



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**INVESTIGANDO A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE
SINTERIZAÇÃO NA TOPOGRAFIA EM NANOESCALA 3D DE
FILMES FINOS DE MANGANITA DE LÂNTANIO (LaMnO_3)**

ALEXANDRE SOUZA DA SILVA

MANAUS-AM

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALEXANDRE SOUZA DA SILVA

**INVESTIGANDO A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE
SINTERIZAÇÃO NA TOPOGRAFIA EM NANOESCALA 3D DE
FILMES FINOS DE MANGANITA DE LÂNTANIO (LaMnO₃)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador(a): **Dr. Henrique Duarte Da
Fonseca Filho**

MANAUS-AM

2024

Ficha Catalográfica

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

S586i Silva, Alexandre Souza da
Investigando a influência da temperatura de sinterização na topografia em nanoescala 3D de filmes finos de manganita de Lântanio (LaMnO₃) / Alexandre Souza da Silva . 2024
70 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Henrique Duarte da Fonseca Filho
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Manganita de Lântanio . 2. Filmes finos . 3. Sol gel. 4. Morfologia . I. Fonseca Filho, Henrique Duarte da. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

FOLHA/TERMO DE APROVAÇÃO

ALEXANDRE SOUZA DA SILVA

**INVESTIGANDO A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO
NA TOPOGRAFIA EM NANOESCALA 3D DE FILMES FINOS DE
MANGANITA DE LÂNTANIO (LaMnO₃)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Data: 27/06/2024 APROVADO (x) REPROVADO ()

**Prof. Dr. Henrique Duarte Da Fonseca Filho (Membro 1 – Presidente/Orientador)
- Departamento de Física de Materiais – UFAM**

**Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula – Departamento de Física de Materiais –
UFAM – (Membro 2)**

**Prof. Dr. Robert Saraiva Matos – Departamento de Física – UNIFAP – (Membro
3)**

MANAUS

2024

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Henrique Duarte Da Fonseca Filho, meu orientador, por ter despertado em mim o interesse pela área de estudo e por inspirar a concepção deste trabalho. Suas orientações, generosidade ao compartilhar conhecimento e materiais bibliográficos, assim como o apoio e confiança desde o início dessa parceria, foram fundamentais para o desenvolvimento deste projeto.

A CAPES, por meio da concessão da bolsa, foi essencial para minha subsistência durante o mestrado e para a conclusão deste trabalho.

Agradeço também aos professores do Departamento de Física de Materiais (DFmat) - UFAM, cujas contribuições foram essenciais para a minha formação. Guardarei com carinho todas as lições aprendidas e momentos marcantes compartilhados, e sou grato por tudo que me proporcionaram.

Por fim, expresso minha gratidão a todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho. Suas contribuições foram inestimáveis e serão lembradas com apreço.

Obrigado a todos!

RESUMO

INVESTIGANDO A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA TOPOGRAFIA EM NANOESCALA 3D DE FILMES FINOS DE MANGANITA DE LÂNTANIO (LaMnO₃)

AUTOR: Alexandre Souza da Silva

ORIENTADOR: Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho

Este trabalho apresenta a caracterização detalhada de filmes finos de manganita de lantânio (LaMnO₃), preparadas pelo método sol-gel. A investigação é de grande relevância devido ao seu potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos, ópticos e magnéticos. Compreender suas propriedades estruturais, térmicas e morfológicas possibilita o desenvolvimento de materiais mais eficientes e funcionais, contribuindo para avanços significativos em tecnologias, como sensores, catalisadores e dispositivos de armazenamento de energia. Neste estudo o substrato foi seco e pré-sinterizado a 400°C e, em seguida, as amostras foram sinterizadas entre 650°C e 850°C. Através das análises termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA), determinou-se a temperatura de transição de fase da manganita de lantânio, a qual foi observada como superior a 650°C. Com base na análise de FTIR foi possível constatar os principais grupos funcionais, tais como, vibrações Mn – O – Mn, grupos carboxílicos e ligações O – H. Da análise de DRX, padrões espaciais em função da temperatura de sinterização dos filmes foram obtidos e foi verificado que as amostras sinterizadas entre 700°C e 800°C apresentam uma fase ortorrômbica com simetria Pbnm. A morfologia da superfície dos filmes finos foi analisada pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Microscopia de Força Atômica (AFM). As imagens mostram a formação de superfícies homogêneas, sem fraturas e com tamanho de grão médio que varia em torno de 200 e 300 nm. A rugosidade média das superfícies varia de 1,9 nm a 7 nm. Os resultados obtidos neste estudo destacam a importância das condições de processamento, especialmente as temperaturas de sinterização, na formação e nas propriedades dos filmes finos de LaMnO₃.

Palavras – Chave: Manganita de Lantânio; Filmes Finos; Sol – Gel.

