



## Investigação de padrões topográficos de filmes finos de $GdMnO_3$ por Spin Coating

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

\*cindelcavalcante@hotmail.com

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

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

**Palavras Chave:** Materiais multiferrícos, Topografia, Morfologia

### Introdução

Os sistemas multiferrícos têm despertado grande interesse de pesquisadores e indústrias por apresentarem propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas em uma única fase, o que implica que esses materiais podem ser utilizados em aplicações tecnológicas, como sensores, componentes eletrônicos, entre outros<sup>1,2</sup>. Além disso, os óxidos de perovskitas do tipo  $RMnO_3$  (R é o elemento de terras raras) São uma nova classe de materiais que apresentam um conjunto de propriedades interessantes notáveis do ponto de vista físico, como supercondutividade, ferroelétrica, ferromagnéticos e magnetorresistência colossal<sup>3,4</sup>.

O  $GdMnO_3$  é um dos materiais magnetoelétricos que está sendo bastante estudado, pois este material apresenta ferroeletricidade induzida por magneto<sup>5</sup>, suas propriedades antiferromagnéticas e ferroelétricas estão fortemente conectadas. Tendo sido muito relatado na literatura estudos das propriedades estruturais, ferroelétricas e magnéticas do  $GdMnO_3$ <sup>6</sup>.

O Microscópio de Força Atômica (AFM) foi utilizado para a investigação topográfica dos filmes finos de  $GdMnO_3$ , por ser uma técnica sensível para estudos morfológicos e fornece parâmetros, como por exemplo, estereométricos<sup>7</sup> e multifractal<sup>8</sup> que auxiliam na caracterização da superfície em macro ou nanoescala.

Afim de avaliar seus padrões espaciais em função da temperatura de recozimento do filme, a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para obter a topografia dos filmes finos de  $GdMnO_3$ . Foram realizadas análises morfológicas específicas, como rugosidade média ( $S_a$ ), rugosidade quadrada média ( $S_q$ ), altura média ( $S_z$ ), assimetria de superfície ( $S_{sk}$ ) e curtose ( $S_{ku}$ ) usando técnicas de processamento de imagens e ferramentas matemáticas.

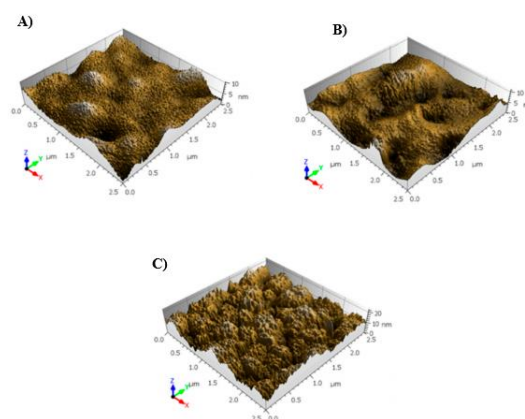
### Material e Métodos

Para a solução precursora de  $GdMnO_3$ , nitrato de gadolínio (III) hidratado 99,99% puro (fornecido pela Aldrich) foi previamente dissolvido a 50 °C, em uma mistura de razão molar de ácido acético ( $CH_3CO_2H$ ) e

ácido nítrico ( $HNO_3$ ) 2:1, por 24 horas. Em seguida, foi adicionado um teor molar estequiométrico de tetra-hidrato de acetato de manganês (II) ( $(CH_3COO)_2 Mn \cdot 4H_2O$ ), 99,99% puro (fornecido pela Merck). A solução obtida foi estabilizada, com 2-metoxietanol puro, na razão molar de solvente (2:1:6) ( $CH_3CO_2H / HNO_3 / CH_2OCH_2CH_2OH$ ), atingindo uma concentração molar de 0,2<sup>9</sup>. Substratos de Pt (111) /  $TiO_2$  /  $SiO_2$  / Si foram revestidos por rotação a 3000 rpm durante 60 s com a solução precursora usando um instrumento Laurell WS-400-6NPP. Foram secas a 80 °C em placa quente por 1 min e pré-sinterização a 400 °C em forno tubular por 10 minutos e, este processo foi repetido 9 vezes<sup>10</sup>, sendo sinterizadas a 650 °C, 750 °C e 850 °C durante 1h e rotuladas como  $GdMnO_{650}$ ,  $GdMnO_{750}$  e  $GdMnO_{850}$ .

### Resultados e Discussão

A morfologia em nanoescala 3D (tridimensionais) dos filmes finos de  $GdMnO_3$  é representado na figura 1. As amostras  $GdMnO_{650}$  e  $GdMnO_{750}$  apresentaram superfícies mais lisas (Figs. 1a e 1b), porém com orifícios maiores e mais profundos ao longo da superfície. A topografia do filme fino de  $GdMnO_{850}$  (Fig. 1c), exibiu uma superfície mais irregular e com distribuição de picos mais nítidos o que é característico de um crescimento de grãos de  $GdMnO_3$  devido ao aumento da temperatura que promoveu o surgimento de estruturas maiores.



**Figura 1.** Mapas topográficos de microscopia de força atômica 3D (AFM) de filmes finos de  $GdMnO_3$  de (A) 650 °C, (B) 750 °C e (C) 850 °C.

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo apoio financeiro, bem como à UFAM pela infraestrutura do Centro Analítico.

