



UFAM



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

INVESTIGAÇÃO DOS PADRÕES ESTERIOMÉTRICOS E FRACTAIS DE
FILMES FINOS DE LuMnO_3 PRODUZIDOS POR *SPIN-COATED*

IGOR HERNANDES GOMES MARQUES

MANAUS-AM
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

IGOR HERNANDES GOMES MARQUES

INVESTIGAÇÃO DOS PADRÕES ESTERIONÔMÉTRICOS E FRACTAIS DE
FILMES FINOS DE LuMnO_3 PRODUZIDOS POR *SPIN-COATED*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho

MANAUS-AM
2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M357i Marques, Igor Hernandes Gomes
Investigação dos padrões esteriométricos e fractais de filmes finos de LuMnO₃ produzidos por spin-coated / Igor Hernandes Gomes Marques . 2022
60 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Henrique Duarte da Fonseca Filho
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Óxidos multiferróicos. 2. Microscopia de força atômica. 3. LuMnO₃. 4. Filmes finos. I. Fonseca Filho, Henrique Duarte da. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

IGOR HERNANDES GOMES MARQUES

**INVESTIGAÇÃO DOS PADRÕES ESTERIONÔMETRICOS E FRACTAIS DE
FILMES FINOS DE LuMnO_3 PRODUZIDOS POR *SPIN-COATED***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, sob orientação do Prof. Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em _____ de maio de 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho – UFAM

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula – UFAM

Profa. Dra. Isabel Cristina Souza Dinola – EXTERNO

**MANAUS-AM
2022**

“Eu nunca me considerei um engenheiro ou inventor, mas eu mesmo um motor e agitador de odeias”

Enzo Ferrari

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Maria Gomes e Mauro Marques. Este trabalho é parte dos seus investimentos e dedicação. Todo esforço valeu a pena. A vocês eu dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor, meu Deus, por se fazer presente em todos os momentos, por ter-me dotado de saúde, sabedoria e disposição para alcançar mais uma vitória.

Agradeço ao meu orientador Professor Henrique por aceitar me conduzir neste trabalho de pesquisa. Sua motivação foi essencial para a conclusão.

Agradeço a todos os meus amigos, colegas e familiares, por serem compreensivos, às vezes críticos, mas sempre presentes do meu lado me dando a força que tanto necessitei.

Agradeço em especial a minha mãe Maria e meu pai Mauro pelo apoio que sempre me deram durante toda a minha vida e por todo o esforço investido na minha educação.

Agradeço ao meu grande amigo, Diniz Cantuária, que sempre esteve ao meu lado duranteo meu percurso acadêmico. Sempre presente nos momentos difíceis com uma palavra de incentivo. Obrigado por desejar sempre o melhor de mim, me apoiando e torcendo por mim.

Àqueles que duvidaram da minha força e que não acreditam no poder da ciência. Suas palavras me motivaram a provar exatamente o contrário. Muito obrigado.

Enfim, sou grato a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, propomos realizar análises qualitativas e quantitativas de superfícies de filmes finos de LuMnO_3 , depositados por spin-coated sobre Pt (111) / TiO_2 / SiO_2 / Si substratos, para avaliar seus padrões espaciais em função da temperatura de sinterização do filme. A microscopia de força atômica foi empregada para obter mapas topográficos que foram amplamente analisados por meio de técnicas de processamento de imagens e ferramentas matemáticas. Imagens topográficas 3D (tridimensionais) revelaram que os filmes sinterizados a 650°C e 750°C apresentaram a formação de superfícies mais lisas, enquanto o filme sinterizado a 850°C apresentou uma superfície mais rugosa com uma rugosidade quadrada média de $\sim 2,5$ nm. Na outra direção, a distribuição de altura da superfície para todos os filmes têm assimetrias e formas semelhantes, embora o filme sinterizado usando a temperatura mais alta tenha apresentado a menor densidade de picos ásperos e um formato de pico mais nítido. A análise de parâmetros fractais estão em fase de desenvolvimento. Os resultados iniciais sugerem que a combinação de parâmetros estereométricos e fractais pode ser especialmente útil para a identificação de padrões espaciais topográficos únicos em LuMnO_3 filmes finos, auxiliando na sua implementação em aplicações tecnológicas, como células solares fotovoltaicas e armazenamento magnético de informações e dispositivos spintrônicos.

Palavras chave: Óxidos multiferróicos; microscopia de força atômica; LuMnO_3 .

ABSTRACT

In this paper, we propose to perform qualitative and quantitative analysis of LuMnO₃ thin film surfaces, deposited by spin coating over Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si substrates, to evaluate their spatial patterns as a function of the film's sintering temperature. Atomic force microscopy was employed to obtain topographic maps that were extensively analyzed via image processing techniques and mathematical tools. 3D (three-dimensional) topographical images revealed that films sintered at 650°C and 750°C presented the formation of smoother surfaces, while the film sintered at 850°C displayed a rougher surface with a root mean square roughness of ~2.5 nm. On the other hand, the height distribution of the surface for all films has similar asymmetries and shape, although the film sintered using the highest temperature showed the lower density of rough peaks and a sharper peak shape. The fractal parameter analysis is in period of development. These first results suggest that the combination of stereometric and fractal parameters can be especially useful for identification of unique topographic spatial patterns in LuMnO₃ thin films, helping in their implementation in technological applications, such as photovoltaic solar cells and information magnetic data storage and spintronic devices.

Key words: Multiferroic oxide; Atomic force microscopy; LuMnO₃.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microscópio de força atômica – Ilustração	18
Figura 2 - Representação esquemática para materiais multiferróicos	23
Figura 3 - Esquema da estrutura ideal da perovskita ABX ₃ ,.....	25
Figura 4 - Equação utilizada para a determinação do coeficiente de lacunaridade.....	29
Figura 5 - Equação utilizada para a determinação do coeficiente de Hurst	29
Figura 6 - Equação utilizada para a determinação da sucolaridade fractal	30
Figura 7 - Equação utilizada para a determinação da entropia superficial	30
Figura 8 - Equação utilizada para normalizar o valor de E	31
Figura 9 - Mapas topográficos AFM 3D e histograma de alturas relativas de filmes finos de LuMnO ₃ de a,b) LuMnO ₆₅₀ , c,d) LuMnO ₆₅₀ e e,f) LuMnO ₆₅₀	33
Figura 10 - Renderizações qualitativas de linhas de contorno e sistemas de sulcos da microtextura da superfície de a,b) LuMnO ₆₅₀ , c,d) LuMnO ₇₅₀ ee,f) LuMnO ₈₅₀	38
Figura 11 - Representação polar das direções de textura da microtextura da superfície de a) LuMnO ₆₅₀ , b) LuMnO ₇₅₀ ec) LuMnO ₈₅₀	40
Figura 12 - Lacuparidade de superfície e PSD de a-b) LuMnO ₆₅₀ , c-d) LuMnO ₇₅₀ e d-e) LuMnO ₈₅₀ , respectivamente	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de altura superficial de filmes finos de LuMnO ₃ , conforme ISO 25178-2:2012	34
Tabela 2 - Parâmetros estereométricos dos filmes finos de LuMnO ₃ , de acordo com a norma ISO 25178-2:2012.	36
Tabela 3 - Parâmetros de microtextura superficial de filmes finos de LuMnO ₃ , de acordo com a ISO 25178-2:2012.....	38
Tabela 4 - Fractal e parâmetros fractais avançados de filmes finos de LuMnO ₃	43

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIACÕES E NOMENCLATURAS

(II) ((CH₃COO) ₂ Mn x4H₂O) - tetrahidrato de acetato de manganês

AFM - Microscopia de força atômica

CH₂CO₂H - Ácido acético glacial

DF - Dimensão fractal

FL – Lacunaridade fractal

FS - Suclaridade fractal

HNO₃ - Ácido nítrico

H-RMnO₃ – Trióxido manganês acidificado

LuMnO₃ - Tridioxido de Lutério Manganês

MnO₅ – Ozônio manganês

PSD - Densidade média do espectro de potência

Pt - Platina

Sa - Rugosidade média

Sall - Comprimento de autocorrelação

Sdq - Gradiente quadrático médio

Sdr - Medida da razão da área interfacial desenvolvida

Si – Silício

SiO₂ - Dióxido de Silício

Sk - Maior profundidade de rugosidade do núcleo

Smr1 - Valor médio da porção de material de pico

Smr2 - Porção de material de vale

Sp - Altura máxima do pico

Spc - Maior curvatura média aritmética do pico

Spd - Menor densidade de pico

Spk - Altura de pico reduzida

Sq - Rugosidade quadrática média

Str - Proporção de aspecto de textura

Sv - Altura máxima da cava

Svk - Profundidade de vale reduzida

Sz - Altura máxima

TI - Isotropia de textura

TiO₂ – Dióxido de titânio

Vmc - Volume do material do núcleo

Vmp - Volume do material de pico

Vvc - Volume vazio do núcleo

Vvv - Volume vazio dale

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Geral.....	16
2.2 Específicos	16
3 CAPITULO I – REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 Aplicações da Microscopia de Força Atômica.....	17
3.2 Material Multiferróico	21
3.3 Óxidos multiferróicos do tipo RMnO_3	23
4 CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Preparação das amostras	28
4.2 Análise morfológica por Microscopia de Força Atômica	28
4.3 Análise de parâmetros fractais	29
4.4 Análise do espectro de potência.....	29
4.5 Análise da Sucolaridade Fractal.....	30
4.6 Análise da entropia superficial.....	30
5 CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
5.1 Investigação de padrões estereométricos e fractais em filmes finos de LuMnO_3 produzidos por spin coating	32
5.2 Análise de morfologia em nanoescala de superfície	32
5.3 Avaliação estereométrica avançada	35
5.4 Avaliação estereométrica avançada	37
5.5 Caracterização fractal.....	40
6 - CONCLUSÕES GERAIS	44
REFERÊNCIAS.....	45
APENDICE A	49

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de óxidos multiferróicos do tipo 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 ampla aplicação em diversas áreas. A este respeito, eles são considerados materiais promissores para aplicações fotovoltaicas para a indústria de armazenamento magnético de informações, transdutores, sensores de campo magnético, muitos dispositivos de alta tecnologia, como memórias de acesso aleatório e dispositivos spintrônicos devido à sua propriedade de acoplamento magnetoelétrico interessante (LEE, 2012).

Algumas das manganitas de terra rara (R) do tipo H-RMnO_3 com estrutura perovskita fazem parte do sistema de óxido multiferróico e têm representado uma importante área de pesquisa para químicos de estado sólido e materiais e físicos aplicados nas últimas décadas, onde “H” caracteriza uma estrutura hexagonal com grupo espacial P63cm . A estrutura hexagonal com grupo cristalográfico (P63cm) é constituída por bipirâmides trigonais MnO_5 e, no plano basal (ab), as pirâmides estão ligadas nos cantos da base para construir uma rede triangular. Os íons de terras raras estão localizados entre essas camadas de MnO_5 e estão ligados aos átomos de oxigênio (BARCELAY, 2012).

Vários estudos experimentais e teóricos sobre as propriedades estruturais e magnéticas do LuMnO_3 na fase ferroelétrica têm sido relatados na literatura, embora ainda existam algumas questões importantes que permanecem sem resposta, por exemplo, a origem dos efeitos do tamanho do grão na correlação entre as magnetizações e estruturas. Além disso, relatos utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM) para estudos associados à superfície de filmes finos de LuMnO_3 são raros e de alguma forma uma ferramenta importante para avaliar propriedades físicas de superfícies para aplicação tecnológica (BARCELAY, 2021).

Usando um método químico simples, sintetizamos LuMnO_3 em soluções de precursores de filmes que foram revestidos por rotação em substratos de $\text{Pt (111) / TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Si}$. Nosso objetivo foi avaliar os padrões em nanoescala dos filmes usando uma combinação de parâmetros estereométricos e fractais avançados que, no momento, ainda não foram relatados. Temos utilizado vários métodos matemáticos e analíticos para a obtenção dos resultados. Especificamente, exploramos as ferramentas fornecidas pelo software comercial MountainsMap para fazer um trabalho de processamento de imagem extenso. Além disso,

usamos diferentes algoritmos para parâmetros fractais que não são fornecidos por software comercial.

Nossos resultados são apresentados neste trabalho em forma de capítulos. No primeiro capítulo apresentamos uma revisão narrativa de literatura, abordando os conceitos importantes sobre a aplicação da microscopia de força atômica, bem como os materiais multiferróicos. Ao longo do segundo capítulo apresentamos nossos materiais e métodos. Por fim, no terceiro capítulo apresentamos nossos resultados e discussões em forma de capítulo, que foi submetido e publicado pela revista *Advances in Materials Science and Engineering*, ISSN 1687-8434.

2. OBJETIVOS:

2.1 Objetivo Geral:

Avaliar os padrões em nanoescala dos filmes usando uma combinação de parâmetros estereométricos e fractais avançados.

2.2 Objetivos específicos:

- Investigar os parâmetros estereométricos e fractais em filmes finos de LuMnO_3 ;
- Explorar as ferramentas de análise fornecidas pelo software comercial *MountainsMap*;
- Realizar processamento de imagens com obtenção por Microscopia de Força Atômica;
- Utilizar diferentes algoritmos para parâmetros fractais que não são fornecidos por software comercial.

3. CAPÍTULO I - REVISÃO DA LITERATURA

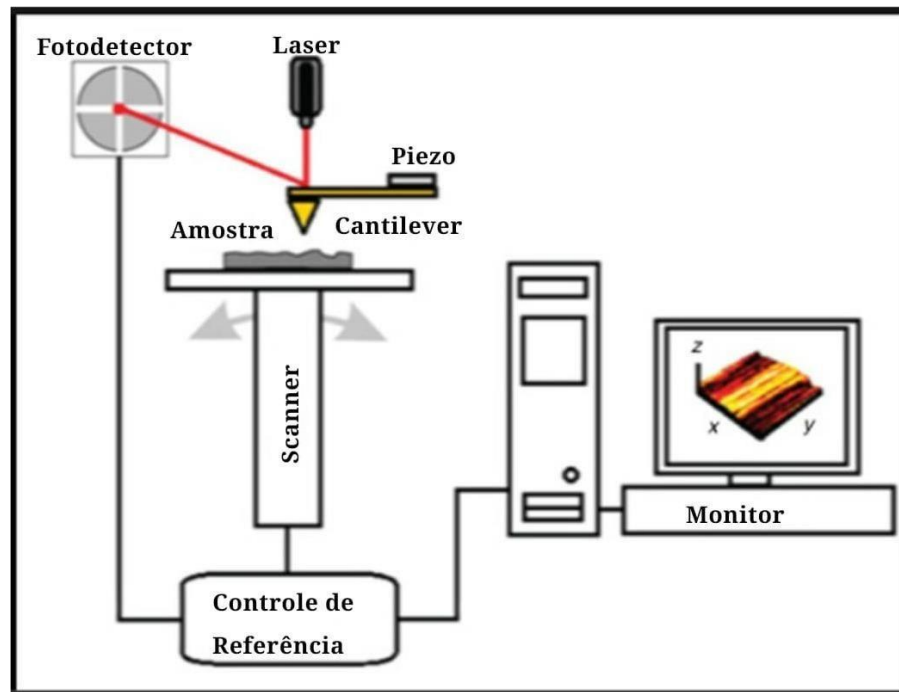
3.1 Aplicações da Microscopia de Força Atômica

O presente capítulo apresenta o resultado de uma revisão narrativa da literatura, realizada no base de dados periódicos Capes (<http://periodicos.capes.gov.br>), com utilização das seguintes palavras: microscopia de força atômica; aplicação da microscopia de força atômica, em língua portuguesa e inglesa. As palavras-chave foram utilizadas de forma isolada e combinada e foram selecionados artigos completos e revisados por pares. A finalidade é apresentar o estado da arte.

A microscopia de força atômica (AFM) é um método de imagem complementar para caracterização de filmes finos e vem sendo amplamente utilizado para caracterização micro estrutural (PINTO, 2013).

AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, os materiais a serem analisados e a distância entre a ponteira e a superfície. Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido as forças de *van der Waals* existentes na região. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira se aproxima muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir, conforme ilustrado na figura 1. Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar (PINTO, 2013; EATON, 2010).

Figura 1 – microscópio de força atômica – ilustração.



Fonte: Adaptado de Tararam (2017).

A técnica permite o mapeamento de superfície em alta resolução permitindo realizar uma análise quantitativa da rugosidade dos filmes em três dimensões, fornecendo dados sobre a microestrutura do dispositivo (ROTHMANN, 2017).

Conforme ilustrado na Figura 1, o monitoramento da ponta do AFM é o que nos retorna a movimentação da ponta durante a indentação, é a resposta do material analisado, e este é realizado por um dispositivo chamado transdutor de força. Este dispositivo deve ser construído para que crie uma voltagem proporcional à deformação sentida, não muito diferente de um transdutor piezoelétrico. No AFM o transdutor de força usualmente utilizado funciona da seguinte maneira: o laser do microscópio deve ser focado no cantilever, de tal forma que o reflexo deste esteja incidido no detector, desta forma, qualquer movimento que o cantilever fizer em resposta à indentação da superfície da amostra irá afetar o movimento do spot do laser no detector. Este tipo de transdutor de força é chamado de alavanca óptica (MOURA, 2022; SOUZA, 2017).

De acordo com a literatura, têm se buscado diferentes aplicações para a AFM. Destacam-se estudos na Física, Ciências Biológicas, Ciências dos Materiais, e suas aplicações em análise de material cerâmico, óxidos multiferróicos, bem como materiais de interesse da Engenharia Civil.

Com a finalidade de caracterizar filmes de TiO₂ (dióxido de titânio) alterados por Nb (nióbio), e posterior verificação de alterações físico-químicas, Moraes (2020) utilizou a Microscopia de Força Atômica. Pode ser observado que as amostras apresentavam grãos colunares, além da rugosidade e ausência de trincas. Associando a outras metodologias, o autor pode concluir que que filmes TiO₂:Nb podem associar propriedades de TCO (*transparent conductive oxide*) com características autolimpantes. A associação dessas propriedades em um mesmo material amplia a gama de aplicações tecnológicas desses filmes como, por exemplo, o seu uso na fabricação de células fotovoltaicas (MORAIS, 2020).