ABSTRACT

INVESTIGATING THE INFLUENCE OF SINTERING TEMPERATURE ON THE 3D NANOSCALE TOPOGRAPHY OF LaMnO_3 THIN FILM

AUTHOR: Alexandre Souza da Silva

ADVISOR: Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho

This work presents the detailed characterization of thin films of lanthanum manganite (LaMnO_3), prepared by the sol-gel method. The research is of great relevance due to its potential for applications in electronic, optical and magnetic devices. Understanding their structural, thermal and morphological properties enables the development of more efficient and functional materials, contributing to significant advances in emerging technologies such as sensors, catalysts and energy storage devices. In this study, the substrate was dried and pre-sintered at 400°C and then the samples were sintered between 650°C and 850°C . Thermogravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA) determined the phase transition temperature of lanthanum manganite, which was observed to be higher than 650°C . FTIR analysis revealed the main functional groups, such as Mn - O - Mn vibrations, carboxylic groups and O - H bonds. XRD analysis showed spatial patterns depending on the sintering temperature of the films and showed that the samples sintered between 700°C and 800°C have an orthorhombic phase with Pbnm symmetry. The surface morphology of the thin films was analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) techniques. The images show the formation of homogeneous surfaces, without fractures and with an average grain size of around 200 and 300 nm. The average surface roughness ranges from 1.9 nm to 7 nm. The results obtained in this study highlight the importance of processing conditions, especially sintering temperatures, in the formation and properties of LaMnO_3 thin films.

Keywords: Lanthanum Manganite; Thin Films; Sol – Gel.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Estrutura cristalina da perovskita cúbica ideal ABX_3	13
2.2	Distorções da estrutura cristalina devido ao efeito JT.....	14
2.3	Exemplos de distorções da estrutura perovskita cúbica ideal. Esquerda: ortorrômbica, direita: Romboédrica.....	14
2.4	Dependência do parâmetro de rede a com raio iônico dos elementos do sítio A, para graus de coordenação efetiva das estruturas ortorrômbicas (8) e hexagonais (7)	16
2.5	Procedimentos para formação dos Filmes Finos.....	18
3.1	Exemplo de um Termograma.....	21
3.2	Esquema representativo de um sistema termogravimétrico.....	22
3.3	Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise de DTA.....	23
3.4	Exemplo de curva de uma análise térmica diferencial. 1) Variação da capacidade calorífica;2) Reação exotérmica; 3) Reação endotérmica.....	24
3.5	Espectros de FTIR de pós de $LaMnO_3$ tratados termicamente a 90° , 500° e $850^\circ C$, respectivamente.....	26
3.6	Esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson e do espectro resultante da aplicação da Transformação de Fourier.....	34
3.7	Difração de Raio-X em um plano sólido.....	27
3.8	Diagrama esquemático do sistema de Microscopia de Força Atômica.....	31
4.1	Curvas de TG e DTA de $LaMnO_3$	40
4.2	Espectro de difração de raio-X da platina (b) e do substrato $Pt(1\ 1\ 1)/Ti/SiO_2/Si$ (a).....	42
4.3	a) Padrão de DRX de filmes finos de $LaMnO_3$ para $LaMnO_{650}$. (b), (c) e (d) Refinamento de Rietveld de padrões de DRX de $LaMnO_{700}$, $LaMnO_{750}$ e $LaMnO_{800}$. O Asterisco representa picos associados ao substrato.....	43
4.4	Análise WH para o cálculo do tamanho do médio do cristalito e microtensão para $LaMnO_3$ calcinado a $800^\circ C$	46
4.5	Espectros FTIR de $LaMnO_3$ sinterizadas a A)650, B)700, C)750, D)800 e E)850°C, respectivamente.....	47
4.6	Micrografias obtidas das amostras de $LaMnO_3$, sinterizadas a A) 650, B)700, C)750, D)800 e E)850°C. F) EDS de $LaMnO_3$ sinterizado a $850^\circ C$	49
4.7	Distribuição do tamanho dos grãos de $LaMnO_3$ pelo método do intercepto de Heyn.....	50
4.8	Imagem bi e tridimensionais do perfil da superfície sinterizados a A) e B) 650; C) e D) 700; E) e F) 750; G) e H) 800; I) e J) $850^\circ C$	54
4.9	Curvas de PSD (Densidade do Espectro de Potência, dos filmes finos sinterizados, respectivamente: A) 650; B) 700; C) 750; D) 800; E) 850 e F) em relação a todas as temperaturas mencionadas anteriormente.....	57
A1	Análise WH para o cálculo do tamanho do médio do cristalito e microtensão para $LaMnO_3$ calcinado a $700^\circ C$	67

LISTA DE TABELA

3.1	Precusores e solventes utilizados na preparação de LaMnO_3	37
4.1	Ficha ICSD correspondente à fase LaMnO_3	44
4.2	Parâmetros da rede e volume da célula unitária obtidos a partir do refinamento de Rietveld para diferentes temperaturas de sinterização para filmes finos de LaMnO_3	45
4.3	Tamanho médio do cristalito e microtensão pelo método WH e SCHERRER.....	46
4.4	Dados do Espectro de Potência ($\text{PSD}(\alpha)$), coeficientes de Hurst (H) e Dimensão Fractal (D_f).....	54
4.5	Parâmetros de altura superficial de filmes finos de LaMnO_3 , sinterizados a 650 e 700°C, conforme ISO 25178- 2:2012.....	55
4.6	Parâmetros de altura superficial de filmes finos de LaMnO_3 , sinterizados a 750, 800 e 850°C, conforme ISO 25178- 2:2012.....	55

