxM nas temperaturas acima citadas.



**Figura 2.** Imagens em 2D e suas escalas de altura nas temperaturas (a) 650 °C. (b) 750 °C e (c) 850 °C.

As observações qualitativas podem ser confirmadas pelos parâmetros quantitativos de rugosidade média ( $S_a$ ), rugosidade média quadrática (RMS) altura média ( $S_z$ ), assimetria de superfície ( $S_{sk}$ ) e curtose da superfície ( $S_{ku}$ ). Dados estes retirados do software que fora realizado o processamento das imagens, cálculos de média e desvio-padrão foram realizados de todas as temperaturas da Fig. 2 e estão dispostos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros espaciais da topografia em nanoescala das amostras  $\text{LaMnO}_3$ .

Parâmetro	Unidade	$\text{LaMnO}_{650}$	$\text{LaMnO}_{750}$	$\text{LaMnO}_{850}$
Rugosidade Média ( $S_a$ )	nm	2,3058±0,320	5,385±0,792	5,543±1,561
Rugosidade Média Quadrática (RMS)	nm	1,7670±0,230	7,092±1,200	7,309±1,496
Altura Média ( $S_z$ )	nm	7,2647±0,775	47,668±24,741	22,419±1,233
Assimetria de Superfície ( $S_{sk}$ )	-	0,4412±0,526	0,219±0,515	0,518±0,233
Curtose da Superfície ( $S_{ku}$ )	-	3,8875±1,012	5,350±1,460	3,566±0,988

Com as imagens e resultados tabelados é possível confirmar que a morfologia dos filmes muda com o aumento da temperatura de sinterização. Nas imagens de 650 °C temos uma fase cristalina amorfa e incipiente e em 850 °C temos uma estrutura bem definida, com maior organização de grãos. Fazendo uma análise pelos dados quantitativos de rugosidade é possível ver que esta varia e aumenta conforme ocorre o aumento de temperatura, há um aumento drástico na rugosidade da superfície de 650 para 750 °C, o que pode-se concluir que teve a formação de uma nova fase cristalina, confirmando que houve uma coalescência conjunta de pequenos grãos que deram origem a grãos maiores e mais ásperos.

Já para assimetria ( $S_{sk}$ ) verificamos assimetrias positivas em todas as temperaturas, mesmo que um pouco distantes do valor simétrico ( $S_{sk}=0$ ), os valores são próximos e mostram uma uniformidade. E para os valores de curtose ( $S_{ku}$ ) temos resultados próximos nas temperaturas de 650 e 850 °C, mas em 750 °C temos uma forma mais pontiaguda, o que nos remete a uma distribuição de comportamento leptocúrtico ( $S_{ku}>3$ ), mostrando que, de forma geral, devia de um padrão gaussiano ( $S_{ku}=3$ ).

## Conclusões

Os padrões espaciais de  $\text{LaMnO}_3$  filmes finos foram estudados a partir de mapas topográficos obtidos por microscopia de força atômica. A morfologia dos filmes sinterizados com temperaturas mais baixas foi mais suave, enquanto a temperatura mais elevada promoveu uma superfície mais rugosa, o que foi confirmado pela topografia parâmetros espaciais das amostras.

Além disso, a morfologia revela o grão a coalescência aumenta para temperaturas mais altas, o que proporciona um aumento da rugosidade da superfície. O outros parâmetros de altura mostram que as amostras sinterizadas em temperaturas mais altas exibem assimetrias positivas e uma curtose de comportamento leptocúrtico. Portanto, nossos resultados revelam que  $\text{LaMnO}_{850}$  tem padrões espaciais com condições topográficas mais adequadas para aplicações tecnológicas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo apoio financeiro. E também a Central Analítica da Universidade Federal do Amazonas pela infraestrutura.

<sup>1</sup>MARQUES, Igor Hernandes Gomes, et al., *Advanc. Mat. Sci. Eng.*, (2021): 1687-8434.

<sup>2</sup>ROMAGUERA-BARCELAY, Yonny, et al., *Applied Sciences*, 11.9 (2021): 3886.

<sup>3</sup>ROMAGUERA-BARCELAY, Yonny, et al., *Thin Solid Films*, 564 (2014): 419-425.