O efeito da temperatura nas propriedades fotocatalíticas de filmes finos multicamadas de materiais de Óxido com TiO₂-CeO₂ (dióxido de titânio - dióxido de cério) obtidos por *spin coating* foram analisadas com auxílio da AFM. Esses materiais são amplamente estudados para fotocatalise porque eles têm alta estabilidade química e a capacidade de degradar corantes orgânicos. Com a análise por AFM, pode-se perceber que o aumento da temperatura de cristalização causou o crescimento do tamanho do cristalito e da espessura do filme; além disso, aumentou a rugosidade aparente média dos filmes. O aumento de a rugosidade e a porosidade dos filmes finos proporcionaram uma maior superfície de contato com o corante, ocasionando maior atividade fotocatalítica. Com isso, pode-se concluir que o efeito sinérgico faz com que o filmes multicamadas possam ter propriedades fotocatalíticas superiores (NUNES, 2020).

Em relação à análise de materiais aplicados à odontologia, a AFM foi aplicada como técnica para analisar a rugosidade de resinas odontológicas bisacrílicas, com propósito de fornecer informações que permitam menor possibilidade de adesão de microrganismos colonizadores da cavidade oral (ÁVILA *et al.*, 2019).

Em relação a Engenharia de Alimentos, a AFM já permitiu obter uma visão detalhada das superfícies das micelas de caseína e suas superfícies irregulares e rugosas. De acordo com a pesquisa de Silva *et al.*, (2019), apesar de as propriedades coloidais das micelas de caseína serem conhecidas, ainda não há consenso sobre como as moléculas de caseína estão estruturadas em seu interior, com isso a AFM permitiu descrever de forma detalhada a estrutura das MC, com uma abordagem que se inicia pelos seus componentes primários culminando em sua estrutura supramolecular.

Rauschert (2017) destaca que atualmente as ciências biomédicas buscam melhorar o diagnóstico de várias enfermidades por meio de novos dispositivos em escalas nanométricas, e que Microscopia de força atômica se torna uma ferramenta fundamental para a investigação em diversas áreas do conhecimento, incluindo as ciências biológicas e biomédicas. O autor destaca ainda que essa ferramenta permite não somente o reconhecimento topográfico da amostra, como

também, aplicar forças controladas, enquanto se mede a sua deformação. Essa última condição é um grande potencial para estudos de amostras biológicas em condições fisiológicas.

Corroborando com estudos de interesse biomédico, Bolean (2017) apontou que a AFM é uma técnica muito adequada para identificar proteínas em superfícies de vesículas devido à sua capacidade de detectar diferenças na viscoelasticidade da membrana, realizando estudos pioneiros com proteolipossomas.

O estudo de Bolean (2017) com AFM fornece informações básicas, porém cruciais, sobre a estrutura dos microdomínios lipídico-proteína na superfície das microvesículas (MVs) que outras técnicas de microscopia não poderiam fornecer. Essa abordagem experimental pode fornecer informações sobre regiões específicas em vesículas lipídicas contendo proteínas complexas e pode ser explorada para esclarecer processos envolvendo heterogeneidade lateral nas membranas celulares, incluindo brotamento induzido por domínio e possivelmente formação de MV, ambos sendo considerado crítico para o processo de biomineralização (BOLEAN, 2017).

Utilizando a AFM pode-se verificar que patologias como alguns tipos de câncer e diabetes alteram a mecânica celular de maneira significativa e essas constatações podem possibilitar no novas terapias, bem como novas ferramentas diagnósticas (RAUSCHERT, 2017).

Conceição e colaboradores (2022) utilizaram a AFM e o microscópio óptico para investigar a superfície e a rugosidade da superfície da espécie vegetal *Dinizia excelsa*. Por essa técnica foi possível mensurar que a AFM revelou imagens mais sensíveis em escalas menores, podendo tornar-se uma técnica aplicável à laboratórios de fiscalização do desmatamento na Amazônia.

Ainda com relação à caracterização de novos materiais, Costa (2021) utilizou a AFM na caracterização de nanopartículas preenchidas com óleo essencial da espécie vegetal *Piper nigrum*. Com a utilização da técnica, o autor destaca que as imagens da superfície dos filmes poliméricos com as nanopartículas com e sem óleo essencial apresentam diferenças tanto na altura quanto no diâmetro das nanocápsulas, bem como a distribuição delas sobre a superfície devido à incorporação do óleo à síntese. Esses dados, por serem pioneiros podem servir como referência para outros sistemas nanotransportadores (COSTA, 2021).

A AFM também tem sido utilizada para análises de matérias de interesse da Engenharia civil. Conforme Macedo (2018), o microscópio de força atômica tem sido usado para caracterização microestrutural de ligantes asfálticos, a partir da identificação de suas frações constituintes. Entretanto, a autora aponta que, para ligantes asfálticos, pode-se concluir

que o método expedito mais apropriado para a caracterização qualitativa de microestruturas de ligantes por meio de topografia com o uso do AFM é o *heat cast method* associado ao emprego do *spin coater*, diferente da técnica que empregamos em nossos experimentos.

Outro importante estudo com a utilização da AFM em materiais de interesse da construção civil refere-se a pesquisa de Osmari (2016). Nesse trabalho, a autora avaliou o potencial de rejuvenescimento de um ligante asfáltico a partir do emprego de resíduo de óleo vegetal. O ligante foi testado nos estados: virgem, envelhecido e rejuvenescido, em ensaios de caracterização de propriedades fundamentais do material, como viscosidade, módulo de cisalhamento dinâmico e ângulo de fase. Os resultados obtidos pela AFM indicaram que o resíduo foi de fato eficiente na recuperação das características originais do ligante envelhecido, já que reduziu sua viscosidade e rigidez e aumentou o seu ângulo de fase a níveis semelhantes aos do ligante virgem (OSMARI, 2016).

Como resultado da revisão narrativa supramencionada, pode-se observar que a ferramenta AFM, com o passar dos anos, tem sido aplicada às diferentes áreas de pesquisa. Destacou-se a utilização nas ciências exatas no campo da física, ciência engenharia e nanotecnologia de materiais, bem como em pesquisas envolvendo materiais de interesse da Engenharia Civil. Destacam-se também, pesquisas recentes com a utilização da ferramenta aplicada às ciências biológicas, em estudos fisiológicos, patológicos, biofísicos e de materiais biomédicos.

3.2 Material Multiferróico

O presente capítulo é uma revisão da literatura, apresentado em forma de revisão narrativa e tem objetivo destacar conceitos e facilitar a compreensão dos materiais multiferróicos e óxidos multiferróicos. As informações aqui apresentadas servem de fundamentação teórica para a aplicabilidade de nosso experimento.

Os conceitos e aplicações apresentados são resultantes de extensa pesquisa textual, por meio de livros, artigos e trabalhos de pós-graduação, como dissertações e teses. Foram utilizados trabalhos em língua inglesa, portuguesa e espanhola.

A definição original para o termo multiferróico envolve a presença de duas ou mais formas primárias de ordenamento ferróico (ferroelasticidade, ferroeletricidade, ferromagnetismo) em uma mesma matriz. Entretanto, o principal foco de recentes pesquisas relacionadas a esta área consiste na busca por materiais que combinem alguma forma de ordenamento magnético (ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo e etc.) com

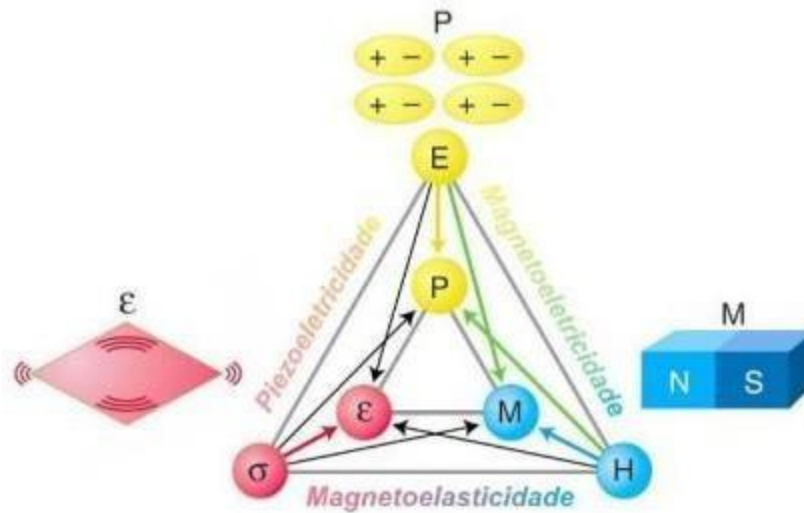
a presença de ferroeletricidade, originando a denominação de materiais magnetoelétricos. O interesse por tais materiais está estritamente relacionado à perspectiva de controlar cargas através de campos magnéticos, bem como spins através de campo elétrico, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos ultra rápidos, densos e com baixo consumo de energia, tais como atuadores, transdutores, memórias de múltiplos estados, FeRAMs e outros (CHEONG, 2007).

De acordo com Fabbris (2009), esse fenômeno foi inicialmente observado na década de 50, mas somente a partir do final da década de 90 a comunidade científica voltou a estudá-lo ativamente, principalmente após o artigo de HILL (2000), no qual ela discute o porquê de existirem poucos magnetos ferroelétricos. A compreensão dos mecanismos responsáveis por esse fenômeno é alvo de diversos estudos recentes na literatura, sendo inclusive o tema exclusivo do volume 20, edição 43 da revista *“Journal of Physics: Condensed Matter”*.

A descrição temporal do impulso em estudos envolvendo materiais multiferróicos é corroborada por Sugimoto (2020) ao destacar que esses estudos ficaram um tempo sem gerar grande atenção, por motivos desconhecidos. Entretanto, por volta de 2002 o interesse foi renovado. Dentre alguns fatores que levaram a isto estão às melhorias das técnicas de preparação e estudo de filmes finos de óxidos. Com esses avanços foram descobertos novos sistemas multiferróicos com propriedades muito atraentes, em especial com relação ao acoplamento entre os ordenamentos magnético e ferroelétrico. Isto possibilitou a produção de materiais multiferróicos multifuncionais com coexistência das propriedades magnéticas e ferroelétricas, ou magnoelétrica

A combinação de diferentes propriedades físicas e químicas em um determinado material é uma alternativa promissora no desenvolvimento de novas tecnologias devido, principalmente, à rica funcionalidade desses novos candidatos. Em particular, o desenvolvimento maciço da indústria eletrônica no último século teve como pilares materiais que apresentam, principalmente, propriedades ferroelétricas e magnéticas, possibilitando um avanço tecnológico notório para a otimização de dispositivos de armazenagem, transformadores elétricos, circuitos integrados e outros (RIBEIRO, 2019; SPALDIN, 2017; ERENSTEIN, 2006).

Figura 2. Representação esquemática para materiais multiferróicos. Os campos Elétrico (E), Magnético (H) e a deformação (σ) controlam a polarização (P), magnetização (M) e tensão mecânica (ϵ), respectivamente. Os diferentes acoplamentos entre as propriedades originam os efeitos piezoelétricos, magnetoelásticos e magnetoelétricos.



Fonte: RIBEIRO, 2019.

Na figura 2, as setas indicam, por exemplo, que quando um material multiferróico é submetido a um estímulo externo alterno (magnético, elétrico ou elástico), surgem no material grandezas tensoriais estáveis de magnetização (M_{ij}), polarização (P_{ij}) e deformações (s_{ij}), respectivamente. Observa-se que o campo elétrico (E), o campo magnético (H), e a tensão mecânica (σ) controlam a polarização (P), a magnetização (M) e a deformação elástica (ϵ), respectivamente. Nos materiais ferróicos P, M e ϵ surgem espontaneamente para produzir a ferroeletricidade, o ferromagnetismo e a ferroelasticidade, respectivamente.

Para Camejo (2017) em um material multiferróico a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferróico conduz à interações adicionais. Por exemplo, nos materiais magnetoelétricos um campo magnético pode controlar a polarização elétrica, enquanto que um campo elétrico pode controlar a magnetização (NEATON, 2005). Muitos materiais multiferróicos, principalmente as denominadas perovskitas, são também ferroelásticos, isto é, uma mudança de sua polarização elétrica é acompanhada por uma deformação no material. Como resultado, esses materiais são utilizados para converter ondas sonoras e energia mecânica, em sinais elétricos para sonares e impulsos elétricos em vibrações mecânicas respectivamente (NEATON, 2005).

De acordo com Ribeiro (2019), a maioria dos materiais multiferróicos estudados correspondem a uma classe conhecida como óxidos complexos, ou seja, materiais que apresentam sua rede cristalina constituída por dois ou mais metais de transição (usualmente 3d)

e o oxigênio. Nesses sistemas, a natureza intermediária das ligações químicas (covalente-iônicas) origina uma alta polarização espontânea na estrutura cristalina (ferroeletricidade), enquanto que os elétrons desemparelhados altamente localizados nos orbitais de valência dos metais conferem o comportamento magnético.

Corroborando, Paranhos (2011) destaca que esses materiais apresentam um grande leque de aplicações nas áreas de eletrônica e informática e, em especial, em dispositivos de armazenamento de dados. Através de materiais multiferróicos é possível propor um armazenamento do tipo quadribit, onde pode se unir a polarização elétrica + ou – (ferroeletricidade) com estado de *spin up* e *down* (ferromagnetismo).

Ainda de acordo com Fabbri (2009), de modo geral pode-se dividir a origem da multiferroicidade nos materiais magnetoelétricos em dois grupos como proposto na literatura. Nos compostos do tipo I, as propriedades ferroelétricas e magnéticas são fracamente acopladas indicando que existem mecanismos físicos distintos atuando no material. Os multiferróicos desse tipo têm o magnetismo associado a um átomo tipicamente magnético, que em geral é manganês ou ferro. Já o caráter ferroelétrico é explicado por diferentes mecanismos microscópicos, como a presença de bismuto ou chumbo que distorcem as nuvens eletrônicas graças a presença de um par de elétrons na última camada que não participam da ligação os chamados “*lone pairs*”, bem como a presença de uma distorção estrutural que leve à ferroeletricidade. Já nos multiferróicos do tipo II, a ferroeletricidade só existe quando há (anti) ferromagnetismo, indicando que essas propriedades estão correlacionadas. As duas principais origens da ferroeletricidade nesses compostos são estruturas espirais de spins e o fenômeno de magneto-estrição. Entre os principais grupos pertencentes a este tipo estão compostos como $TbMnO_3$, $Ni_3V_2O_8$ e a família RMn_2O_5 (R = Terra Rara, Y ou Bi).

Dentre as novas classes de materiais que tem gerado grande atenção destacam-se os óxidos de metais magnéticos de estrutura perovskita, que podem ser considerados materiais multifuncionais por apresentarem os ordenamentos elétricos e magnéticos.

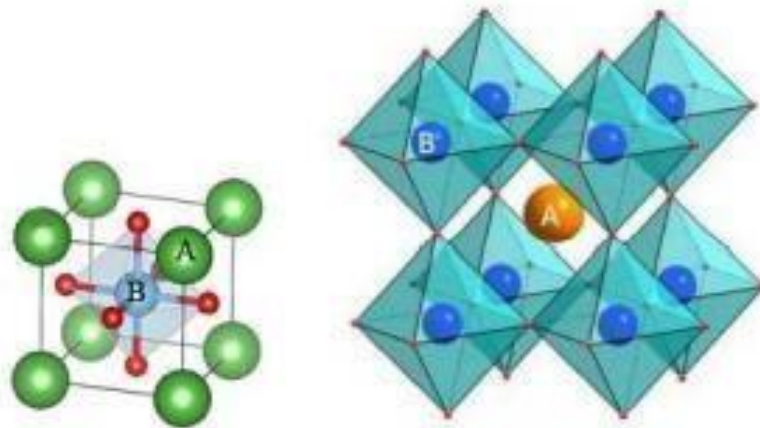
3.3 Óxidos multiferróicos do tipo $RMnO_3$

Em 1950 foi publicado por Van Santen o primeiro artigo sobre as manganitas de valência mista. Desde então, muitos estudos foram realizados com o intuito de se entender um pouco mais sobre as propriedades deste material. O termo manganita, a rigor, era atribuído a compostos com Mn tetravalente. Van Santen e Jonker, em 1950, foram os primeiros a chamar também de “manganitas” os compostos com Mn trivalente e de valência mista. As manganitas

estudadas nesse trabalho se cristalizam em uma estrutura do tipo perovskita ABX_3 , onde o sítio A é ocupado por elementos terra rara e/ou alcalino terroso e B é ocupado por um íon di, tri e até polivalente (ANDRADE, 2003; JONKER e SANTEN, 1950).

De acordo com Barcelay (2012) a partir de seus estudos, foi possível considerar a forma ideal da perovskita ABX_3 , onde os cátions do sítio “A” são geralmente maiores que os cátions do sítio “B” e similares aos ions do sítio “X”, conforme ilustrados na Figura 3.

Figura 3. Esquema da estrutura ideal da perovskita ABX_3 , mostrando o octaedro e a coordenação cubo-octaedro dos sítios catiônicos B e A, respectivamente.



Fonte: BARCELAY, 2012.

Ainda de acordo com a revisão de Barcelay (2012) nas manganitas de terras raras o elemento de transição do tipo $RMnO_3$ são algumas das estruturas que cristalizam em uma estrutura perovskita de menor simetria.

$RMnO_3$ (R = La-Lu) são uma classe intrigante de manganitas de terras raras que exibem propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas variadas com raio decrescente do cátion de terras raras. Sistemas de óxidos multiferróicos do tipo $RMnO_3$ são materiais que apresentam propriedades singulares de ferromagnetismo e ferroeletricidade em uma única fase, possibilitando ampla aplicação em diversas áreas. A respeito disso, eles são considerados materiais promissores para aplicações fotovoltaicas para a indústria de armazenamento magnético de informações, transdutores, sensores de campo magnético, muitos dispositivos de alta tecnologia, como memórias de acesso aleatório e dispositivos spintrônicos devido à sua propriedade de acoplamento magnetoelétrico interessante (RAJENDRAN, 2021; SUBRAMANIAN, 2019).