SUMÁRIO

RESUMO	3
ABSTRACT	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELA	6
CAPÍTULO 1	8
1.1 INTRODUÇÃO.....	9
CAPÍTULO 2	11
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS PEROVSKITAS: ESTRUTURA CRISTALINA.....	11
2.3 PROPRIEDADES DAS MANGANITAS	14
2.4 FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL	16
2.5 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES QUÍMICAS.....	17
2.5.1 Spin Coating	17
CAPÍTULO 3	19
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA	19
3.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	19
3.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	21
3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	23
3.4 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS -X.....	25
3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X COM ÂNGULO DE INCIDÊNCIA RASANTE	26
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	28
3.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	29
3.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	30
3.7.1 PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS DA RUGOSIDADE	31
3.7.2 ANÁLISE DE PARÂMETROS FRACTAIS E SUA RELAÇÃO COM A RUGOSIDADE DAS SUPERFÍCIES	33
3.8 MÉTODO GERAL DE PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE LaMnO ₃	36
3.8.1 TRATAMENTO TÉRMICO E LIMPEZA DO SUBSTRATO	37
3.8.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE LaMnO ₃	37
CAPÍTULO 4	39

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	39
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	40
4.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	46
4.1.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	48
4.1.5 RESULTADOS DAS ANÁLISES TOPOGRÁFICAS EM NANOESCALA	50
CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
REFERÊNCIAS	59
APÊNDICE A.....	66

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

As manganitas de terras raras e elementos de transição do tipo RMnO_3 são materiais que exibem propriedades únicas de ferromagnetismo e ferroeletricidade combinadas em uma única fase, proporcionando-lhes uma variedade de aplicações em várias áreas. Nesse sentido, esses materiais são considerados promissores para a indústria fotovoltaica, dispositivos de imagem e sensoriamento biomédico, armazenamento magnético de informações, transdutores, tecnologia de energia renovável, sensores de campo magnético e diversos dispositivos de alta tecnologia, como memórias de acesso aleatório, dispositivos spintrônicos, otimização de dispositivos de armazenagem, transformadores elétricos, circuitos integrados e outros [1-4].

Nos últimos dez anos, despertou-se novamente o interesse pelas manganitas, principalmente devido à descoberta do fenômeno da magnetorresistência colossal (CMR). Esse fenômeno se refere a uma variação gigantesca e negativa na resistência elétrica, causada pela aplicação de um campo magnético. O interesse na CMR deve-se ao seu grande potencial tecnológico na indústria de gravação e sensores magnéticos [5]. Além disso, as manganitas possuem potencial para outras aplicações baseadas em suas propriedades físicas e químicas. Na área química, isso inclui a catálise [6,7], sensores de oxigênio, eletrólitos sólidos para células de combustível, redução e decomposição de NO , oxidação de CO e NH_3 [6].

Os materiais que utilizam LaMnO_3 podem oferecer diversas propriedades, tais como magnetização, efeitos quânticos e/ou propriedades mecânicas. Através do controle do tamanho das partículas, é viável maximizar as propriedades óticas, mecânicas, térmicas e elétricas desejadas desses materiais [8].

Neste estudo, foi desenvolvida uma metodologia química geral tendo como base 2-metoxietanol e complementada com os solventes secundários (ácido acético e ácido nítrico) em uma relação 6:2:1 molar.

Esta dissertação tem como objetivo geral realizar a caracterização estrutural, térmica e morfológica de filmes finos de LaMnO_3 depositados por *spin-coating* sobre o substrato de $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt}(111)$ e sinterizados a diferentes temperaturas. Especificamente,

pretende-se avaliar o comportamento térmico dos filmes finos de LaMnO_3 por meio de análises termogravimétricas (TG/DTA), realizar a síntese do material e identificar as fases formadas através da difração de raios-X e refinamento pelo método de Rietveld, identificar os principais grupos funcionais presentes na estrutura dos filmes de LaMnO_3 utilizando a técnica de FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), estudar a morfologia das superfícies dos filmes por meio de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura e investigar os parâmetros morfológicos e fractais em filmes finos por meio de imagens obtidas por Microscopia de força Atômica.

CAPÍTULO 2

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão explorados os conceitos fundamentais indispensáveis para compreender as propriedades físicas da Manganita de Lantânio, juntamente com uma concisa explicação da estrutura perovskita. Em seguida, será apresentada uma breve síntese do processo de preparação da amostra, empregando o método Sol-Gel, bem como do substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si. Por último, serão discutidos os principais métodos e técnicas de caracterização utilizados neste estudo, abordando suas particularidades experimentais.

2.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS PEROVSKITAS: ESTRUTURA CRISTALINA

As manganitas são óxidos com fórmula geral do tipo ABO_3 , correspondente a estrutura cúbica do mineral perovskita do tipo $CaTiO_3$, comum a muitos óxidos. Geralmente os cátions do sítio A são consideravelmente maiores que os cátions do sítio B [9,10], o sítio A é ocupado por íons bivalente e/ou trivalentes, os bivalentes são alcalinos terrosos, tais como, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} e os trivalentes são terras raras como, Pr^{3+} e La^{3+} . O sítio B é ocupado por íons de manganês, de preferência metais de transição 4d e 5d os quais ocupam sítios octaédricos [11–13].

Na Figura 2.1, é apresentado o protótipo da estrutura cristalina cúbica da perovskita ideal. Nesse arranjo, o sítio A é cercado por 12 ânions, formando uma coordenação cubo-octaédrica. Por sua vez, o sítio B é circundado por 6 ânions,

constituindo uma coordenação octaédrica de íons de oxigênio. Esse padrão permite o aumento da energia de coesão por meio das ligações covalentes Mn - O.