A evolução dos filmes finos é vista qualitativamente através dos parâmetros de rugosidade descritos na Tabela 1. As amostras GdMnO650 e GdMnO750 apresentam valores de rugosidade semelhantes, o que foi observado para rugosidade média (Sa) e parâmetro estatístico quantitativo padrão de amplitude da imagem (Sq), enquanto GdMnO850 tem a maior rugosidade (~ 3,6 nm), sugerindo maior complexidade espacial (maior irregularidade topográfica).

Em relação ao parâmetro de simetria Ssk (assimetria) e a forma da distribuição de altura Sku (curtose) confirmam a diferença topográfica gerada pelo aumento da temperatura de sinterização. Uma assimetria negativa foi calculada para GdMnO850, mas como Ssk era ~ 0, um padrão mais simétrico é atribuído a este filme.

Por outro lado, GdMnO650 e GdMnO750 apresentaram assimetrias positivas e mais distantes do valor simétrico (Ssk = 0). Curiosamente, todos os valores ainda estão próximos de 0, sugerindo que existe uma forte uniformidade topográfica dos filmes. Por outro lado, GdMnO650 (~ 3,6) e GdMnO750 (~ 3,5) exibiram maior curtose do que GdMnO850 (~ 2,6) (Tab. 1). Tais valores de curtose mostram que as superfícies apresentam diferentes formas de distribuição de altura, onde GdMnO650 e GdMnO750 exibem formas mais pontiagudas (leptocúrtica) e GdMnO850 tem uma distribuição mais plana (platicúrtica), confirmando as diferentes configurações dos padrões espaciais que ocorreram graças ao aumento da temperatura de sinterização.

**Tabela 1.** Parâmetros de superfície de altura de filmes finos de GdMnO3

| Parâmetro | GdMnO650     | GdMnO750     | GdMnO850     |
|-----------|--------------|--------------|--------------|
| Altura    |              |              |              |
| Sa (nm)   | 1.23 ± 0.21  | 1.28 ± 0.15  | 2.97 ± 0.26  |
| Sq (nm)   | 1.58 ± 0.25  | 1.65 ± 0.22  | 3.63 ± 0.30  |
| Ssk       | 0.44 ± 0.21  | 0.15 ± 0.27  | -0.08 ± 0.08 |
| Sku       | 3.61 ± 0.42  | 3.48 ± 0.23  | 2.63 ± 0.04  |
| Sz (nm)   | 12.28 ± 2.34 | 11.88 ± 1.59 | 29.22 ± 5.59 |

## Conclusões

A microscopia de força atômica foi utilizado para estudar os parâmetros topográficos dos filmes finos de GdMnO<sub>3</sub>.

Os parâmetros se superfície de altura, mostraram que para temperaturas mais baixas, a morfologia dos filmes foram mais suaves e conforme a temperatura de sinterização foi aumentando, os filmes apresentaram morfologias mais rugosas.

O aumento da temperatura de sinterização mostra que, apesar de ser uma superfície rugosa, e uma simetria simétrica, apresentando distribuição mais plana. São resultados que sugerem uma estrutura morfológica para aplicações tecnológicas.

<sup>1</sup>Marti, X. et al. Room-Temperature Antiferromagnetic Memory Resistor. *Nat. Mater.* 2014, 13, 367–374.

<sup>2</sup>Liu, S.; Yan, S.; Luo, H.; Yao, L.; Hu, Z.; Huang, S.; Deng, L. Enhanced magnetoelectric coupling in La-modified Bi5Co0.5Fe0.5Ti3O15 multiferroic ceramics. *J. Mater. Sci.* 2018, 53, 1014–1023

<sup>3</sup>Asamitsu A, Moritomo Y, Tomioka Y, Arima T and Tokura Y 1995 A structural phase transition induced by an external magnetic field *Nature* 373 407–9

<sup>4</sup>Tiwari A and Rajeev K P 1999 Electron tunneling experiments on  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  (A=Ca,Sr,Ba) *Phys. Rev. B* 60 10591–3

<sup>5</sup>Romaguera-Barcelay Y, Moreira JA, Almeida A, Araújo JP e de la Cruz JP 2012 Efeitos dimensionais na estrutura e propriedades magnéticas de filmes finos de GdMnO3 *Mater. Lett.* 70 167-70

<sup>6</sup> Rasras A, Hamdi R, Mansour S, Samara A e Haik Y 2021 Estudo do efeito magnetocalórico no antiferromagnético monofásico GdMnO3 *J. Phys. Chem. Sólidos* 149 109798

<sup>7</sup> Ramos GQ, da Costa Í C, Maia da Costa MEH, Pinto EP, Matos RS e da Fonseca Filho HD 2021 Análise estereométrica de folhas de *Anacardium occidentale* L. da floresta amazônica *Planta* 253 6

<sup>8</sup>Shakoury R, Rezaee S, Mwema F, Luna C, Ghosh K, Jurečka S, Țălu Ș, Arman A e Grayeli Korpi A 2020. Caracterização multifractal e óptica de bandgap de Ta<sub>2</sub>Filmes finos de O5 depositados pelo método de canhão de elétrons *Opt. Quantum Electron.* 52

<sup>9</sup>Romaguera-Barcelay Y, Moreira JA, González-Aguilar G, Almeida A, Araújo JP e Pérez de la Cruz J 2011 Síntese de filmes finos de manganita de terras raras ortorrômbica por uma nova rota de solução química *J. Electroceramics* 26 44-55