Nas manganitas de terras raras ou elementos de transição têm atraído imensa atenção devido apresentarem vários fenômenos físicos. Usualmente esses materiais de fórmula geral

RMnO_3 cristalizam em dois tipos de estruturas cristalográficas: hexagonal ou ortorrômbica, dependendo do raio iônico do íon no sítio “A” e as condições de preparação do mesmo. A estrutura hexagonal com grupo cristalográfico ($P63cm$) é constituída por bipirâmides trigonais MnO_5 e, no plano basal (ab), as pirâmides estão ligadas nos cantos da base para construir uma rede triangular. Os íons de terras raras estão localizados entre essas camadas de MnO_5 e estão ligados aos átomos de oxigênio (TAN, 2020).

De acordo com Sim *et al.*, (2018) e Cano (2014), algumas das manganitas de terra rara (R) do tipo H-RMnO_3 com estrutura perovskita fazem parte do sistema de óxido multiferróico e têm representado uma importante área de pesquisa para químicos de estado sólido e materiais e físicos aplicados nas últimas décadas, onde “H” caracteriza uma estrutura hexagonal com grupo espacial $P63cm$. A estrutura hexagonal com grupo cristalográfico ($P63cm$) é constituída por bipirâmides trigonais MnO_5 e, no plano basal (ab), as pirâmides são ligadas nos cantos da base para construir uma rede triangular. Os íons de terras raras estão localizados entre essas camadas de MnO_5 e estão ligados aos átomos de oxigênio.

Os óxidos multiferróicos do tipo H-LuMnO_3 têm sido extensivamente investigados porque exibem efeitos magnetoelétricos e magnetoelásticos. Portanto, este sistema é um material interessante para aplicação em dispositivos fotovoltaicos ferroelétricos. Atualmente, muitos estudos de pesquisa têm se concentrado nas várias formas desses materiais, como pós, nanoestruturas, bulk e filmes finos. O desenvolvimento de tecnologias de deposição de filmes finos multiferróicos, que permitem a deposição de estruturas formadas por deformação, foi um passo importante para ajustar as funcionalidades do material, proporcionando um grau adicional de liberdade em novos materiais (SOUCHKOV *et al.*, 2003; FIGUEIRAS *et al.*, 2017; BARCELAY, 2012; FU *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2015; LU *et al.*, 2013; RODDATIS, 2013; LIN *et al.*, 2016; JABAROV *et al.*, 2019 e ZHANG *et al.*, 2013).

Vários estudos experimentais e teóricos sobre as propriedades estruturais e magnéticas do LuMnO_3 na fase ferroelétrica foram relatados na literatura, embora ainda existam algumas questões importantes que permanecem sem resposta, por exemplo, a origem dos efeitos do tamanho do grão na correlação entre as magnetizações e estruturas. Além disso, os relatos utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM) para estudos associados à superfície de filmes finos de LuMnO_3 são raros e alguma de forma uma ferramenta importante para propriedades físicas de superfícies para aplicação tecnológica (FIGUEIRAS *et al.*, 2017; BARCELAY, 2012; IMAMURA *et al.*, 2006).

Nos últimos anos, estudos morfológicos têm sido explorados porque a técnica de AFM é fortemente sensível e precisa. É importante mencionar que materiais multiferróicos contribuem para o desenvolvimento de novos métodos científicos (SOBOLA *et al.*, 2020).

Além disso, os mapas topográficos obtidos por AFM nos permitem acessar vários parâmetros, como estereométrico, fractal, multifractal e densidade do espectro de potência (PSD), que são muito úteis para caracterização de superfícies em micro ou nanoescala. (TALU *et al.*, 2020; FATTAHI *et al.*, 2020; BARCELAY *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020; BRAMOWICZ *et al.*, 2016; SOBOLA, 2017; YADAV, *et al.*, 2012; SHAKOURY *et al.*, 2020; TALU *et al.*, 2015; BARCELAY *et al.*, 2020; SENTHIKUMAR *et al.*, 2005).

Por este motivo, explorando a morfologia em nanoescala de LuMnO_3 , filmes finos podem fornecer respostas confiáveis sobre o efeito da temperatura de sinterização na formação de sua topografia. Isso pode revelar como os padrões espaciais de sua superfície, como rugosidade, densidade de pico, forma dos picos, qualidade da textura, uniformidade de distribuição de altura e heterogeneidade de distribuição de textura topográfica são afetados quando há coalescência de grãos na superfície.

4 CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das amostras

A proposta do trabalho é analisar o LuMnO_3 conforme a metodologia de Barcelay (2012), que consiste em:

Para produzir uma solução precursora de LuMnO_3 , nitrato de lutécio (III) hidratado 99,99% puro (fornecido pela empresa química Aldrich), foi previamente dissolvido, a 50°C , em ácido acético glacial ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) e ácido nítrico (HNO_3), com mistura de proporção molar de 2: 1, durante 24 h.

Em seguida, tetra-hidrato de acetato de manganês (II) ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 99,99% puro (fornecido pela empresa Merck), foi adicionado estequiometricamente à solução precursora de lutécio.

A solução resultante foi estabilizada, com 2-metoxietanol puro, em uma proporção molar de solvente (2:1:6) ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{HNO}_3 / \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) durante 24 horas, atingindo uma concentração de 0,2 molar, seguindo a mesma metodologia de Barcelay (2012).

As soluções precursoras de LuMnO_3 foram depositadas em substratos metalizados de Pt (platina) (111) (150 nm) / Ti (titânio) (70 nm) / (óxido de silício) SiO_2 (500 nm) / Si (1 nm) fornecidos pela empresa SVM com uma área de 144 cm^2 usando um instrumento Laurell WS-400-6NPP.

Assim, a solução que caiu no substrato foi revertida por rotação a 3000 rpm durante 60s e a camada verde resultante foi seca a 80°C em uma placa quente por 1 min e pré-sinterizada a 400°C em um forno tubular por 10 minutos.

Este processo foi repetido 8 vezes para obter filmes finos de pré-sincronia com espessuras de aproximadamente 260nm, conforme propõe Barcelay (2012).

Posteriormente, os filmes de pré-sinterização foram sinterizados a 650°C , 750°C e 850°C durante 1 hora rotulados como LuMnO650 , LuMnO750 e LuMnO850 , respectivamente, de acordo com a temperatura em que foram sinterizados.

4.2 Análise morfológica por Microscopia de Força Atômica

A morfologia dos filmes foi analisada em microscópio de força atômica (*Veeco Multimode NanoScope IVa*) operando no modo de escaneamento de 1,0 Hz, áreas de varredura de $2,5 \times 2,5\mu\text{m}^2$ e resolução de 256×256 pixels.

A análise completa da morfologia dos filmes finos LuMnO₃ foi baseada na avaliação dos parâmetros estereométricos de acordo com a norma ISO 25178-2: 2012.

Com essa metodologia avaliamos altura, característica, espacial, funcional, híbrido, volume e núcleo. Além disso, renderizações qualitativas, como linhas de contorno, sulcos e direções de textura, obtidas por transformadas de Fourier na função altura para avaliação de microtextura de superfície dos filmes.

4.3 Análise de parâmetros fractais

Determinamos os parâmetros fractais avançados para estudar a microtextura de superfície. A dimensão fractal foi calculada usando o método de caixa de contagem descrito por Mandelbrot e Wheeler (1983).

A lacunaridade fractal foi calculada usando um modelo descrito por Salcedo *et al.* (2016). A partir da curva de lacunaridade, estimamos o coeficiente de lacunaridade (β) utilizando equação mostrada na Figura 4, para a obtenção de dados sobre homogeneidade da textura superficial, onde $L(r)$ é lacunaridade, α é uma constante, e r é o tamanho da caixa.

Figura 4: equação utilizada para a determinação do coeficiente de lacunaridade:

$$L(r) = \alpha \cdot r^\beta$$

Fonte: SALCEDO *et al.*, 2016

4.4 Análise do espectro de potência

A densidade do espectro de potência média (PSD) das regiões fractais dos espectros foi calculada por meio de gráficos linearizados obtidos de acordo com a teoria matemática explicada por Jacobs *et al.* (2017). A partir do gráfico linearizado, estimamos os coeficientes de Hurst de todos os espectros usando a equação apresentada na Figura 5, de acordo com Jacobs *et al.* (2017), onde γ é a inclinação da curva linearizada que foi obtida usando o software WsxM © 5.0.

Figura 5: equação utilizada para a determinação do coeficiente de Hurst:

$$H_c = \frac{\gamma - 2}{2}$$

Fonte: JACOBS *et al.*, 2017

4.5 Análise da sucolaridade fractal

A sucolaridade fractal (FS) foi calculada utilizando o modelo descrito por Melo e Conci (2008), onde, a partir da equação apresentado na figura 7, os valores calculados foram obtidos para todos os filmes finos, onde dir é a direção de entrada do líquido, $P_o(T(k))$ é a porcentagem de ocupação, $T(k)$ são caixas de tamanho igual $T(n)$, PR é a pressão de ocupação e P_c é a posição do centróide (x, y).

Figura 6: equação utilizada para a determinação da sucolaridade fractal:

$$FS(T(k), dir) = \frac{\sum_{k=1}^n P_o(T(k)) \cdot P(T(k), p_c)}{\sum_{k=1}^n PR(T(k), p_c)}$$

Fonte: CONCI, 2008.

4.6 Análise da entropia superficial

A entropia superficial (E) foi obtida a partir da descrição da teoria da informação usando a equação da Entropia de Shannon (2010) apresentado na Figura 7, onde p_{ij} é atribuído como a probabilidade de que um termo da matriz de altura promova uma uniformidade completa de distribuição de altura promova uma uniformidade completa de distribuição de altura: h_{ij}

Figura 7: equação utilizada para a determinação da entropia superficial:

$$E^{(2)} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N p_{ij} \cdot \log p_{ij}$$

Fonte: SHANNON, 2010.

O valor obtido foi centralizado e normalizado de acordo com a equação proposta por Matos (2018), apresentada na figura 8, para nos dar um valor normalizado de E .

Figura 8: equação utilizada para normalizar o valor de E :

$$E = \frac{E^{(2)} - E_{\min}^{(2)}}{E_{\max}^{(2)} - E_{\min}^{(2)}}$$

Fonte: MATOS, 2018.

Os factores estão calculados a partir da equação entropia de Shannon (2010), que é baseada na teoria da informação e dar-nos uma medida normalizada de E . FS e E foram obtidos usando algoritmos programados no *software RStudio*© Versão 1.3.1093, enquanto FL usando *FORTRAN 77*. Todos os parâmetros fractais avançados foram calculados a partir da matriz topográfica AFM extraída pelo *software WSXM*. As rotinas computacionais foram programadas em linguagem R (para FS e E) e Fortran 77 (para FL). $E_{\min}^{(2)} E_{\max}^{(2)}$.

Para calcular a precisão dos experimentos, utilizamos a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey com p valor 0,05, para todos os filmes finos foram realizadas quatro medidas em regiões aleatórias ao longo da superfície.

5. CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Investigação de padrões estereométricos e fractais em filmes finos de LuMnO_3 produzidos por *spin coating*

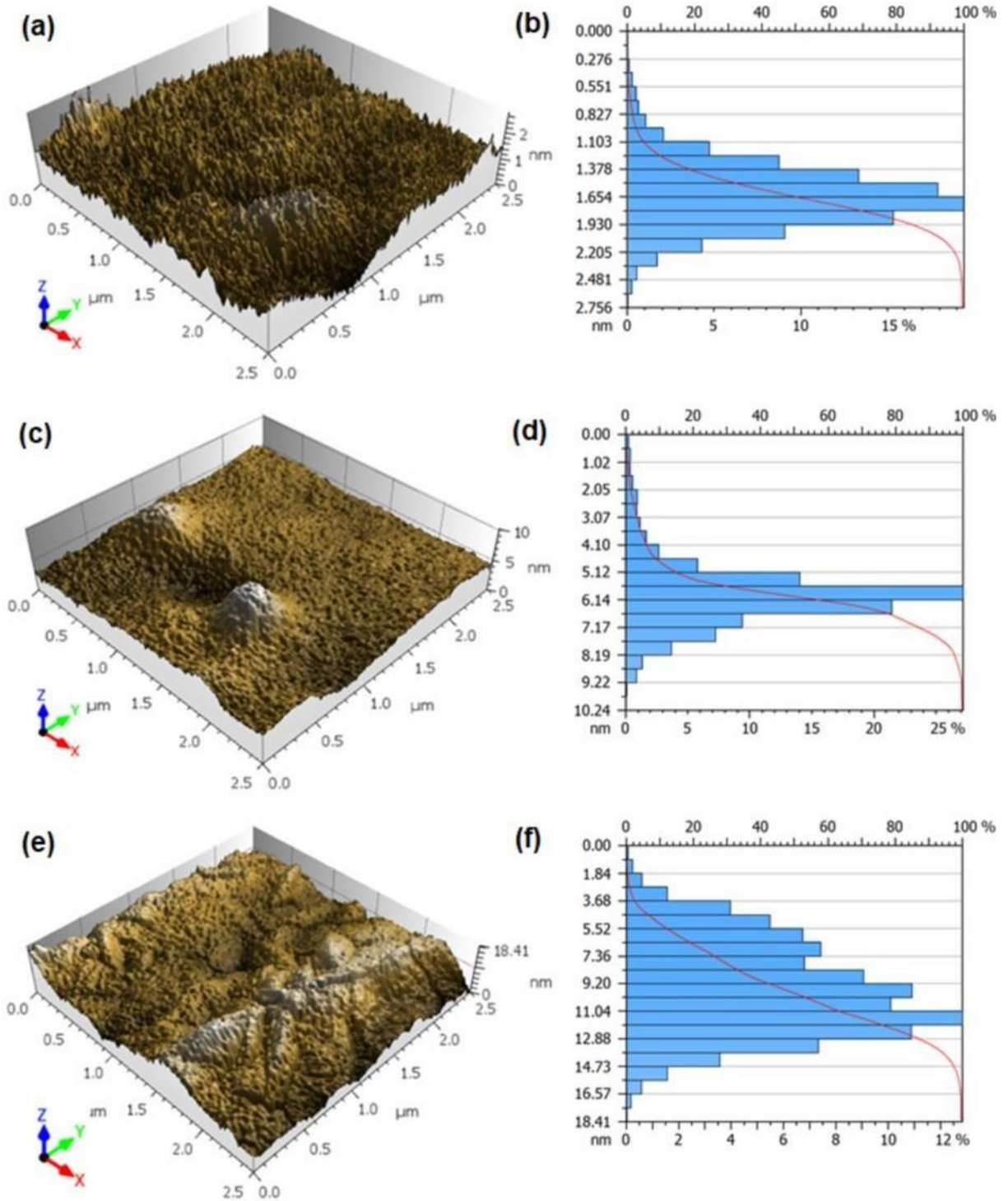
Este capítulo apresenta os resultados da pesquisa, bem como suas discussões e conclusões. O resultado é apresentado na forma de artigo que foi submetido, aceito e publicado pelo periódico *Advances in Materials Science and Engineering*, ISSN 1687-8434, conforme trazemos no Apêndice A. As análises qualitativas e quantitativas de superfícies de filmes finos de LuMnO_3 , depositados por *spin-coated* sobre Pt (111) / TiO_2 / SiO_2 / Si substratos, para avaliar seus padrões espaciais em função da temperatura de sinterização do filme.

A microscopia de força atômica foi empregada para obter mapas topográficos que foram amplamente analisados por meio de técnicas de processamento de imagens e ferramentas matemáticas. Os resultados sugerem que a combinação de parâmetros estereométricos e fractais pode ser especialmente útil para a identificação de padrões espaciais topográficos únicos em LuMnO_3 filmes finos, auxiliando na sua implementação em aplicações tecnológicas, como células solares fotovoltaicas e armazenamento magnético de informações e dispositivos spintrônicos.

5.2 Análise de morfologia em nanoescala de superfície

A morfologia em nanoescala dos filmes finos de LuMnO_3 sinterizados a 650, 750 e 850 °C é apresentada na figura 9. Como pode ser visto, as duas temperaturas de sinterização mais baixas (LuMnO_{650} e LuMnO_{750}) promoveram a formação de superfícies mais lisas, enquanto a temperatura mais alta proporcionou uma superfície mais áspera. Na Fig. 9e, é possível observar os grandes contornos nas regiões mais montanhosas, o que se refere ao contorno dos grãos como pode ser melhor observado na Fig. 9 (material complementar), que apresenta as imagens da figura 9 em 2-D. Esse comportamento se deve à grande reorganização do cristal, que pode estar associada ao crescimento de grãos, movimento de discordância e isotropia da microtextura superficial, que ocorreu devido à maior coalescência dos grãos.

Figura 9. Mapas topográficos AFM 3D e histograma de alturas relativas de filmes finos de LuMnO₃ de a,b) LuMnO₆₅₀, c,d) LuMnO₆₅₀ e e,f) LuMnO₆₅₀



Fonte: O autor (2021).

A morfologia avaliada é semelhante à encontrada em outros trabalhos publicados anteriormente, onde estudou-se o efeito da temperatura de sinterização e confirmou-se que somente após 850 °C houve a formação completa da fase policristalina pura de LuMnO₃.

Este sistema também é atribuído a ter uma fase hexagonal ou estrutura monocristalina. De fato, os parâmetros de altura mostrados na tabela 1 confirmam a observação qualitativa, pois o LuMnO₈₅₀ apresentou a maior rugosidade topográfica, que foi calculada tanto para a rugosidade média (Sa) (~ 1,8 nm) quanto para a rugosidade quadrática média (Sq) (~ 2,5 nm). Além disso, o padrão topográfico é semelhante para altura máxima do pico (Sp), altura máxima do pit (Sv) e altura máxima (Sz), mostrando que há uma persistência de padrões topográficos em LuMnO₈₅₀ significativamente diferentes de LuMnO₆₅₀ e LuMnO₇₅₀

Tabela 1. Parâmetros de altura superficial de filmes finos de LuMnO₃, conforme ISO 25178-2:2012

Parâmetro	Unidade	LuMnO650	LuMnO750	LuMnO850
Altura				
Sq	[nm]	0.30 ± 0.03	0.61 ± 0.35	2.48 ± 0.53
Ssk*	[-]	0.33 ± 0.15	0.39 ± 0.43	0.22 ± 0.08
Sku*	[-]	3.60 ± 0.31	4.24 ± 1.37	3.17 ± 0.45
Sp	[nm]	1.38 ± 0.21	2.78 ± 1.86	8.23 ± 0.82
Sv	[nm]	1.18 ± 0.16	2.62 ± 0.95	9.09 ± 1.94
Sz	[nm]	2.56 ± 0.18	5.40 ± 2.80	17.27 ± 2.32
Sa	[nm]	0.24 ± 0.02	0.45 ± 0.22	1.81 ± 0.43

Fonte: O autor (2021)

Nota: Amostras sem diferença significativa (ANOVA) *One-Way* e Teste de Tukey ($p > 0,05$).