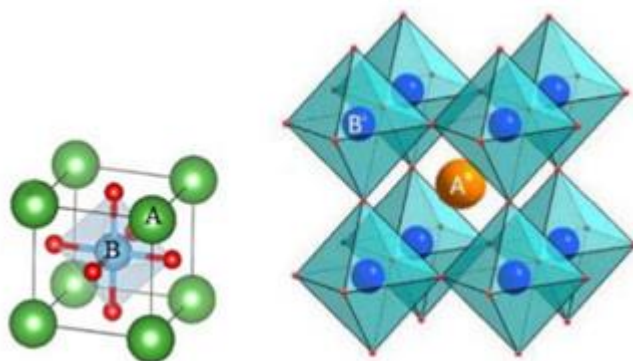


Figura 2.1: Estrutura cristalina da perovskita cúbica ideal ABX_3 . Fonte: [10].

Os primeiros trabalhos publicados a respeito das manganitas foram de Jonker e Van Santen, em 1950 [14]. Neste trabalho foram descritas as propriedades magnéticas e de transporte de compostos das séries $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M = Ca, Sr$ ou Ba), além de uma correlação entre a temperatura de Curie (T_c), a resistividade elétrica (ρ) e a magnetização de saturação (M_s), uma relevante observação destes sistemas é o aumento da condutividade elétrica em várias ordens de grandeza e diferentes temperaturas, substituindo-se La^{3+} por Mn^{4+} no material, gerando compostos de valência mista.

A partir deste momento vários pesquisadores pleitearam nos estudos das manganitas [14-18]. Em 1954, Wollan, apresentou o primeiro diagrama de fase magnética de manganitas, obtido por difração de nêutrons em compostos de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [16], no mesmo ano Volger descobriu uma relação linear entre magnetorresistência (MR) e magnetização, definindo a correlação entre magnetismo e condutividade elétrica [19].

O atual interesse em manganitas, após as primeiras informações que se obteve nos anos iniciais a esta pesquisa, se deu em 1990 e deve-se ao descobrimento de magnetorresistência colossal (CMR), quase simultâneo à supercondutividade em altas temperaturas (HTSC) [20]. O CMR tem alta utilidade na área de armazenamento e leitura de informações, onde a tecnologia de filmes finos desempenha um papel fundamental [21].

Embora as manganitas tenham sua estrutura derivada da perovskita mostrada na Fig. 2.1, raramente estas apresentam precisamente a simetria cúbica da perovskita ideal.

Diversos efeitos criam deformações no arranjo atômico, dentre os quais, é possível mencionar: Deformação do octaedro MnO_6 , devido ao efeito Jahn-Teller (JT) Figura (2.2) [22]; conexão entre os octaedros MnO_6 , formando estruturas romboédricas ou ortorrômbicas Figura (2.3) [23]; pressão química resultante da diferença entre os raios iônicos dos elementos do sítio A nos compostos dopados; temperatura de tratamento e pressão parcial de oxigênio durante a síntese do composto. A aplicação de um campo magnético externo também pode induzir transições de fase estrutural.

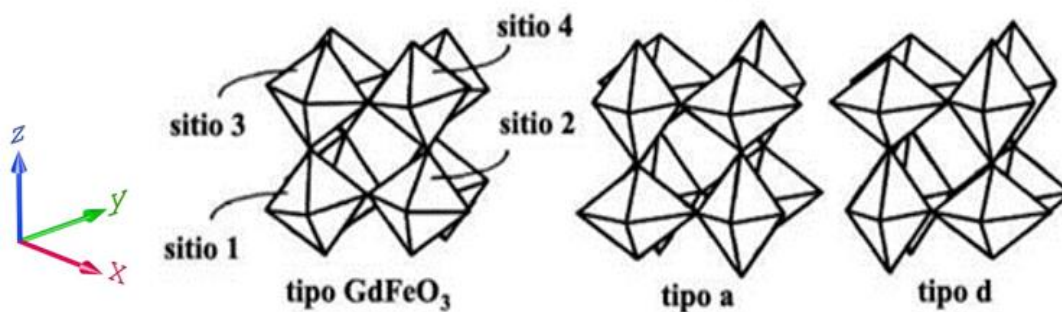


Figura 2.2: Distorções da estrutura cristalina devido ao efeito JT. Fonte: [22], adaptado pelo autor.

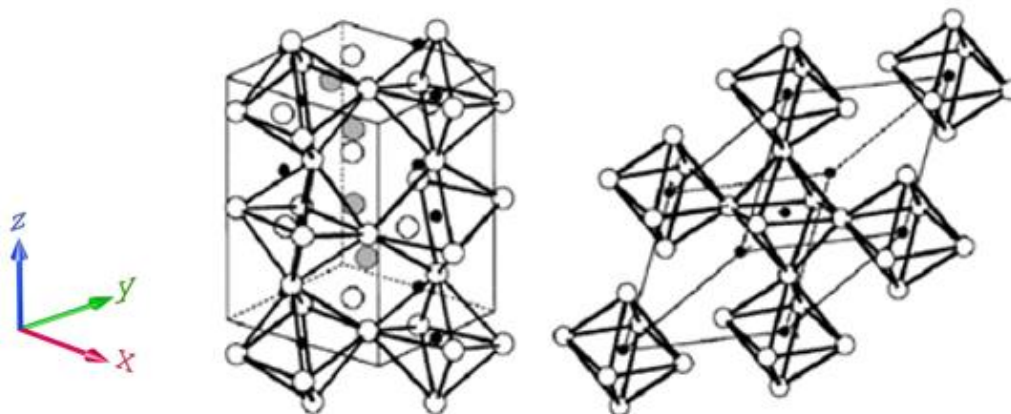


Figura 2.3: Exemplos de distorções da estrutura perovskita cúbica ideal. Esquerda: ortorrômbica, direita: Romboédrica. Fonte: [23], adaptado pelo autor.