As frequências relativas das alturas topográficas mostradas nas figuras. 9b, 9d e 9f revelam que a distribuição de altura da superfície dos filmes tem assimetrias e forma semelhantes. Em outras palavras, embora as distribuições não sejam gaussianas, como $Sku \neq 3$ e $Ssk \neq 0$, todos os padrões topográficos têm inclinação para a direita (Ssk com sinal +) e distribuição leptocúrtica ($Sku > 3$) (Tabela 1).

A curva vermelha em forma de S observada em todos os histogramas de altura relativa é a curva *Abbott-Firestone* que expõe uma linha amplamente suave para todas as superfícies, como resultado da assimetria e forma de distribuição semelhantes para as alturas topográficas. Isso indica que para profundidades recorrentes ocorre um aumento progressivo do conteúdo do material coberto em relação à área avaliada, o que foi observado para todas as superfícies sem diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$).

5.3. Avaliação estereométrica avançada.

A relação entre os padrões topográficos e a microtextura dos filmes foi avaliada usando parâmetros estereométricos mais específicos que são mostrados na tabela 2. Nesta tabela, os parâmetros funcionais dos padrões topográficos sugerem que a microtextura LuMnO850 é fortemente diferente de LuMnO650 e LuMnO750.

Especificamente, observa-se para LuMnO850 uma maior razão de material areal inverso (S_{mc}), o que não é observado em nenhum outro filme. Esse comportamento também é observado para a altura extrema de pico (S_{xp}). Além disso, os parâmetros de espessura e volume do núcleo, cujas definições são mostradas na figura 9 (material suplementar), confirmam que a distribuição de rugosidade é responsável por formar uma microtextura com padrões mais intensos, como observado para LuMnO850.

A este respeito, LuMnO850 tem a maior profundidade de rugosidade do núcleo (S_k), altura de pico reduzida (S_{pk}) e profundidade de vale reduzida (S_{vk}) (Tabela 2). Além disso, o valor médio da porção de material de pico (S_{mr1}) e porção de material de vale (S_{mr2}) não oscilam ($p > 0,05$), mostrando que a porcentagem de material que representa os padrões de pico relacionados a S_{pk} e S_{vk} permanece estável.

Da mesma forma, todos os parâmetros de volume da superfície do núcleo associados ao material de pico ou vale mostram que LuMnO850 possui padrões mais intensos. Na verdade, isso é registrado pelo volume vazio do vale (V_{vv}), volume vazio do núcleo (V_{vc}), volume do material de pico (V_{mp}) e volume do material do núcleo (V_{mc}) (Tabela 2).

Esses resultados confirmam a observação qualitativa feita na figura 9E, sugerindo que uma maior espessura e volume de material são observados na topografia formada.

Tabela 2. Parâmetros estereométricos dos filmes finos de LuMnO₃, de acordo com a norma ISO 25178-2:2012.

Parâmetro	Unidade	LuMnO650	LuMnO750	LuMnO850
Funcional				
Smc	[nm]	0.39 ± 0.04	0.70 ± 0.32	3.04 ± 0.80
Sxp	[nm]	0.54 ± 0.05	1.10 ± 0.59	4.23 ± 0.57
Sk	[nm]	0.72 ± 0.07	1.23 ± 0.40	6.00 ± 1.69
Spk	[nm]	0.39 ± 0.05	0.98 ± 0.86	2.58 ± 0.20
Svk	[nm]	0.27 ± 0.04	0.60 ± 0.40	2.00 ± 0.30
Smr1*	[%]	12.43 ± 0.85	11.87 ± 2.13	12.88 ± 0.68
Smr2*	[%]	90.57 ± 0.88	88.70 ± 3.53	90.55 ± 2.62
Vmp	[$\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$]	1.9e ⁻⁰⁵ ± 2.8e ⁻⁰⁶	5.1e ⁻⁰⁵ ± 4.8e ⁻⁰⁵	1.2e ⁻⁰⁴ ± 8.6e ⁻⁰⁶
Vmc	[$\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$]	2.6e ⁻⁰⁴ ± 2.8e ⁻⁰⁵	4.7e ⁻⁰⁴ ± 2.0e ⁻⁰⁴	2.0e ⁻⁰³ ± 5.3e ⁻⁰⁴
Vvc	[$\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$]	3.8e ⁻⁰⁴ ± 4.0e ⁻⁰⁵	6.8e ⁻⁰⁴ ± 3.2e ⁻⁰⁴	2.9e ⁻⁰³ ± 7.9e ⁻⁰⁴
Vvv	[$\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$]	3.1e ⁻⁰⁵ ± 3.3e ⁻⁰⁶	6.8e ⁻⁰⁵ ± 4.3e ⁻⁰⁵	2.3e ⁻⁰⁴ ± 2.7e ⁻⁰⁵
Característica				
Spd	[1/ μm^2]	122.04±12.04	53.56±29.05	10.73±2.78
Spc	[1/ μm^2]	2.82±0.08	3.73±0.76	7.56±0.16
Hibrido				
Sdq	[-]	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.05 ± 0.01
Sdr	[%]	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.14 ± 2.78

Fonte: O autor (2021)

Nota: Amostras sem diferença significativa ANOVA *One-Way* e Teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os parâmetros de características revelam que o LuMnO850 apresenta uma menor densidade de picos ásperos e um formato de pico mais pontiagudo, pois apresenta menor densidade de pico (Spd) (~ 10 μm^{-2}) e maior curvatura média aritmética do pico (Spc) (~ 7,6

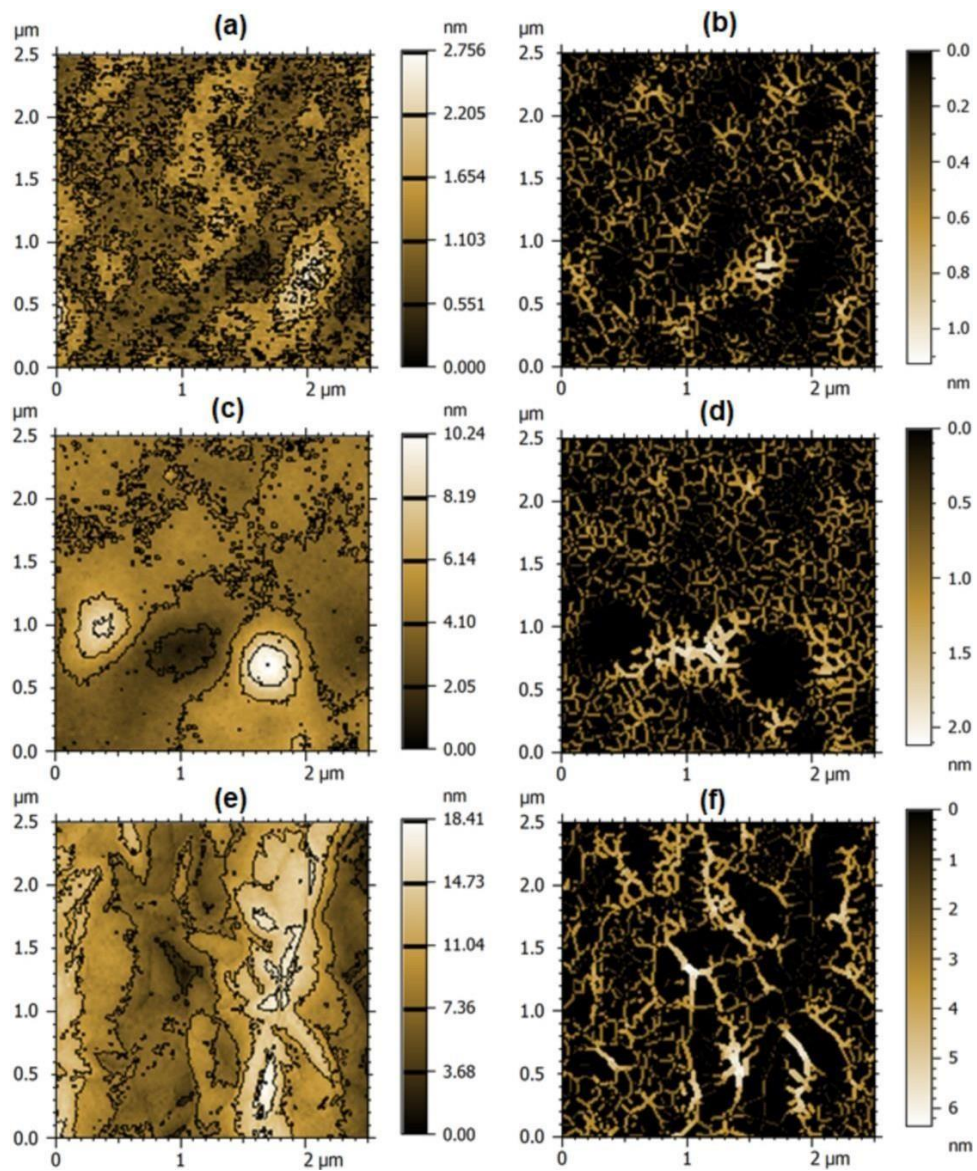
μm^{-2}), respectivamente. Além disso, os parâmetros híbridos indicam que LuMnO850 apresenta a superfície menos plana porque o gradiente quadrático médio (Sdq) (0,053) é maior do que em qualquer outro filme. Esta propriedade física é confirmada pela medida da razão de área interfacial desenvolvida (Sdr), onde LuMnO850 apresenta o menor valor médio ($\sim 0,14\%$).

5.4. Análise de microtextura

Como uma importante ferramenta de observação qualitativa disponível no MountainsMap e amplamente utilizada para a avaliação de microtexturas de superfície de filmes finos ou outros sistemas, as renderizações da microtextura de superfície mostradas na Fig. 2 revelam linhas de contorno e sulcos pertencentes a cada analisado amostra. Como você pode ver na figura 2e (linhas de contorno), o grão parece ter uma forma de arroz, o que também pode ser visto na Fig. S1, enquanto a morfologia mais suave de LuMnO650 e LuMnO750 revelam aglomerados de grãos menores que não coalesceram.

Observando as escalas de cores exibidas nas renderizações das Figuras 2a), 2c) e 2e) é possível observar que LuMnO650 e LuMnO750 apresentam distribuições de rugosidade menos intensas que LuMnO850, o que confirma a observação realizada durante a análise das imagens 3D da morfologia os filmes (Figura 1). Os sulcos que circundam os grãos em LuMnO850 apresentam vales com maior profundidade, o que é confirmado pelo parâmetro quantitativo Sulco de profundidade máxima (~ 6 nm) e sulco de profundidade média (~ 2 nm) (Tabela 3).

Figura 10. Renderizações qualitativas de linhas de contorno e sistemas de sulcos da microtextura da superfície de a,b) LuMnO650, c,d) LuMnO750 ee,f) LuMnO850.



Fonte: O autor (2021)

Tabela 3. Parâmetros de microtextura superficial de filmes finos de LuMnO₃, de acordo com a ISO 25178-2:2012.

Parâmetro	Unidade	LuMnO650	LuMnO750	LuMnO850
Sulcos				
Profundidade máxima	[nm]	0.83 ± 0.07	1.34 ± 0.34	6.05 ± 0.11

Profundidade média	[nm]	0.35 ± 0.02	0.55 ± 0.15	2.15 ± 0.19
Textura				
TI*	[%]	56.48 ± 9.39	56.50 ± 12.54	56.92 ± 5.68
Sal*	[μm]	0.19 ± 0.02	0.23 ± 0.04	0.21 ± 0.03
Str*	[-]	0.56 ± 0.09	0.56 ± 0.12	0.57 ± 0.06
Primeira direção*	[°]	128.39 ± 23.41	135.00 ± 0.01	107.26 ± 18.79
Segunda direção*	[°]	134.99 ± 13.09	105.88 ± 27.50	83.89 ± 41.92
Terceira direção*	[°]	96.62 ± 41.71	76.77 ± 44.95	121.50 ± 22.70

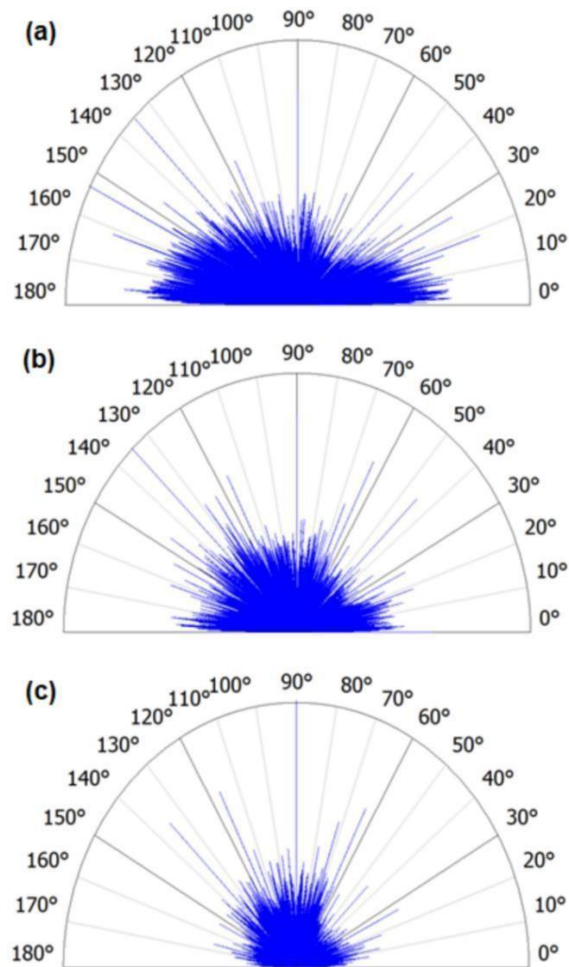
Fonte: O autor (2021)

Nota: Amostras sem diferença significativa ANOVA *One-Way* e Teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os parâmetros de textura específicos mostrados na Tab. 3 sugerem que não há diferença na textura superficial dos filmes analisados. De fato, isotropia de textura (TI), comprimento de autocorrelação (Sal), proporção de aspecto de textura (Str) e todas as direções de textura, explicitamente, primeira, segunda e terceira direções não mostram diferença estatisticamente significativa. Curiosamente, o gráfico polar da figura 3 mostra que a distribuição de textura dos filmes tem formas diferentes.

Naturalmente, esses parâmetros estereométricos são obtidos a partir de transformadas de Fourier usando sempre a mesma função de distribuição de altura. Como as alturas topográficas apresentaram comportamento semelhante (leptocúrtica) (Tabela 1), é razoável que esses parâmetros não flutuem. Além disso, observa-se também que as assimetrias topográficas são semelhantes, pois Ssk também não flutua como mostrado na tabela 11, o que mostra que o perfil das distribuições possui características semelhantes, embora sua rugosidade tenha comportamento diferente. Por esta razão, a caracterização de diferentes padrões espaciais da microtextura da superfície foi feita utilizando parâmetros fractais que consideram equações matemáticas específicas baseadas em modelos recentemente descritos por outros autores.

Figura 11. Representação polar das direções de textura da microtextura da superfície de a) LuMnO650, b) LuMnO750 ec) LuMnO850.



Fonte: O autor (2021)

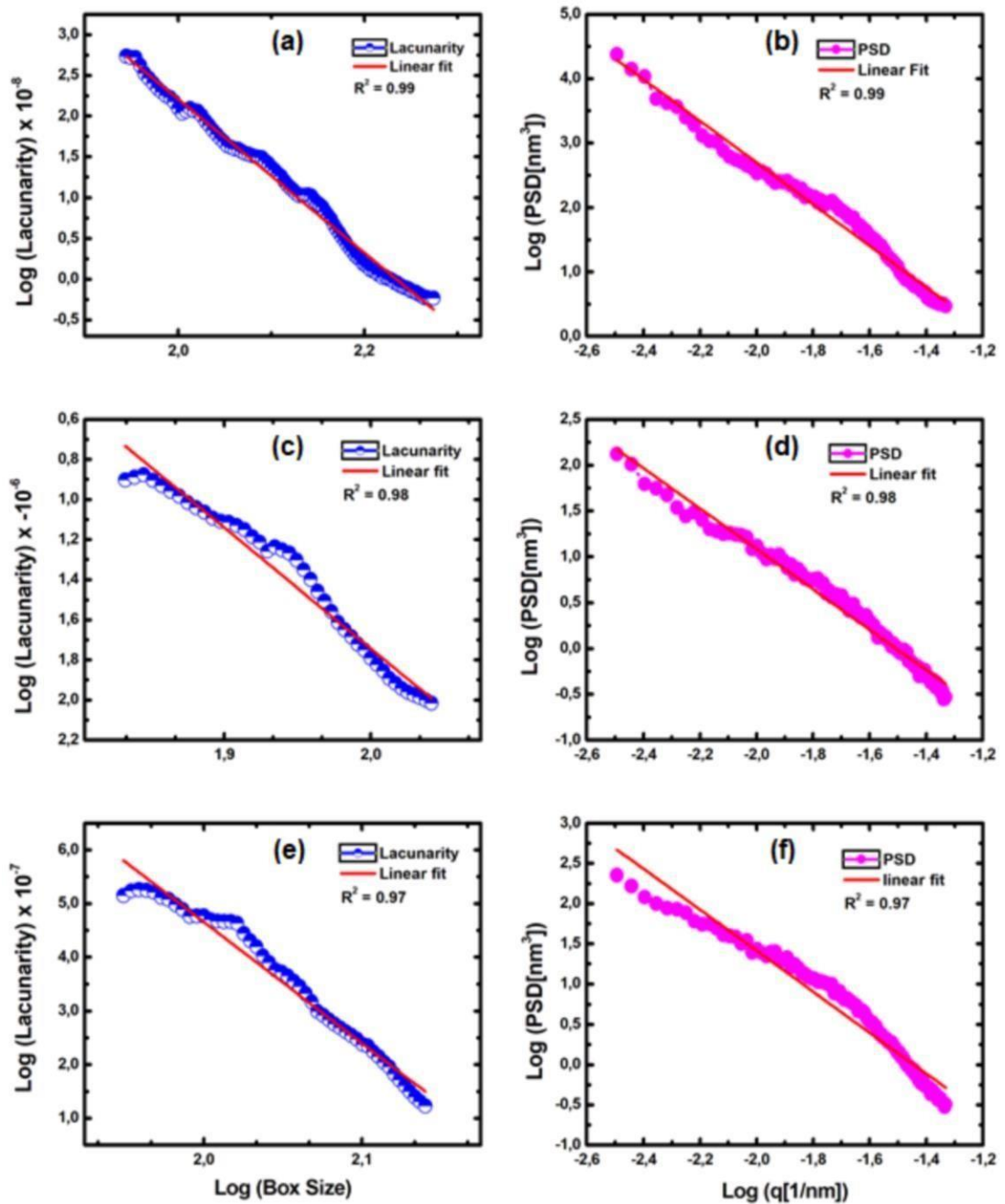
5.5 Caracterização fractal

Para entender melhor o efeito da temperatura de sinterização na formação dos padrões espaciais topográficos dos filmes, computamos parâmetros fractais avançados. A figura 12 mostra a distribuição de lacunaridade e a densidade do espectro de potência (PSD) das amostras analisadas. figuras 12a-c mostram que os filmes exibem um padrão fractal forte, pois a lacunaridade diminuiu persistentemente quando o tamanho da caixa aumentou. figuras 12d-f revelam que os filmes apresentam extenso comportamento auto-afino, pois os espectros de potência encontrados na região fractal apresentam ajustes bem ajustados ($R^2 > 0,95$).