A alteração na estrutura cúbica modifica o ângulo de ligação Mn-O-Mn e, assim, afeta a interação do salto eletrônico e a amplitude da banda, resultando em uma mudança nas propriedades magnéticas e de condução elétrica do composto. Para uma célula centrada no cátion do sítio B, como mostrado na Figura 2.1, Goldschmidt observou que a proporção das somas dos raios iônicos $R_X + R_A$ e $R_B + R_X$ deve ser $1 : \sqrt{2}$. Assim, para o caso da perovskita ideal $(R_A + R_X) = \sqrt{2} (R_B + R_X)$, onde R_A , R_B e R_X corresponde aos raios iônicos cristalinos dos elementos da estrutura perovskita [14, 24,25].

Em estruturas reais, onde o tamanho dos íons (A, B e O) é diferente, pode-se definir um novo parâmetro conhecido como fator de tolerância f [25], Equação (2.1).

$$f = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (2.1)$$

O parâmetro f possui um significado geométrico fundamental, descrevendo qualitativamente o grau de desvio da estrutura cúbica ideal. Na perovskita cúbica ideal, $f = 1$ e o ângulo de ligação (O - B - O) é 180° . À medida que f diminui, a rede cristalina passa por transições para estruturas romboédricas ($0,96 < f < 1$) e ortorrômbicas ($f < 0,96$), nas quais o ângulo (O - B - O) se desvia gradualmente de 180° . A estabilidade da estrutura perovskita é assegurada quando ($0,89 \leq f \leq 1,02$). No caso de manganitas dopadas, os valores dos raios iônicos são considerados médias ponderadas dos raios iônicos dos átomos presentes em cada sítio da perovskita. Na literatura, diferentes tipos de células são descritos para diversas composições de manganitas, incluindo estruturas cúbicas, tetragonais, romboédricas, hexagonais, ortorrômbicas e monoclinicas. No entanto, essas distorções são geralmente insignificantes, mantendo a estrutura próxima à forma cúbica ideal.

2.3 PROPRIEDADES DAS MANGANITAS

Normalmente, manganitas de terras raras e elementos de transição com a fórmula geral $RMnO_3$ podem cristalizar em dois tipos de estruturas cristalinas (hexagonal e ortorrômbica), que são determinadas pelo raio iônico do íon no sítio A e pelas condições de preparação. Em condições normais de preparação as manganitas de terras raras e elementos de transição do tipo $RMnO_3$ com pequenos raios iônicos (por exemplo, $R_{hex} = Lu^{3+}$, Yb^{3+} , Y^{3+} e Ho^{3+}) cristalizam em uma estrutura cristalina hexagonal com grupo espacial $P63cm$, com estrutura não centrossimétrica. Enquanto manganitas com maior

raio iônico (por exemplo, $R_{\text{ort}} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ e La^{3+}) cristalizam em uma estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$, com uma estrutura simétrica central [10].

Nota-se que há uma dependência entre o raio iônico e a estrutura em que as manganitas cristalizam. A Figura (2.4) mostra o parâmetro de rede a em função dos raios iônicos dos elementos no sítio A, para graus de coordenação efetiva das estruturas ortorrômbicas (8) e hexagonais (7).

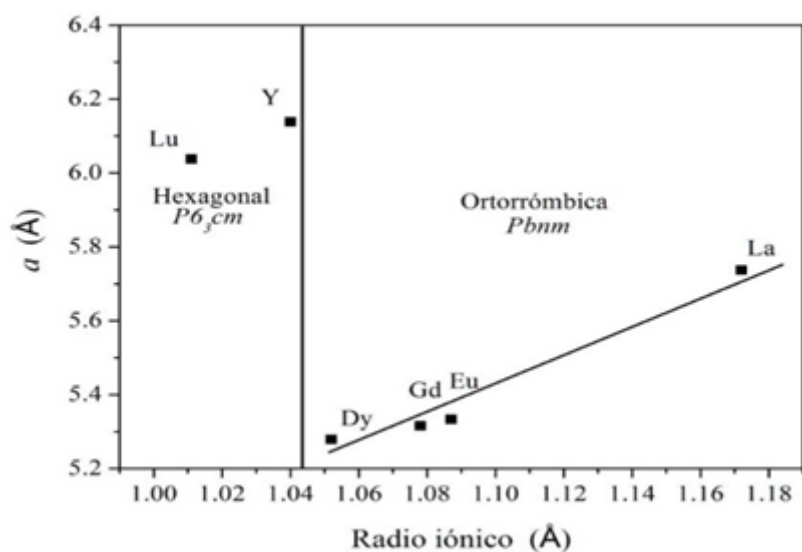


Figura 2.4: Dependência do parâmetro de rede a com raio iônico dos elementos do sítio A, para graus de coordenação efetiva das estruturas ortorrômbicas (8) e hexagonais (7). Fonte: [10].