Os parâmetros computados revelam que a complexidade espacial dos filmes diminui de LuMnO650 para LuMnO850, porque a dimensão fractal (FD) diminui consistentemente com a temperatura de sinterização do filme (LuMnO650 > LuMnO750 > LuMnO850), mostrando

que a microtextura da superfície mudou quando a temperatura de sinterização aumenta, como resultado aumento da rugosidade topográfica.

Figura 12. Lacunaridade de superfície e PSD de a-b) LuMnO650, c-d) LuMnO750 e d-e) LuMnO850, respectivamente



Fonte: O autor (2021)

Este padrão afetou a qualidade do sinal das frequências espaciais dominantes porque LuMnO850 exibiu um coeficiente de Hurst mais alto ($HC \sim 0,9$), explicitamente, sendo

dominado por baixas frequências espaciais, enquanto LuMnO650 registrou um valor de HC menor ($\sim 0,1$) (Tabela) sendo dominado por altas frequências espaciais dominantes. O PSD é uma ferramenta muito útil para diferenciar superfícies em escala micro ou manométrica e que tem sido amplamente utilizada na análise de diferentes filmes.

Com base no PSD, observamos que altas temperaturas de sinterização formam superfícies de LuMnO3 com frequências espaciais mais baixas. Atribuímos este fato a uma distribuição de altura mais acidentada, provavelmente devido ao aumento do tamanho das partículas como efeito do aumento da temperatura de sinterização.

Tabela 4. Fractal e parâmetros fractais avançados de filmes finos de LuMnO3.

Parâmetro	Unidade	LuMnO650	LuMnO750	LuMnO850
FD	[-]	2.391±0.011	2.331±0.062	2.264±0.020
H _C	[-]	0.113±0.016	0.273±0.027	0.863±0.013
β	[-]	5.33e ⁻⁰⁶ ±3.34e ⁻⁰⁶	2.06e ⁻⁰⁶ ±1.40e ⁻⁰⁶	6.97e ⁻⁰⁸ ±4.84e ⁻⁰⁸
FS*	[-]	0.522±0.002	0.512±0.013	0.510±0.027
E*	[-]	0.973±0.004	0.952±0.046	0.977±0.014

Fonte: O autor (2021)

Nota: Amostras sem diferença significativa ANOVA One-Way e Teste de Tukey ($p > 0,05$).

Uma grande contribuição do efeito da temperatura de sinterização na microtextura da superfície dos filmes é relativa à sua heterogeneidade superficial. A reorganização do cristal para alta temperatura de sinterização promove uma microtextura mais homogênea, pois LuMnO850 apresenta o menor valor do coeficiente de lacunaridade (β) (6,97e-08) (Tabela 4), enquanto os filmes sinterizam em temperaturas mais baixas (650°C e 750°C) apresentam texturas semelhantes e mais heterogêneas.

Isso ocorre porque embora essas amostras apresentem superfícies mais lisas, a distribuição dos gaps ao longo da superfície não apresenta uma organização coerente, o que não é observado para LuMnO850. Apesar disso, todos os filmes apresentam percolação superficial semelhante, uma vez que a suclaridade fractal (FS) não apresenta diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) (Tabela 4).

Isso significa que a porosidade da superfície não muda quando a temperatura de sinterização aumenta, embora os intervalos sejam organizados de forma mais uniforme ao longo da superfície. Além disso, todos os filmes também mostraram uma forte uniformidade de

distribuição de altura porque sua entropia de superfície foi semelhante ($E \sim 1$), também sem diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$). Este resultado em particular revela que as microtexturas possuem distribuições de altura quase sem pontos de descontinuidade que podem promover falhas no material.

Especificamente, algumas propriedades físicas, como: desgaste, adesão e micro-atrito podem ser medidas uniformemente em toda a superfície, pois a distribuição de altura é uma resposta real da vibração do cantilever em função da topografia analisada, que naturalmente atribuímos a um processo uniforme de deposição de filmes via método de spin coating. Assim, observa-se que parâmetros fractais avançados revelam aspectos únicos da microtextura dos filmes que não poderiam ser observados pela análise tradicional.

CONCLUSÕES GERAIS

Os padrões espaciais de LuMnO_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 lisa, enquanto a temperatura mais alta promoveu uma superfície mais rugosa, o que foi confirmado pelos parâmetros topográficos de altura. Parâmetros estereométricos avançados revelaram que a distribuição da rugosidade dos filmes sinterizados a temperaturas mais baixas foi singularmente diferente do filme sinterizado a 850°C , onde a forma do pico era mais nítida e a distribuição da rugosidade era menos densa, o que influenciava na espessura e volume do material. presente no núcleo das superfícies. Renderizações qualitativas da microtextura do material confirmaram as diferenças morfológicas observadas, embora parâmetros de textura específicos calculados por transformadas de Fourier na função de altura tenham sugerido que as microtexturas dos filmes foram atribuídas como semelhantes. No entanto, os padrões espaciais mostraram-se diferentes, pois os parâmetros fractais avançados revelaram que o filme sinterizado a 850°C apresenta menor complexidade espacial e que é dominado por baixas frequências espaciais dominantes. Essa maior temperatura de sinterização aglutinou os grãos de modo que sua microtextura se tornou mais homogênea. Além disso, devido ao processo de deposição uniforme, a porosidade superficial e a uniformidade topográfica dos filmes não flutuaram quando a temperatura de sinterização aumentou.

Portanto, nossos resultados mostraram que uma combinação de parâmetros estereométricos e fractais pode ser especialmente útil para o controle de processo de fabricação de filmes finos baseados em Óxidos de perovskitas à base de terras raras.

Além dos dados apresentados, nossa metodologia mostra-se suficientemente capaz de otimizar processos de identificação de novos materiais multiferróicos. Destacamos ainda que novos estudos podem ser desenvolvidos com a possibilidade viabilizar a aplicação do material obtido em produtos que vão além da capacidade fotovoltaica.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE; V.M.C.S. **Síntese e caracterização de manganitas nanoestruturadas do tipo $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$** . Monografia (Graduação em Física – Bacharelado) – Universidade Federal Fluminense. Niterói-RJ, 2013.
- BARCELAY, Y.R; MOREIRA, J.A.G; MONTEIRO ALMEIDA, A.J; BRITO, W.R; MATOS, R.S; FONSECA FILHO, H.D. “Nanoscale stereometric evaluation of $\text{BiZn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ thin films grown by RF magnetron sputtering,” *Materials Letters*, vol. 279, Article ID 128477, 2020.
- CAMEJO, Y. M. **Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2017.415>
- CANO, M. “Hidden order in hexagonal RmnO_3 multiferroics (R=Dy–Lu, In, Y, and Sc),” *Physical Review B.*, vol. 89, Article ID 214107, 2014.
- CHEONG, S.W.; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, v. 6, p. 13, 2007.
- DE MELO, R.H.C; CONCI, A. “**Succolarity: defining a method to calculate this fractal measure**,” in *Proceedings of the 15th International Conference on Systems Signals Image Processing*, pp. 291–294, IEEE, Maribor, Slovenia, July 2008.
- EATON, P; WEST, P. **Atomic force microscopy**. Oxford university press, 2010
- EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, v. 442, p. 759, 2006.
- FABBRIS, G.F.L **Estudo de estrutura local da família RMn_2O_5 (R=Bi, Tb, Gd, Pr)**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Campinas, SP, 2009.
- FATTAHI, M; NEZAFAT, N.B; ȚĂLU, S. et al., “Topographic characterization of 45search45n-based ceramics by atomic force microscopy: a case study on 45search45n45 laser irradiations,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 831, Article ID 154763, 2020.
- FIGUEIRAS, F.G; KARPINSKY, D; TAVARES, P.B. et al., “Novel multiferroic state and ME enhancement by breaking the AFM frustration in $\text{LuMn}_{1-x}\text{O}_3$,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 2, pp. 1335–1341, 2017.
- FU, Z; NAIR, H.S; XIAO, Y. et al., “Magnetic structures and magnetoelastic coupling of Fe-doped hexagonal manganites $\text{LuMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$),” *Physical Review B.*, vol. 94, Article ID 125150, 2016.
- H I L L , N . A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 29, p. 6694–6709, 2000.

HAN, H; SONG, S; LEE, J.H et al., “Switchable photovoltaic effects in hexagonal manganite thin films having narrow band gaps,” *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 21, pp. 7425–7432, 2015.

IMAMURA, N; KARPPINEN, M; FJELLVÅG, H; YAMAUCHI, H. “Hole doping into the metastable LuMnO₃ perovskite,” *Solid State Communications*, vol. 140, no. 7-8, pp. 386–390, 2006.

JABAROV, S.H; DANG, N.T; KICHANOV, S.E. et al., “Crystal structure and vibrational spectra of hexagonal manganites YmnO₃ and LuMnO₃ under high pressure,” *Materials Research Express*, vol. 6, Article ID 086110, 2019.

JACOBS, T.D.B; JUNGE, T; PASTEWKA, L. “Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis,” *Surface Topography Metrology Properties*, vol. 5, Article ID 013001, 2017.

JONKER, G.H; VAN SANTEN, J.H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica XVI*, N° 3 337-349 (1950).

LEE, D; YANG, S.M; KIM, T.H *et al.*, “Multilevel data storage memory using deterministic polarization control,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 3, pp. 402–406, 2012.

LI, M; TAN, H; DUAN, W. “Hexagonal rare-earth manganites and ferrites: a review of improper ferroelectricity, magnetoelectric coupling, and unusual domain walls,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 26, pp. 14415–14432, 2020.

LIN, L; ZHANG, H.M; LIU, M.F. et al., “Hexagonal phase stabilization and magnetic orders of multiferroic Lu_{1-x}Sc_xFeO₃,” *Physical Review B*, vol. 93, Article ID 075146, 2016.

LU, C; DONG, S; XIA, Z. et al., “Polarization enhancement and ferroelectric switching enabled by interacting magnetic structures in DyMnO₃ thin films,” *Scientific Reports*, vol. 3, p. 3374, 2013.

MANDELROT, B.B; WHEELER, J.A. “The fractal geometry of nature,” *American Journal of Physics*, vol. 51, no. 3, pp. 286-287, 1983.

MATOS, R. S; LOPES, G.A.C; FERREIRA, N.S. et al., “Superficial characterization of kefir biofilms associated with açai and cupuaçu extracts,” *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 43, no. 7, pp. 3371–3379, 2018.

MOURA, A. L. D. **Viscoelasticidade de células em substratos macios**. 2022. 73 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.

NEATON, J. B.; EDERER, C.; WAGHMARE, U. V.; SPALDIN, N. A.; RABE, K. M. First – principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Physic Review B*, v. 71, p. 014113, 2005.

NOSONOVSKY, M. “Entropy in tribology: in the 46earch for applications,” *Entropy*, vol. 12, no. 6, pp. 1345–1390, 2010.

OLIVEIRA, L.M; MATOS, R.S; CAMPELO, P.H; SANCHES, E.A; FONSECA FILHO, H.D. “Evaluation of the nanoscale surface of biodegradable nanoparticles containing *Allium sativum* essential oil,” *Materials and Letters*, vol. 275, 2020.

PARANHOS, R.R.G. **Síntese e caracterização de compósitos multiferróicos de manganita La: Sr e titanatos de Ba e Sr.** Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011.

RAJENDRAN, S; QIN, J; GRACIA, F; LICHTFOUSE, E. *Metal and Metal Oxides for Energy and Electronics*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2021.

RIBEIRO, R. A. P. **Investigação teórica de materiais multiferróicos.** Tese (Doutorado em Química– Área de Concentração Físico-química), Universidade Estadual de Londrina – Universidade Estadual de Ponta Grossa – Universidade do Centro Oeste. Ponta Grossa, 2019.

RODDATIS, V.V; AKBASHEV, A.R; LOPATIN, S; KAUL, A.R. “Complex structural-ferroelectric domain walls in thin films of hexagonal orthoferrites $R\text{FeO}_3$ ($R=\text{Lu}, \text{Er}$),” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 11, Article ID 112907, 2013.

ROMAGUERA-BARCELAY, Y; MOREIRA, J. A; ALMEIDA, A; LA CRUZ, J.P. “Structural and electrical properties of LuMnO_3 thin film prepared by solution method,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 6, pp. 1734–1739, 2012.

ROMAGUERA-BARCELAY, Y; PEDRACA, A.S; MOREIRA, J.A et al., “Evaluation of nanostructured $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ thin films deposited by RF magnetron sputtering,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 267, Article ID 115090, 2021.

SALCEDO, M.O.C; ZAMORA, R.R.M; CARVALHO, J.C.T. “Study fractal leaf surface of the plant species *Copaifera* sp. Using the microscope atomic-force-AFM,” *Revista ECI Perú*, vol. 13, pp. 10–16, 2016.

SENTHILKUMAR, M; SAHOO, N.K; THAKUR, S; TOKAS, R.B. “Characterization of microroughness parameters in gadolinium oxide thin films: a study based on extended power spectral density analyses,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 5, pp. 1608–1619, 2005.

SHAKOURY, R; REZAEI, S; MWEMA, F. et al., “Multifractal and optical bandgap characterization of Ta_2O_5 thin films deposited by sputter gun method,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 52, pp. 1–13, 2020.

SIM, H; JEONG, S; KIM, H; CHEONG, S.W; PARK, J. D. “Studies on the high-temperature ferroelectric transition of multiferroic hexagonal manganite RmnO_3 ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, no. 10, Article ID 105601, 2018.

SOBOLA, D; RAMAZANOV, S; KONEČNÝ, M. et al., “Complementary SEM-AFM of swelling Bi-Fe-O Hopg substrate,” *Materials*, vol. 13, no. 10, p. 2402, 2020.

SOBOLA, D; ŤÁLU, S; SOLAYMANI, S; GRMELA, D. Influence of scanning rate on quality of AFM image: study of surface statistical metrics,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 80, no. 12, pp. 1328–1336, 2017.

SOUCHKOV, M.B; SIMPSON, J.R; QUIJADA, M. et al., “Exchange interaction effects on the optical properties of LuMnO₃,” *Physical Review Letters*, vol. 91, Article ID 027203, 2003.

SOUSA, J. S. de; SANTOS, J. A. C.; BARROS, E. B.; ALENCAR, L. M. R.; CRUZ, W. T.; RAMOS, M. V.; FILHO, J. M. Analytical model of atomic-force-microscopy force curves in viscoelastic materials exhibiting power law relaxation. *Journal of Applied Physics*, v. 121, n. 3, p.034901, 2017.

SPALDIN, N. A. Multiferroics: Past, 48earch48n, and future. *MRS Bulletin*, v. 42, n. 5, p. 385- 390, 2017.

SUBRAMANIAN, S.S; ANANDAN, S; NATESAN, B. “Stabilization of E-type antiferromagnetic ordering in La and Y substituted orthorhombic LuMnO₃: a first-principles study,” *Physics Letters A*, vol. 383, no. 32, Article ID 125950, 2019.

SUGIMOTO, H. Y. **Influência da adição de Ca nas propriedades térmicas e elétricas de BiFeO₃**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo, 2020.

ȚĂLU, S; ACHOUR, A; SOLAYMANI, S. et al., “Micromorphology analysis of TiO₂ thin films by atomic force microscopy images: the influence of postannealing,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 83, no. 5, pp. 1–7, 2020.

ȚĂLU, S; STACH, S; VALEDBAGI, S; ELAHI, S.M; BAVADI, R. “Surface morphology of titanium nitride thin films synthesized by DC reactive magnetron sputtering,” *Journal of Materials Science*, vol. 33, pp. 137–143, 2015.

TARARAM, R; GARCIA, P.S; DEDA, D. K; VARELA, J.A; LEITE, F.L. **Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool for Electrical Characterization**, Editor(s): Alessandra L. Da Róz, Marystela Ferreira, Fabio de Lima Leite, Osvaldo N. Oliveira, In *Micro and Nano Technologies, Nanocharacterization Techniques*, William Andrew Publishing, 2017, Pages 37-64.

YADAV, R.P; DWIVEDI, S; MITTAL, A.K; KUMAR, M; PANDEY, A. C. “Fractal and multifractal analysis of LiF thin film surface,” *Applied Surface Science*, vol. 261, pp. 547–553, 2012.

ZHANG, L; DÖNNI, A; POMJAKUSHIN, V.Y; YAMAURA, K; BELIK, A. A. “Crystal and magnetic structures and properties of (Lu_{1-x}Mn_x)MnO₃ solid solutions,” *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 22, pp. 14073–14085, 2018.

APENDICE A

Research Article

Investigation of Stereometric and Fractal Patterns of Spin-Coated LuMnO₃ Thin Films

Igor Hernandes Gomes Marques,^{1,2} Robert Saraiva Matos³,
Yonny Romaguera-Barcelay⁴, Ștefan Țălu⁵, Joaquim Agostinho Moreira⁶,
Abilio Almeida,⁶ Javier Perez de Cruz,⁷ and Henrique Duarte da Fonseca Filho^{1,2,4}

¹Materials Science and Engineering, Federal University of Amazonas, Manaus, Amazonas 69067-005, Brazil

²Federal University of Amazonas, Laboratory of Nanomaterials Synthesis and Nanoscopy Physics Department, Amazonas 69067-005, Manaus, Brazil

³Materials Science and Engineering, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, Sergipe 49100-000, Brazil

⁴Federal University of Amazonas, Physics Department, Manaus, Amazonas 69067-005, Brazil

⁵Technical University of Cluj-Napoca, The Directorate of Research, Development and Innovation Management (DMCDI) Cluj County, Cluj-Napoca, Romania

⁶Departamento de Física da Universidade do Porto, IFIMUP and IN-Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Porto 4169-007, Portugal

⁷Instituto de Soldadura e Qualidade, Av. Prof. Dr. Cavaco Silva, Porto Salvo 2740-120, Portugal

Correspondence should be addressed to Henrique Duarte da Fonseca Filho; hdfilho@ufam.edu.br

Received 11 March 2021; Accepted 21 May 2021; Published 27 May 2021

Academic Editor: Matjaz Valant

Copyright © 2021 Igor Hernandes Gomes Marques et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In this paper, we have performed qualitative and quantitative analysis of LuMnO₃ thin films surfaces, deposited by spin coating over Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si substrates, to evaluate their spatial patterns as a function of the film's sintering temperature. Atomic force microscopy was employed to obtain topographic maps that were extensively analyzed via image processing techniques and mathematical tools. 3D (three-dimensional) topographical images revealed that films sintered at 650°C and 750°C presented the formation of smoother surfaces, while the film sintered at 850°C displayed a rougher surface with a root mean square roughness of ~2.5 nm. On the other direction, the height distribution of the surface for all films has similar asymmetries and shape, although the film sintered using the highest temperature showed the lower density of rough peaks and a sharper peak shape. The advanced fractal parameters revealed that the film sintered at 850°C is dominated by low spatial frequencies, showing less spatial complexity, higher microtexture homogeneity, and uniform height distribution. These results suggest that the combination of stereometric and fractal parameters can be especially useful for identification of unique topographic spatial patterns in LuMnO₃ thin films, helping in their implementation in technological applications, such as photovoltaic solar cells and information magnetic data storage and spintronic devices.

1. Introduction

Multiferroic oxide systems of the RMnO₃ type (R8 rare earth or transition metal ion) are materials that exhibit singular properties of ferromagnetism and ferroelectricity in a single phase, enabling wide applications in several areas. In this regard, they are considered as promising materials for

photovoltaic applications to the information magnetic data storage industry, transducers, magnetic field sensors, many high-technology devices such as random-access memories, and spintronic devices because of their interesting magneto-electric coupling property [1–4].

Some of the H-RMnO₃ type rare earth (R) manganites with a perovskite structure are part of the multiferroic oxide

system, and they have represented an important research area for solid-state and materials chemists and applied physicists for last decades, where “H” characterizes a hexagonal structure with space group P63cm [5–7]. The hexagonal structure with crystallographic group (P63cm) is built up of MnO₅ trigonal bipyramids, and in the basal (ab) plane, the pyramids are linked at the base corners to construct a triangular lattice. The rare-earth ions are located between these MnO₅ layers and they are linked with the oxygen atoms [8].

H-LuMnO₃-type multiferroic oxides have been extensively investigated because they exhibit both magnetoelectric [9–11] and magnetoelastic effects [12]. Therefore, this system is an interesting material for application in ferroelectric photovoltaic devices [13]. Currently, a lot of research studies have been focused on the various forms of these materials, such as powders, nanostructures, bulk, and thin films [11, 14–17]. The development of multiferroic thin film deposition technologies, which allows the deposition of strain formed structure, was an important step to tune the functionalities of material, providing an additional degree of freedom in new materials [3, 18].

Several experimental and theoretical studies about the structural and magnetic properties of LuMnO₃ in the ferroelectric phase have been reported in the literature [10, 11, 19], although there are still some important questions that remain unanswered, for example, the origin of the grain size effects on the correlation between the magnetizations and structures. Furthermore, reports using the atomic force microscopy (AFM) technique for studies associated with the surface of thin LuMnO₃ films are rare and somehow an important tool to evaluate physical properties of surfaces for technological application.

In recent years, morphological studies have been explored because AFM technique is strongly sensible and accurate. It is important to mention that multiferroic materials contribute to the development of new scientific methods [20]. In addition, topographical maps obtained by AFM allow us to access several parameters, such as stereometric [21–23], fractal [24–27], multifractal [28–30], and power spectrum density (PSD) [23, 31, 32], which are very useful for characterization of surfaces at micro- or nanoscale. For this reason, exploring the nanoscale morphology of LuMnO₃ thin films can provide reliable answers about the effect of sintering temperature on the formation of its topography. This can reveal how the spatial patterns of its surface, such as roughness, peak density, shape of peaks, texture quality, uniformity of height distribution, and heterogeneity of topographic texture distribution are affected when there is coalescence of grains on the surface.

Using a simple chemical method, we have synthesized LuMnO₃ in films' precursor solutions that were spin coated in Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si substrates. Our goal was evaluating the nanoscale patterns of the films using a combination of stereometric and advanced fractal parameters that, at the present moment, has not been reported yet. We have used several mathematical and analytical methods for obtaining the results. Specifically, we have explored the tools provided by MountainsMap commercial software to make an

extensive image processing work. Moreover, we have used different algorithms for fractal parameters that are not provided by commercial software.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Samples' Preparation. To produce a LuMnO₃ precursor solution, lutetium (III) nitrate hydrate 99.99% pure (supplied by Aldrich), was previously dissolved, at 50°C, in glacial acetic acid (CH₃CO₂H) and nitric acid (HNO₃), with a 2 : 1 molar ratio mixture, during 24 h. Afterwards, manganese (II) acetate tetrahydrate ((CH₃COO)₂ Mn•x4H₂O), 99.99% pure (supplied by Merck), was added stoichiometrically to the lutetium precursor solution. The resulting solution was stabilized, with pure 2-methoxyethanol, in a solvent (2 : 1 : 6) molar ratio (CH₃CO₂H/HNO₃/CH₂OCH₂CH₂OH) during 24 hours, achieving a 0.2 molar concentration [33]. The LuMnO₃ precursor solutions were deposited onto metallized Pt (111) (150 nm)/Ti (70 nm)/SiO₂ (500 nm)/Si (1 mm) substrates supplied by the SVM company with a 144 cm² area by using a Laurell WS-400-6NPP instrument. Thus, the solution dropped into the substrate was spin coated at 3000 rpm during 60 s and the resulting green layer was dried at 80°C in a hot plate for 1 min and presintering at 400°C in a tubular furnace for 10 minutes. This process was repeated 8 times to obtain presintering thin films with thicknesses of approximately 260 nm [11]. Afterwards, the presintering films were sintered at 650°C, 750°C, and 850°C during 1 h and labeled as LuMnO650, LuMnO750, and LuMnO850, respectively.

2.2. Analysis of the Samples. The films morphology was analyzed by using an atomic force microscope (Veeco Multimode NanoScope IVa) working on the tapping mode, with a scan rate of 1.0 Hz, scanning areas of 2.5 × 2.5 μm², and resolution of 256 × 256 pixels. Images were collected in air, at room temperature (296 ± 1K) and 60 ± 1% relative humidity, using a silicon cantilever (model RTESP-300 from Bruker, with a 40 N/m spring constant). The complete analysis of the LuMnO₃ thin films morphology was based on the evaluation of the stereometric parameters in accordance with the ISO 25178-2: 2012 standard. These parameters have their physical meaning well-described in [23, 34–37] and in our analysis have been obtained by the MountainsMap 8.0 commercial software [38]. In summary, we computed and evaluated several parameters, explicitly: height, feature, spatial, functional, hybrid, volume, and core Sk. Additionally, qualitative renderings, such as contour lines, furrows, and texture directions, obtained by Fourier transforms on the height function were computed for surface microtexture evaluation of the films.

Furthermore, we have determined advanced fractal parameters to study surface microtexture. Fractal dimension (FD) was computed using the counting box method described by Mandelbrot and Wheeler [39], while fractal lacunarity (FL) was computed using a model described by Salcedo et al. [40]. From the lacunarity curve, we estimated

the lacunarity coefficient (β) using equation (1), for obtaining data about surface texture homogeneity [41]:

$$L(r) \propto \alpha \cdot r^\beta, \quad (1)$$

where $L(r)$ is lacunarity, α is a constant, and r is the box size.

The average power spectrum density (PSD) of fractal regions of the spectra was calculated using linearized graphs obtained according to the mathematical theory explained by Jacobs et al. [42]. From the linearized graph, we have estimated the Hurst coefficients of all spectra using equation (2) according to Jacobs et al. [42], where C is the slope of the linearized curve that was obtained using the WsXM[®] 5.0 software [43]:

$$H = \frac{C - 2}{2}. \quad (2)$$

Fractal succolarity (FS) was calculated using the model described by Melo and Conci [44], where, from equation (3), the calculated values were obtained for all thin films:

$$FS(T(k), dir) = \frac{\sum_{k=1}^n P_0(T(k)) \cdot P(T(k), p_c)}{\sum_{k=1}^n PR(T(k), p_c)}, \quad (3)$$

where dir is the liquid entry direction, $P_0(T(k))$ is the occupation percentage, $T(k)$ are boxes of equal size $T(n)$, PR is occupation pressure, and p_c is centroid position (x, y).

Surface entropy (E) was obtained from the information theory description using Shannon Entropy equation [45] (equation (4)), where p_{ij} is assigned to be the probability that a height matrix term h_{ij} promotes a complete uniformity of height distribution:

$$E^{(2)} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N p_{ij} \cdot \log p_{ij}. \quad (4)$$

The obtained value was centralized and normalized according to equation (5) to give us a normalized value of E [46]:

$$E = \frac{E^{(2)} - E_{\min}^{(2)}}{E_{\max}^{(2)} - E_{\min}^{(2)}} \quad (5)$$

where the factors $E_{\min}^{(2)}$ and $E_{\max}^{(2)}$ are calculated from Shannon entropy equation [45, 47] that is based on information theory and give us a normalized measure of E . FS and E were obtained using algorithms programmed in RStudio[®] Version 1.3.1093 software [48], while FL using FORTRAN 77 [41]. All advanced fractal parameters were computed from AFM topographical matrix extracted by WSXM software. The computational routines were programmed in R language (For FS and E) and Fortran 77 (for FL).

To compute experiments precision, we have used variance analysis (ANOVA) and Tukey test with a p value of 0.05, for all thin films were taken four measures in random regions along the surface.

3. Results and Discussion

3.1. Surface Nanoscale Morphology Analysis. The nanoscale morphology of LuMnO₃ thin films sintered at 650, 750, and 850°C is shown in Figure 1. As can be seen, the two lowest sintering temperatures (LuMnO650 and LuMnO750) promoted the formation of smoother surfaces, while the highest temperature provided a rougher surface. In Figure 1(e), it is possible to observe the great contours on more mountainous regions, which refers to the grains' contour as can be better observed in Figure S1 (supplementary material), which presents the images of Figure 1 in 2D. This behavior is due to the great reorganization of the crystal, which may be associated with the grain growth, discordance movement, and isotropy of the surface microtexture, which occurred due to the greater coalescence of the grains.

The morphology evaluated is similar to that found on other works previously published, where the effect of the sintering temperature was studied, and it was confirmed that only after 850°C there was the complete formation of pure polycrystalline phase of LuMnO₃ [11]. This system is also assigned to have a hexagonal phase or single crystal structure, as reported by other authors in [19, 49]. In fact, the height parameters shown in Table 1 confirm our qualitative observation, as LuMnO850 presented the highest topographic roughness, which was computed for both average roughness (S_a) (~1.8 nm) and the root mean square roughness (S_q) (~2.5 nm). Additionally, the topographic pattern is similar for maximum peak height (S_p), maximum pit height (S_v), and maximum height (S_z), showing that there is a persistence of topographic patterns in LuMnO850 significantly different from LuMnO650 and LuMnO750.

The relative frequencies of the topographic heights shown in Figures 1(b), 1(d), and 1(f) reveal that the height distribution of the films surface has similar asymmetries and shape. In other words, although the distributions are not Gaussian, as $S_{ku} \neq 3$ and $S_{sk} \neq 0$, all topographic patterns have an inclination to right (S_{sk} with + signal) and leptokurtic distribution ($S_{ku} > 3$) (Table 1) [50, 51]. The S-shape red curve observed in all relative height histograms is Abbott-Firestone curve [52] that exposes a widely smooth distribution shape for topographical heights. This indicates that, for recurrent depths, a progressive increase in the

content of the material covered in relation to the evaluated area occurs, which was observed for all surfaces without statistically significant difference ($p > 0.05$).

3.2. Advanced Stereometric Evaluation. The relationship between topographic patterns and the microtexture of the films was evaluated using stereometric parameters [34] more specifically, as shown in Table 2. In this table, the functional parameters of the topographic patterns suggest that the LuMnO850 microtexture is strongly different from LuMnO650 and LuMnO750. Specifically, a greater inverse areal material ratio (S_{mc}) is observed for LuMnO850, which is not observed in any other film. This behavior is also noted

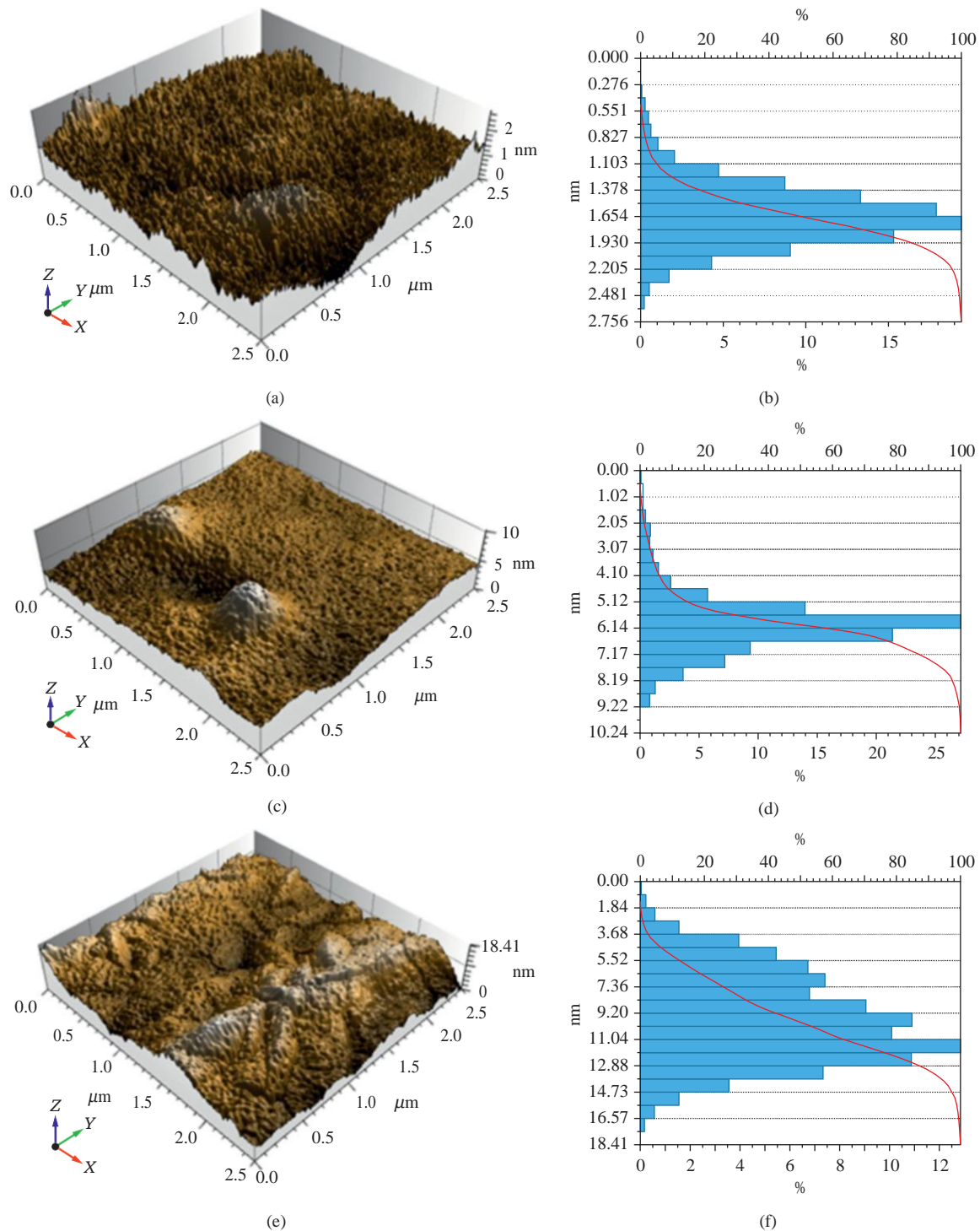


Figure 1: 3D AFM topographical maps and histogram of relative heights of LuMnO₃ thin films of (a, b) LuMnO650, (c, d) LuMnO650, and (e, f) LuMnO650.

for peak extreme height (S_{xp}). Furthermore, the core thickness and volume parameters, whose definitions are shown in Figure S2 (supplementary material) [35], confirm that the roughness distribution is responsible for forming a microtexture with more intense patterns, as observed for LuMnO850. In this regard, LuMnO850 has the largest core

roughness depth (S_k), reduced peak height (S_{pk}), and reduced valley depth (S_{vk}) (Table 2). In addition, the average value of peak material portion (S_{mr1}) and valley material portion (S_{mr2}) do not fluctuate ($p > 0.05$), showing that the percentage of material that represents the peak patterns related to S_{pk} and S_{vk} remains stable. Similarly, all volume

Table 1: Height surface parameters of LuMnO₃ thin films, according to ISO 25178-2:2012.