No sistema de fase ortorrômbica, o parâmetro de rede a tende a diminuir à medida que o raio do íon de terras raras diminui. Em um determinado limite ($r \sim 1,045 \text{ \AA}$) a tolerância do sistema é ultrapassada e a manganita começa a cristalizar no sistema hexagonal.

Compostos $R_{\text{hex}}\text{MnO}_3$ com estrutura hexagonal podem ser vistos como bipirâmides triangulares de MnO_5 compactadas, emaranhadas nos cantos e separadas por planos de íons R^{3+}_{hex} correndo ao longo da direção c quase paralela ao plano ab . As bipirâmides de MnO_5 são formadas por um íon Mn^{3+} com três átomos de oxigênio no plano (O3 e O4) e dois átomos de oxigênio (O1 e O2).

Compostos $R_{\text{ort}}\text{MnO}_3$ com estrutura ortorrômbica são formados por uma rede de MnO_6 octaedros compartilhando um dos átomos de oxigênio. Os octaedros formam cadeias ao longo da direção cristalográfica c e são conectados por átomos de oxigênio. Esses octaedros zigzagueiam ao longo das cadeias devido à distorção ortorrômbica do tipo O' , resultando em ângulos Mn-O1-Mn menores que 180° .

2.4 FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel, amplamente empregado nos dias de hoje na produção de materiais, teve suas origens delineadas ainda no século XIX, quando Ebelmen, em 1846, publicou uma pesquisa na qual preparou um metal alcoóxido a partir de SiCl_4 e álcool. Desde então, o processo sol-gel tem evoluído e se destacado como uma técnica de produção de materiais com diversas vantagens [78].

Uma das principais características do processo sol-gel é a sua capacidade de proporcionar uma boa homogeneidade nos materiais produzidos. Isso significa que os materiais resultantes têm uma estrutura uniforme em toda a sua extensão, o que é essencial para muitas aplicações. Além disso, o processo sol-gel oferece um controle relativamente fácil da espessura dos materiais, permitindo ajustes precisos de acordo com as necessidades específicas de cada aplicação [77].

Outro ponto forte do processo sol-gel é o seu custo relativamente baixo quando comparado a outras técnicas de produção de materiais, como a Deposição a Vapor Químico. Isso torna o processo sol-gel uma escolha atraente para muitas aplicações industriais e de pesquisa, especialmente quando se trata da obtenção de filmes inorgânicos, geralmente compostos por óxidos.

Dentre as técnicas de deposição química, o processo sol-gel se destaca como uma das mais importantes, especialmente para a produção de filmes inorgânicos. Sua versatilidade, combinada com suas características únicas, o torna uma ferramenta valiosa para a fabricação de uma ampla variedade de materiais, desde revestimentos transparentes até materiais cerâmicos avançados.

O termo "sol" é devido formação de uma suspensão coloidal durante o processo, a qual depois se torna um gel viscoso ou um material sólido, o que dá origem ao outro termo "gel" [26-28]. A técnica sol-gel requer baixa temperatura, muitas vezes abaixo de

100°C, para que seja possível a formação de uma superfície homogênea e em sua maioria os filmes preparados por esse método possuem uma boa aderência a substratos de vidro devido ao grupo de óxidos usados [29,30].

2.5 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES QUÍMICAS

O processo de formar o filme em um substrato, que mudou de sua fase original de material de origem, é conhecido como deposição. A formação de filmes pode ser conseguida utilizando diferentes materiais, como óxidos, metais ou polímeros [29]. O processo de deposição da solução química é iniciado com a preparação de um solução estável, com a concentração molar pretendida (também conhecida como solução precursor). O processo de deposição pode ser realizado por meio de diversas técnicas que são divididas em processos de deposição físicos e químicos. Os processos de deposição física são eficazes, mas geralmente muito caros, de forma que há a necessidade da produção de filmes finos a baixo custo e boa qualidade. Para isto, técnicas de deposição química são muito usadas e dependem da química das soluções, valor do pH, viscosidade etc., [26].

2.5.1 Spin Coating

O *spin coating* (ou *spin cast*) é uma técnica de deposição química amplamente usada para a criação de filmes sobre substratos planos. Nesta técnica uma solução do material é colocada sobre um substrato em alta rotação (geralmente acima de 600 rpm) de forma que a força centrífuga combinada com a tensão superficial faz com que o líquido flua radialmente a fim de homogeneizar o fluido sobre a superfície do substrato [30]. Os solventes utilizados nas soluções precursores são geralmente voláteis, com o intuito de garantir sua fácil evaporação e, por conseguinte criar uma fina camada homogênea. Os principais passos desses procedimentos são mostrados na Figura (2.5).

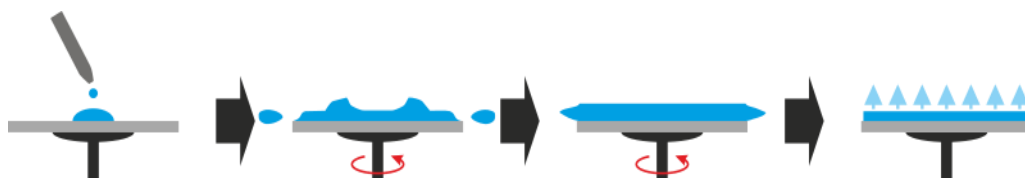


Figura 2.5: Procedimentos para formação dos Filmes Finos. Fonte: [30].

Os processos de deposição podem ser divididos em quatro estágios, sendo estes: deposição, *Spin up*, *Spin off* e evaporação [31].

O primeiro estágio consiste em adicionar à solução sobre o substrato, geralmente com uma pipeta. Essa deposição pode ser feita antes da rotação (deposição estática) ou durante a rotação (deposição dinâmica). No segundo estágio, o substrato é acelerado até que a velocidade de rotação desejada seja obtida. Nesse processo a maior parte da solução é expulsa devido a vórtices formados brevemente neste estágio. Evidentemente o substrato e o fluido podem estar girando com diferentes velocidades, mas o equilíbrio ocorre quando as acelerações se equilibram [79].

No terceiro estágio, o fluido gira com velocidade de rotação constante e começa a ficar mais fino devido ao domínio das forças viscosas. Nesse caso, a concentração da solução diminui gradualmente e geralmente de forma bastante uniforme. Nesse estágio é comum a mudança de cor da solução devido a efeitos de interferência; quando esse fenômeno cessa temos um bom indicativo de que o filme está quase seco [79].

Ao final da terceira etapa inicia-se o estágio de secagem onde há um domínio da evaporação sobre o processo de diluição do fluido. A taxa de evaporação depende de condições como a volatilidade do solvente, a diferença de pressão parcial e condições do ambiente [79].

O método de centrifugação *spin coating* dispõe de diversas vantagens sobre outros métodos de deposição, por exemplo, rápida produção e processamento, pequena quantidade de líquido depositada em uma área relativamente grande de substrato, entre outros.

CAPÍTULO 3

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, os principais métodos e técnicas experimentais utilizadas neste trabalho serão apresentadas. Além disso, será abordado o método geral de preparação da solução precursora da Manganita de Lantânio, os quais serão usados na preparação dos filmes finos sobre o substrato Pt (111)/Ti/SiO₂/Si, através da técnica de centrifugação *spin-coating*.

As técnicas de caracterização das amostras serão divididas em dois grupos. O primeiro grupo abrange as técnicas de caracterização das soluções precursoras e formação de fase: Análise Termogravimétrica, Análise Térmica Diferencial e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. O segundo grupo inclui as técnicas utilizadas na caracterização estrutural, morfológica das amostras, estas são: Análise de difração de Raio-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia de Força Atômica.

3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Estas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas etc.

3.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica, como exemplo, temos a (Figura 3.1).

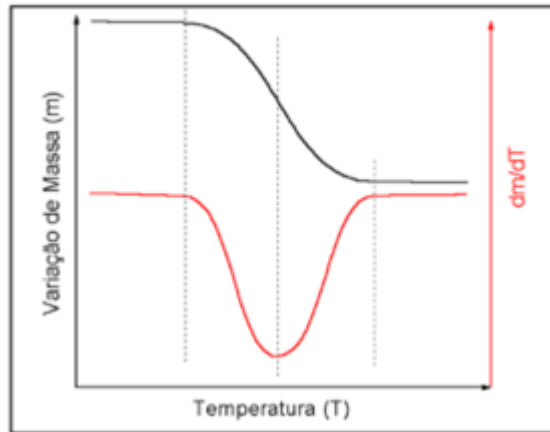


Figura 3.1: Exemplo de um Termograma. Fonte: Autor.

Este tipo de análise fornece informações básicas sobre a eliminação ou variação dos compostos do sistema químico e/ou suas transições. Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se: Taxas de evaporação e sublimação; estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; curvas de absorção e desabsorção; determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis; identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários; propriedades magnéticas como temperatura de Curie, suscetibilidade magnética, entre outros [80, 81].

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás, um sistema representativo de um sistema termogravimétrico está representada na Figura 3.2.

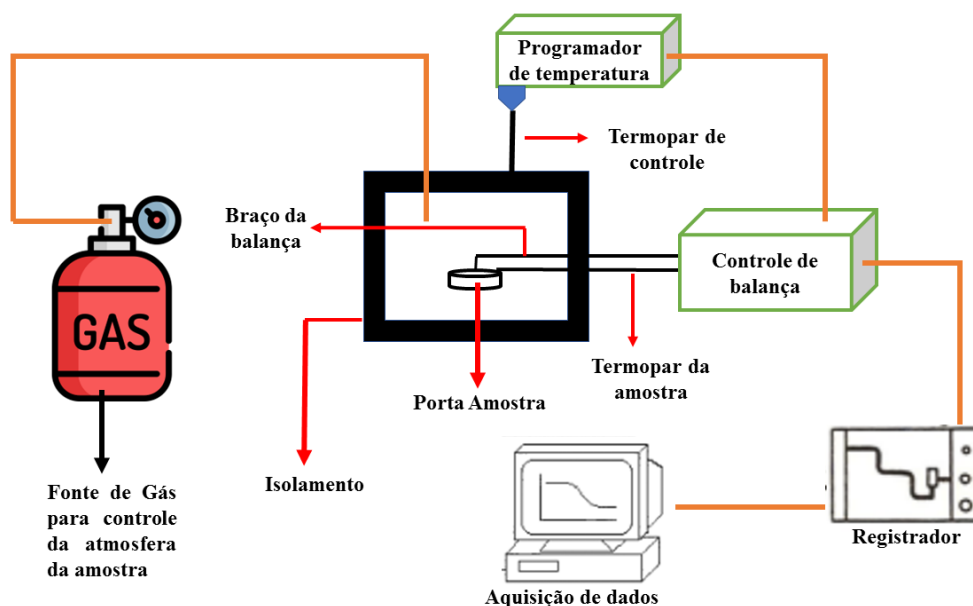


Figura 3.2: Esquema representativo de um sistema termogravimétrico. Fonte: Autor.