Parameter	Unit	LuMnO650	LuMnO750	LuMnO850
<i>Height</i>				
Sq	(nm)	0.30 ± 0.03	0.61 ± 0.35	2.48 ± 0.53
Ssk*	(—)	0.33 ± 0.15	0.39 ± 0.43	0.22 ± 0.08
Sku*	(—)	3.60 ± 0.31	4.24 ± 1.37	3.17 ± 0.45
Sp	(nm)	1.38 ± 0.21	2.78 ± 1.86	8.23 ± 0.82
Sv	(nm)	1.18 ± 0.16	2.62 ± 0.95	9.09 ± 1.94
Sz	(nm)	2.56 ± 0.18	5.40 ± 2.80	17.27 ± 2.32
Sa	(nm)	0.24 ± 0.02	0.45 ± 0.22	1.81 ± 0.43

* denotes samples without significant difference, ANOVA One-Way and Tukey Test ($p > 0.05$).

Table 2: Stereometric parameters of the LuMnO₃ thin films, in accordance with ISO 25178-2:2012.

Parameter	Unit	LuMnO650	LuMnO750	LuMnO850
<i>Functional</i>				
Smc	(nm)	0.39 ± 0.04	0.70 ± 0.32	3.04 ± 0.80
Sxp	(nm)	0.54 ± 0.05	1.10 ± 0.59	4.23 ± 0.57
Sk	(nm)	0.72 ± 0.07	1.23 ± 0.40	6.00 ± 1.69
Spk	(nm)	0.39 ± 0.05	0.98 ± 0.86	2.58 ± 0.20
Svk	(nm)	0.27 ± 0.04	0.60 ± 0.40	2.00 ± 0.30
Smr1*	(%)	12.43 ± 0.85	11.87 ± 2.13	12.88 ± 0.68
Smr2*	(%)	90.57 ± 0.88	88.70 ± 3.53	90.55 ± 2.62
Vmp	($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)	$1.9e^{-05} \pm 2.8e^{-06}$	$5.1e^{-05} \pm 4.8e^{-05}$	$1.2e^{-04} \pm 8.6e^{-06}$
Vmc	($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)	$2.6e^{-04} \pm 2.8e^{-05}$	$4.7e^{-04} \pm 2.0e^{-04}$	$2.0e^{-03} \pm 5.3e^{-04}$
Vvc	($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)	$3.8e^{-04} \pm 4.0e^{-05}$	$6.8e^{-04} \pm 3.2e^{-04}$	$2.9e^{-03} \pm 7.9e^{-04}$
Vvv	($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)	$3.1e^{-05} \pm 3.3e^{-06}$	$6.8e^{-05} \pm 4.3e^{-05}$	$2.3e^{-04} \pm 2.7e^{-05}$
<i>Feature</i>				
Spd	($1/\mu\text{m}^2$)	122.04 ± 12.04	53.56 ± 29.05	10.73 ± 2.78
Spc	($1/\mu\text{m}^2$)	2.82 ± 0.08	3.73 ± 0.76	7.56 ± 0.16
<i>Hybrid</i>				
Sdq	(—)	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.05 ± 0.01
Sdr	(%)	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.14 ± 2.78

* denotes samples without significant difference, ANOVA One-Way and Tukey Test ($p > 0.05$).

parameters of core surface associated to peak or valley material show that LuMnO850 have more intense patterns. In fact, this is recorded by the dale void volume (Vvv), core void volume (Vvc), peak material volume (Vmp), and core material volume (Vmc) (Table 2). These results confirm the qualitative observation made in Figure 1(e)), suggesting that a greater thickness and volume of material are observed in the formed topography.

The feature parameters reveal that LuMnO850 shows a lower density of rough peaks and a more pointed peak shape, as it presents lower peak density (Spd) ($\sim 10 \mu\text{m}^{-2}$) and higher arithmetic mean peak curvature (Spc) ($\sim 7.6 \mu\text{m}^{-2}$), respectively. In addition, the hybrid parameters indicate that LuMnO850 presents the least flat surface because the root mean square gradient (Sdq) (0.053) is greater than in any other films. This physical property is confirmed by the measure of developed interfacial area ratio (Sdr), where LuMnO850 shows the lowest average value ($\sim 0.14\%$).

3.3. Microtexture Analysis. As an important qualitative observation tool available in MountainsMap and widely used for the evaluation of surface microtextures of thin films or other systems [25, 53–57], the renderings of the surface

microtexture shown in Figure 2 reveal contour lines and furrows belonging to each analyzed sample. As seen in Figure 2(e) (contour lines), the grain appears to have a rice-like shape, which can also be seen in Figure S1, while the smoother morphology of LuMnO650 and LuMnO750 reveal grain clusters' minors who have not coalesced. Observing the color scales exhibited in the renderings of Figures 2(a), 2(c), and 2(e), it is possible to observe that LuMnO650 and

LuMnO750 present less intense roughness distributions than LuMnO850, which confirms the observation carried out during the analysis of the 3D morphology images of the films (Figure 1). The furrows that surround the grains in LuMnO850 exhibit valleys with greater depths, which is confirmed by the quantitative parameter's Maximum depth furrow (~ 6 nm) and mean depth furrow (~ 2 nm) (Table 3).

The specific texture parameters shown in Table 3 suggest that there is no difference in the surface texture of the analyzed films. In fact, texture isotropy (TI), autocorrelation length (Sal), texture-aspect ratio (Str), and all texture directions, explicitly, first, second, and third directions do not show statistically significant difference. Interestingly, the polar graph of Figure 3 shows that the texture distribution of the films has different shapes. Naturally, these stereometric parameters are obtained from Fourier transforms using

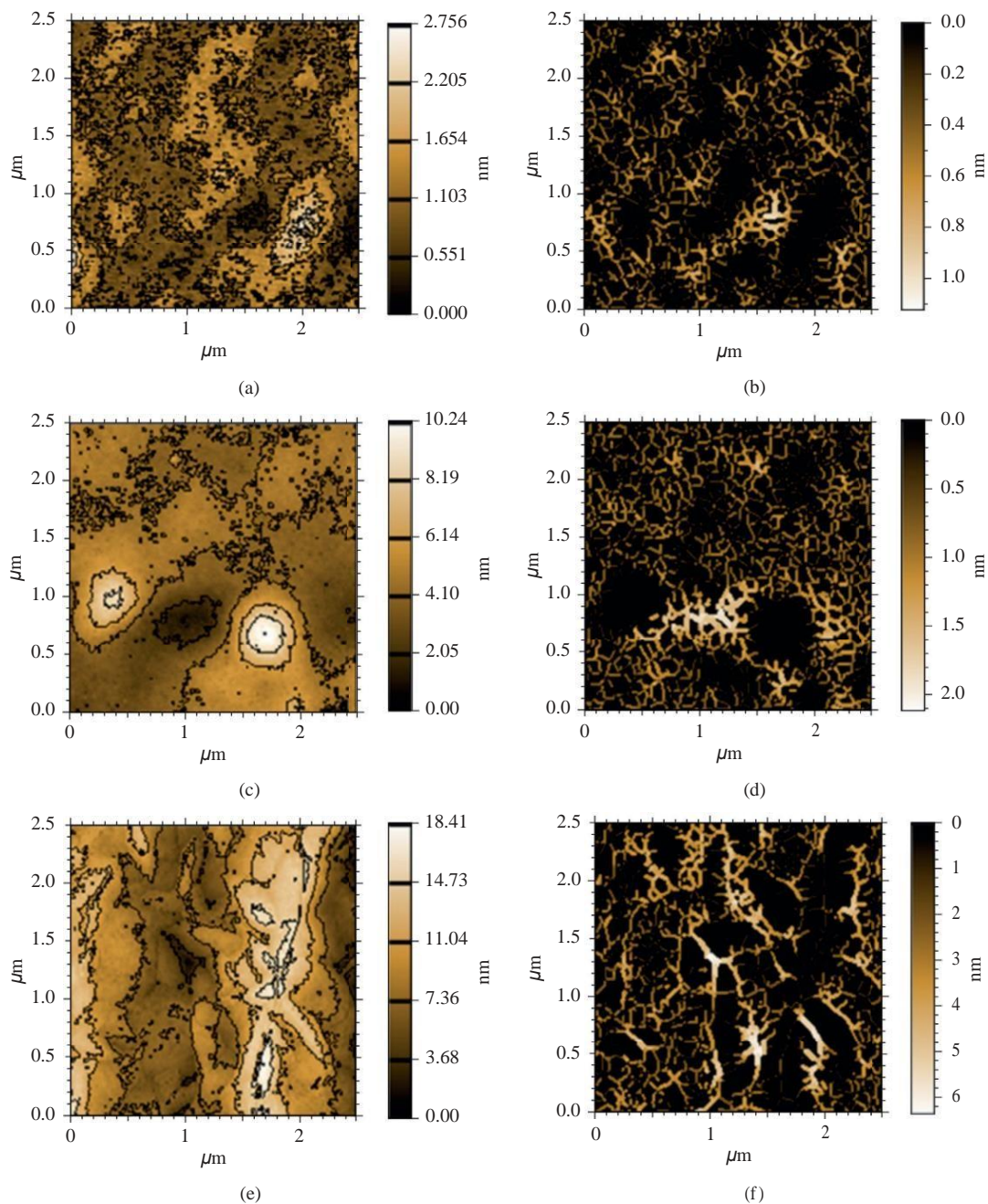


FIGURE 2: Qualitative renderings of contour lines and furrows systems of the surface microtexture of (a, b) LuMnO650, (c, d) LuMnO750, and (e, f) LuMnO850.

always the same height distribution function [37]. As the topographic heights exhibited a similar behavior (leptokurtic) (Table 1), it is reasonable that these parameters do not fluctuate. Moreover, it is also observed that the topographic asymmetries are similar, as S_{sk} also do not fluctuate, as shown in Table 1, which shows that distributions' profile has similar characteristics, although their roughness have different behaviors. For this reason, the characterization of different spatial patterns of the surface microtexture was made using fractal parameters that consider specific

mathematical equations based on models recently described by other authors [25, 41].

3.4. Fractal Characterization. To understand better the effect of the sintering temperature on the formation of topographic spatial patterns of the films, we computed advanced fractal parameters. Figure 4 shows the lacunarity distribution and the power spectrum density (PSD) of the analyzed samples. Figures 4(a)–4(c) show that the films exhibit a

Table 3: Surface microtexture parameters of LuMnO₃ thin films, according to ISO 25178-2:2012.

Parameter	Unit	LuMnO650	LuMnO750	LuMnO850
<i>Furrows</i>				
Maximum depth	(nm)	0.83 ± 0.07	1.34 ± 0.34	6.05 ± 0.11
Mean depth	(nm)	0.35 ± 0.02	0.55 ± 0.15	2.15 ± 0.19
<i>Texture</i>				
TI*	(%)	56.48 ± 9.39	56.50 ± 12.54	56.92 ± 5.68
Sal*	(μm)	0.19 ± 0.02	0.23 ± 0.04	0.21 ± 0.03
Str*	(—)	0.56 ± 0.09	0.56 ± 0.12	0.57 ± 0.06
First direction*	(°)	128.39 ± 23.41	135.00 ± 0.01	107.26 ± 18.79
Second direction*	(°)	134.99 ± 13.09	105.88 ± 27.50	83.89 ± 41.92
Third direction*	(°)	96.62 ± 41.71	76.77 ± 44.95	121.50 ± 22.70

* denotes samples without significant difference, ANOVA One-Way and Tukey Test ($p > 0.05$).

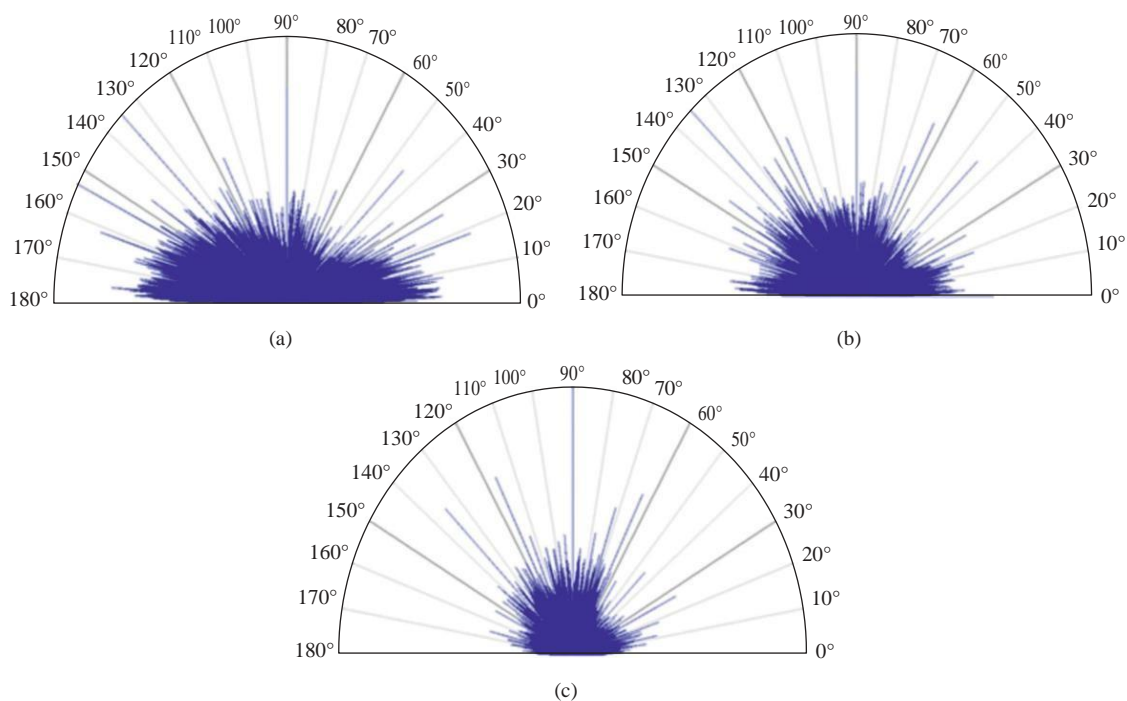


Figure 3: Polar representation of texture directions of surface microtexture of (a) LuMnO650, (b) LuMnO750, and (c) LuMnO850.

strong fractal pattern, as the lacunarity has persistently decreased when the box size has increased. Figures 4(d)–4(f) reveal that the films present extensive self-affine behavior because power spectra found in the fractal region display well-adjusted fits ($R^2 > 0.95$). The computed parameters reveal that spatial complexity of the films decrease from LuMnO650 to LuMnO850 because fractal dimension (FD) consistently decrease with the film sintering temperature (LuMnO650 > LuMnO750 > LuMnO850), showing that the surface microtexture changed when sintering temperature increases, as result of increasing in the topographic roughness.

This pattern affected the signal quality of the dominant spatial frequencies because LuMnO850 exhibited a higher Hurst coefficient ($H_C \sim 0.9$), explicitly, being dominated by low spatial frequencies, while LuMnO650 registered a lower H_C value (~ 0.1) (Table) being dominated by high dominant spatial frequencies. The PSD is a very useful tool for

differentiating surfaces on a micro- or manometric scale and that has been extensively used in the analysis of different films [23, 31, 32, 58]. Based on the PSD, we observed that high sintering temperatures form LuMnO₃ surfaces with lower spatial frequencies. We attribute this fact to a more rugged height distribution, probably due to the increase in the particle size as effect of increasing the sintering temperature.

A major contribution of the effect of sintering temperature on the surface microtexture of the films is relative to their surface heterogeneity. The reorganization of the crystal for high sintering temperature promotes a most homogeneous microtexture, as LuMnO850 shows the lowest value of the lacunarity coefficient (β) ($6.97e-08$) (Table 4), while the films sintered at lowest temperatures (650°C and 750°C) exhibit similar and more heterogeneous textures. This takes place because although these samples show smoother surfaces, the distribution of gaps along the surface does not

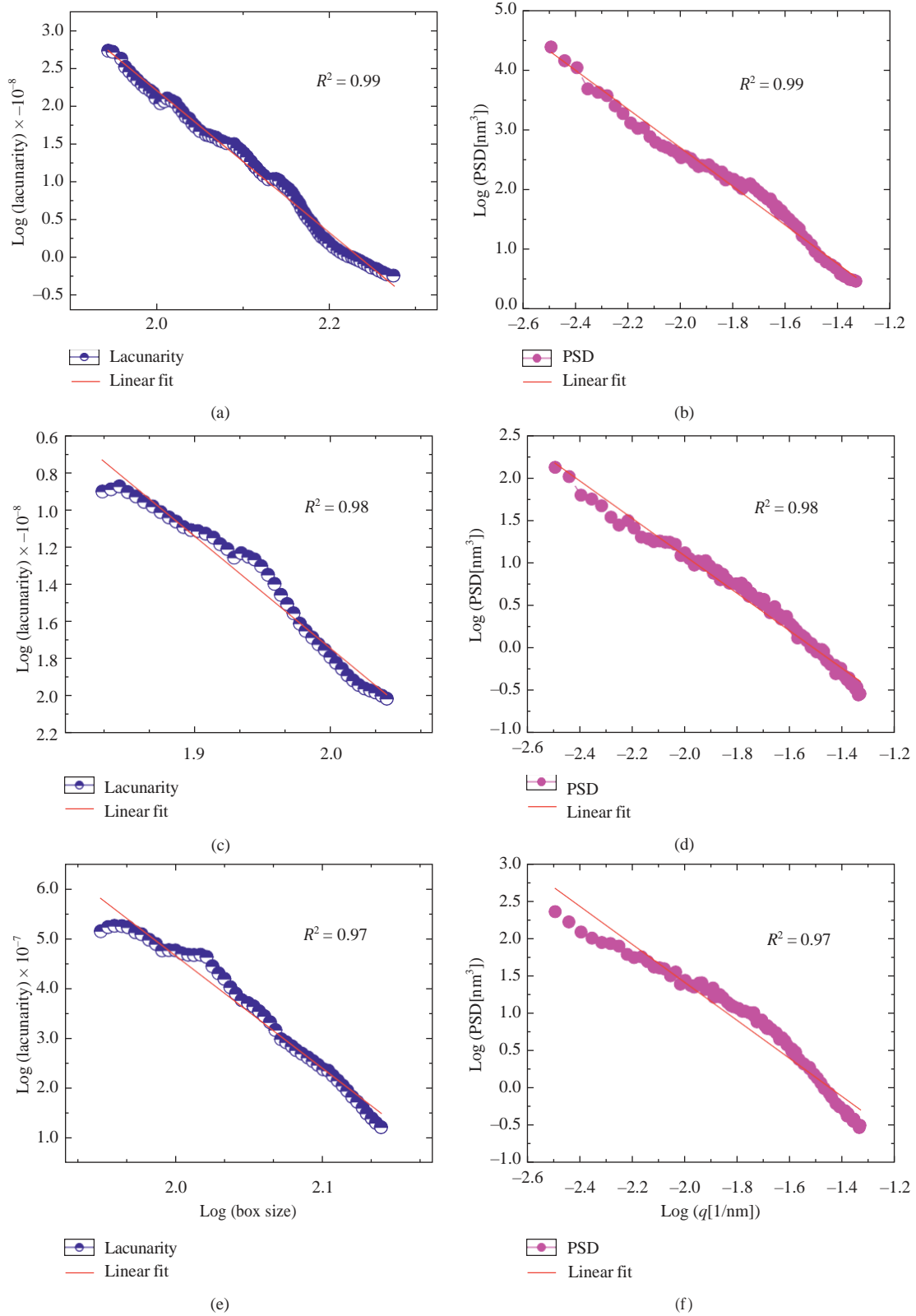


Figure 4: Surface lacunarity and PSD of (a-b) LuMnO650, (c-d) LuMnO750, and (d-e) LuMnO850, respectively.

Table 4: Fractal and parameters' advanced fractal of LuMnO₃ thin films.

Parameter	Unit	LuMnO650	LuMnO750	LuMnO850
FD	(—)	2.391 ± 0.011	2.331 ± 0.062	2.264 ± 0.020
Hc	(—)	0.113 ± 0.016	0.273 ± 0.027	0.863 ± 0.013
β	(—)	5.33e ⁻⁰⁶ ± 3.34e ⁻⁰⁶	2.06e ⁻⁰⁶ ± 1.40e ⁻⁰⁶	6.97e ⁻⁰⁸ ± 4.84e ⁻⁰⁸
FS*	(—)	0.522 ± 0.002	0.512 ± 0.013	0.510 ± 0.027
E*	(—)	0.973 ± 0.004	0.952 ± 0.046	0.977 ± 0.014

* denotes samples without significant difference, ANOVA One-Way and Tukey Test ($p > 0.05$).

show a coherent organization, which is not observed for LuMnO850. Despite this, all films show similar surface percolation since fractal succolarity (FS) does not show a statistically significant difference ($p > 0.05$) (Table 4). This means that the surface porosity does not change when the sintering temperature increases, although the gaps are organized more evenly along the surface. Furthermore, all films also showed strong uniformity of height distribution because their surface entropy was similar ($E \sim 1$) [41], also without a statistically significant difference ($p > 0.05$). This particular result reveals that the microtextures have height distributions with almost no discontinuity points that can promote material failures [46]. Specifically, some physical properties, such as wear, adhesion, and microfriction, can be measured uniformly across the surface, as the height distribution is a real response of the cantilever vibration in function of the analyzed topography [59], which we naturally attribute to a uniform process of films' deposition via the spin-coating method. Thus, it is observed that advanced fractal parameters reveal unique aspects of the films' microtexture that could not be observed by traditional analysis.

4. Conclusion

The spatial patterns of LuMnO₃ thin films were studied from topographic maps obtained by atomic force microscopy. The morphology of sintered films with lower temperatures was smoother, while the higher temperature promoted a rougher surface, which was confirmed by the topographic parameters of height. Advanced stereometric parameters revealed that the roughness distribution of films sintered at lower temperatures was uniquely different from the film sintered at 850°C, where the peak shape was more sharp and the distribution of roughness was less dense, which influenced the thickness and volume of material present in the core of the surfaces. Qualitative renderings of the material's microtexture confirmed the observed morphological differences, although specific texture parameters computed by Fourier transforms on the height function have suggested that the microtextures of the films were assigned to be similar. Nevertheless, the spatial patterns proved to be different because the advanced fractal parameters revealed that the film sintered at 850°C presents less spatial complexity and that it is dominated by low dominant spatial frequencies. This higher sintering temperature coalesced the grains so that their microtexture became more homogeneous. Moreover, because of the uniform deposition process, the surface porosity and topographic uniformity of the films did

not fluctuate when sintering temperature has increased. Therefore, our results showed that a combination of stereometric and fractal parameters can be especially useful for controlling the process of fabrication of thin films based on rare-earth-based perovskites oxides.

Data Availability

The data presented in this study are available from the corresponding author upon request.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

Acknowledgments

The authors thank the Federal University of Amazonas (UFAM) for the infrastructure of the Analytical Center. Av. General Rodrigo Octavio Jordão Ramos, 1200-Coroado I, Manaus, Amazonas, 69067-005, Brazil.

Supplementary Materials

Figure S1. Graphical study of volume parameters (left) and Sk parameters (right) based on the Abbott curve calculated for the samples: (a) LuMnO650, (b) LuMnO750, and (c) LuMnO850. *Figure S2.* 2D AFM topographic maps of (a) LuMnO650, (b) LuMnO750, and (c) LuMnO850. (*Supplementary Materials*)

References

- [1] D. Lee, S. M. Yang, T. H. Kim et al., "Multilevel data storage memory using deterministic polarization control," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 3, pp. 402–406, 2012.
- [2] S. Rajendran, J. Qin, F. Gracia, and E. Lichtfouse, *Metal and Metal Oxides for Energy and Electronics*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2021.
- [3] S. S. Subramanian, S. Anandan, and B. Natesan, "Stabilization of E-type antiferromagnetic ordering in La and Y substituted orthorhombic LuMnO₃: a first-principles study," *Physics Letters A*, vol. 383, no. 32, Article ID 125950, 2019.
- [4] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi, "Jahn-Teller distortion and magnetic transitions in perovskite RMnO₃(R8Ho, Er, Tm, Yb, and Lu)," *Physical Review B*, vol. 75, Article ID 144425, 2007.
- [5] M. Li, H. Tan, and W. Duan, "Hexagonal rare-earth manganites and ferrites: a review of improper ferroelectricity, magnetoelectric coupling, and unusual domain walls,"

- Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 26, pp. 14415–14432, 2020.
- [6] J. Fontcuberta, “Multiferroic RMnO₃ thin films,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 16, no. 2, pp. 204–226, 2015.
 - [7] H. Sim, J. Jeong, H. Kim, S. W. Cheong, and J. G. Park, “Studies on the high-temperature ferroelectric transition of multiferroic hexagonal manganite RMnO₃,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, no. 10, Article ID 105601, 2018.
 - [8] A. Cano, “Hidden order in hexagonal RMnO₃ multiferroics (R8Dy–Lu, In, Y, and Sc),” *Physical Review B*, vol. 89, Article ID 214107, 2014.
 - [9] A. B. Souchkov, J. R. Simpson, M. Quijada et al., “Exchange interaction effects on the optical properties of LuMnO₃,” *Physical Review Letters*, vol. 91, Article ID 027203, 2003.
 - [10] F. G. Figueiras, D. Karpinsky, P. B. Tavares et al., “Novel multiferroic state and ME enhancement by breaking the AFM frustration in LuMn_{1-x}O₃,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 2, pp. 1335–1341, 2017.
 - [11] Y. Romaguera-Barcelay, J. A. Moreira, A. Almeida, and J. P. de la Cruz, “Structural and electrical properties of LuMnO₃ thin film prepared by chemical solution method,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 6, pp. 1734–1739, 2012.
 - [12] Z. Fu, H. S. Nair, Y. Xiao et al., “Magnetic structures and magnetoelastic coupling of Fe-doped hexagonal manganites LuMn_{1-x}Fe_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.3),” *Physical Review B*, vol. 94, Article ID 125150, 2016.
 - [13] H. Han, S. Song, J. H. Lee et al., “Switchable photovoltaic effects in hexagonal manganite thin films having narrow band gaps,” *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 21, pp. 7425–7432, 2015.
 - [14] C. Lu, S. Dong, Z. Xia et al., “Polarization enhancement and ferroelectric switching enabled by interacting magnetic structures in DyMnO₃ thin films,” *Scientific Reports*, vol. 3, p. 3374, 2013.
 - [15] V. V. Roddatis, A. R. Akbashev, S. Lopatin, and A. R. Kaul, “Complex structural-ferroelectric domain walls in thin films of hexagonal orthoferrites RFeO₃ (R 8Lu, Er),” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 11, Article ID 112907, 2013.
 - [16] L. Lin, H. M. Zhang, M. F. Liu et al., “Hexagonal phase stabilization and magnetic orders of multiferroic Lu_{1-x}Sc_xFeO₃,” *Physical Review B*, vol. 93, Article ID 075146, 2016.
 - [17] S. H. Jabarov, N. T. Dang, S. E. Kichanov et al., “Crystal structure and vibrational spectra of hexagonal manganites YMnO₃ and LuMnO₃ under high pressure,” *Materials Research Express*, vol. 6, Article ID 086110, 2019.
 - [18] L. Zhang, A. Dönni, V. Y. Pomjakushin, K. Yamaura, and A. A. Belik, “Crystal and magnetic structures and properties of (Lu_{1-x}Mn_x)MnO₃ solid solutions,” *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 22, pp. 14073–14085, 2018.
 - [19] N. Imamura, M. Karppinen, H. Fjellvåg, and H. Yamauchi, “Hole doping into the metastable LuMnO₃ perovskite,” *Solid State Communications*, vol. 140, no. 7-8, pp. 386–390, 2006.
 - [20] D. Sobola, S. Ramazanov, M. Konečný et al., “Complementary SEM-AFM of swelling Bi-Fe-O film on Hopg substrate,” *Materials*, vol. 13, no. 10, p. 2402, 2020.
 - [21] Ş. Tãlu, A. Achour, S. Solaymani et al., “Micromorphology analysis of TiO₂ thin films by atomic force microscopy images: the influence of postannealing,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 83, no. 5, pp. 1–7, 2020.
 - [22] M. Fattahi, N. B. Nezafat, Ş. Tãlu et al., “Topographic characterization of zirconia-based ceramics by atomic force microscopy: a case study on different laser irradiations,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 831, Article ID 154763, 2020.
 - [23] Y. R. Barcelay, J. A. G. Moreira, A. de Jesus Monteiro Almeida, W. R. Brito, R. S. Matos, and H. D. da Fonseca Filho, “Nanoscale stereometric evaluation of BiZn_{0.5}Ti_{0.5}O₃ thin films grown by RF magnetron sputtering,” *Materials Letters*, vol. 279, Article ID 128477, 2020.
 - [24] Ş. Tãlu, S. Stach, S. Valedbagi, S. M. Elahi, and R. Bavadi, “Surface morphology of titanium nitride thin films synthesized by DC reactive magnetron sputtering,” *Journal of Materials Science*, vol. 33, pp. 137–143, 2015.
 - [25] L. M. de Oliveira, R. S. Matos, P. H. Campelo, E. A. Sanches, and H. D. da Fonseca Filho, “Evaluation of the nanoscale surface applied to biodegradable nanoparticles containing *Allium sativum* essential oil,” *Materials and Letters*, vol. 275, 2020.
 - [26] Ş. Tãlu, M. Bramowicz, S. Kulesza, V. Dalouji, S. Solaymani, and S. Valedbagi, “Fractal features of carbon-nickel composite thin films,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 79, pp. 1208–1213, 2016.
 - [27] D. Sobola, Ş. Tãlu, S. Solaymani, and L. Grmela, “Influence of scanning rate on quality of AFM image: study of surface statistical metrics,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 80, no. 12, pp. 1328–1336, 2017.
 - [28] R. P. Yadav, S. Dwivedi, A. K. Mittal, M. Kumar, and A. C. Pandey, “Fractal and multifractal analysis of LiF thin film surface,” *Applied Surface Science*, vol. 261, pp. 547–553, 2012.
 - [29] R. Shakoury, S. Rezaee, F. Mwema et al., “Multifractal and optical bandgap characterization of Ta₂O₅ thin films deposited by electron gun method,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 52, pp. 1–13, 2020.
 - [30] Ş. Tãlu, S. Stach, S. Valedbagi, R. Bavadi, S. M. Elahi, and M. Tãlu, “Multifractal characteristics of titanium nitride thin films,” *Materials Science-Poland*, vol. 33, pp. 541–548, 2015.
 - [31] M. Senthilkumar, N. K. Sahoo, S. Thakur, and R. B. Tokas, “Characterization of microroughness parameters in gadolinium oxide thin films: a study based on extended power spectral density analyses,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 5, pp. 1608–1619, 2005.
 - [32] A. Arman, Ş. Tãlu, C. Luna, A. Ahmadpourian, M. Naseri, and M. Molamohammadi, “Micromorphology characterization of copper thin films by AFM and fractal analysis,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 12, pp. 9630–9639, 2015.
 - [33] Y. Romaguera-Barcelay, J. A. Moreira, G. González-Aguilar, A. Almeida, J. P. Araujo, and J. P.erez de la Cruz, “Synthesis of orthorhombic rare-earth manganite thin films by a novel chemical solution route,” *Journal of Electroceramics*, vol. 26, no. 1–4, pp. 44–55, 2011.
 - [34] L. A. Franco and A. Sinatora, “3D surface parameters (ISO 25178-2): actual meaning of Spk and its relationship to Vmp,” *Precision Engineering*, vol. 40, pp. 106–111, 2015.
 - [35] F. Blateyron, “The areal field parameters,” *Characterisation of Areal Surface Texture*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
 - [36] F. Blateyron, *Characterisation of Areal Surface Texture*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Germany, 2013.
 - [37] R. S. Matos, E. P. Pinto, G. Q. Ramos, M. D. Fonseca de Albuquerque, and H. D. Fonseca Filho, “Stereometric characterization of kefir microbial films associated with *Maytenus rigida* extract,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 83, no. 11, pp. 1401–1410, 2020.

- [38] Digital Surf, Mountains® 2020, <https://www.digitalsurf.com>.
- [39] B. B. Mandelbrot and J. A. Wheeler, "The fractal geometry of nature," *American Journal of Physics*, vol. 51, no. 3, pp. 286–287, 1983.
- [40] M. O. C. Salcedo, R. R. M. Zamora, and J. C. T. Carvalho, "Study fractal leaf surface of the plant species *Copaifera* sp. using the microscope atomic-force-AFM," *Revista ECIPerú*, vol. 13, pp. 10–16, 2016.
- [41] Ș. Țălu, S. Abdolghaderi, E. P. Pinto, R. S. Matos, and M. Salerno, "Advanced fractal analysis of nanoscale topography of Ag/DLC composite synthesized by RF-PECVD," *Surface Engineering*, vol. 36, pp. 713–719, 2020.
- [42] T. D. B. Jacobs, T. Junge, and L. Pastewka, "Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis," *Surface Topography Metrology Properties*, vol. 5, Article ID 013001, 2017.
- [43] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, Article ID 013705, 2007.
- [44] R. H. C. de Melo and A. Conci, "Succolarity: defining a method to calculate this fractal measure," in *Proceedings of the 15th International Conference on Systems Signals Image Processing*, pp. 291–294, IEEE, Maribor, Slovenia, July 2008.
- [45] M. Nosonovsky, "Entropy in tribology: in the search for applications," *Entropy*, vol. 12, no. 6, pp. 1345–1390, 2010.
- [46] R. S. Matos, G. A. C. Lopes, N. S. Ferreira et al., "Superficial characterization of kefir biofilms associated with açá'ı and cupuaçu extracts," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 43, no. 7, pp. 3371–3379, 2018.
- [47] A. Bulinski and D. Dimitrov, "Statistical estimation of the Shannon entropy," *Acta Mathematica Sinica, English Series*, vol. 35, no. 1, pp. 17–46, 2019.
- [48] J. S. Racine, "RStudio: a platform-independent ide for R and sweave," *Journal of Applied Econometrics*, vol. 27, no. 1, pp. 167–172, 2012.
- [49] B. B. Van Aken, A. Meetsma, and T. T. M. Palstra, "Hexagonal LuMnO₃ revisited," *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, vol. 57, pp. i101–i103, 2001.
- [50] N. Yu and A. A. Polycarpou, "Contact of rough surfaces with asymmetric distribution of asperity heights," *Journal of Tribology*, vol. 124, no. 2, pp. 367–376, 2002.
- [51] R. S. Matos, G. Q. Ramos, H. D. da Fonseca Filho, and Ș. Țălu, "Advanced micromorphology study of microbial films grown on Kefir loaded with Açá'ı extract," *Micron*, vol. 137, 2020.
- [52] E. J. Abbott and F. A. Firestone, "Specifying surface quality," *Mechanical Engineering*, vol. 55, pp. 569–572, 1933.
- [53] Y. Romaguera-Barcelay, A. S. Pedraca, J. A. Moreira et al., "Evaluation of nanostructured BiZn_{0.5}Ti_{0.5}O₃ thin films deposited by RF magnetron sputtering," *Materials Science and Engineering B*, vol. 267, Article ID 115090, 2021.
- [54] R. S. Matos, B. S. Pinheiro, I. S. Souza et al., "3D micromorphology evaluation of kefir microbial films loaded with extract of Amazon rainforest fruit Cupuaçu," *Micron*, vol. 142, Article ID 102996, 2021.
- [55] M. A. Amâncio, E. P. Pinto, R. S. Matos, F. X. Nobre, W. R. Brito, and H. D. da Fonseca Filho, "Nanoscale morphology and fractal analysis of TiO₂ coatings on ITO substrate by electrodeposition," *Journal of Microscopy*, vol. 281, p. 12990, 2021.
- [56] R. M. Ito, C. C. de Souza, A. M. D. Gandarilla et al., "Micromorphology and microtexture evaluation of poly(o-ethoxyaniline) films using atomic force microscopy and fractal analysis," *Journal of Polymer Research*, vol. 27, p. 299, 2020.
- [57] G. Q. Ramos, R. S. Matos, and H. D. da Fonseca Filho, "Advanced microtexture study of *Anacardium occidentale* L. leaf surface from the amazon by fractal theory," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 26, no. 5, pp. 989–996, 2020.
- [58] W. S. Conceição, Ș. Țălu, R. S. Matos, G. Q. Ramos, F. G. Zayas, and H. D. Fonseca Filho, "Stereometric characterization of *Dinizia excelsa* Ducke wood from Amazon rainforest using atomic force microscopy," *Microscopy Research Technique*, 2021.
- [59] D. J. Whitehouse, *Handbook of Surface and Nanometrology*, RC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2nd edition, 2002.