Vários aspectos influenciam a análise termogravimétrica, incluindo detalhes do equipamento utilizado e propriedades da amostra analisada. Quanto ao instrumental, fatores como a velocidade de aquecimento, a atmosfera de teste dentro do forno e a estrutura utilizada para sustentar a amostra devem ser considerados. Já no que se refere à amostra em si, merecem atenção elementos como a quantidade utilizada, a facilidade com que ela interage com o ambiente ao seu redor durante o ensaio, o tamanho médio de suas partículas constituintes, a natureza do material analisado em termos de sua composição química e estrutural e ainda sua capacidade de conduzir o calor [80].

3.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A técnica de DTA consiste na medição da diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlado. Essa técnica pode ser explicada através da análise de um programa de aquecimento. O diagrama da Figura 3.3 a seguir ilustra o compartimento de DTA, no qual são colocados dois cadinhos - um contendo a amostra a ser analisada (A) e outro com o material de referência (R) - e dois sensores de temperatura, um em cada cadinho, geralmente o material de referência é alumina (Al_2O_3). Todos esses elementos fazem parte de um sistema aquecido por uma única fonte de calor [82].

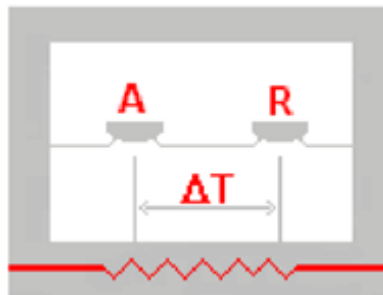


Figura 3.3: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise de DTA. Fonte: Autor.

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. Durante o processo de aquecimento, a temperatura da amostra e da referência permanece constante até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra, assim, devido à temperatura programada no forno, teremos um termopar diferencial que nos permite medir a todo o momento a diferença de temperatura ($\Delta T = T_R - T_A$) existente entre a temperatura da amostra (T_A) e aquela da referência (T_R).

No caso de uma reação exotérmica, a amostra liberará calor e terá temperatura temporariamente mais alta do que a referência por um curto período. Da mesma forma, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente mais baixa do que a referência. Mudanças na amostra, como fusão, solidificação e cristalização, são então registradas como picos conforme mostrado no gráfico da Figura 3.4, e a variação na capacidade térmica da amostra é registrada como um deslocamento da linha base.

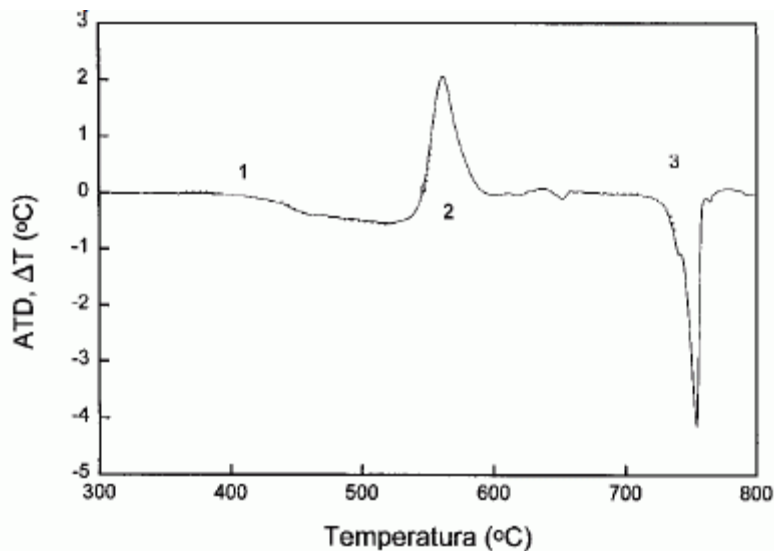


Figura 3.4: Exemplo de curva de uma análise térmica diferencial. 1) Variação da capacidade calorífica; 2) Reação exotérmica; 3) Reação endotérmica. Fontes: O Autor.

As análises termogravimétricas e térmicas diferenciais foram conduzidas por meio do calorímetro diferencial SETARAM Labsys TG-DTA. O processo teve início com a seleção da amostra, a qual foi obtida a partir de aproximadamente 5 mg de gel seco. Este gel seco foi preparado pela secagem de 2 mL das soluções precursoras a 80°C por 24 horas. O aquecimento do gel seco ocorreu de 25°C a 1000°C, em atmosfera controlada, empregando uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O sistema utilizou um termopar de platina - ródio, tendo a alumina como amostra de referência. Todos os dados gerados foram registrados por meio do software **Labsys**®.

3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é amplamente utilizada na caracterização e identificação de formas cristalinas e grupos funcionais de substâncias. Esse método é não-destrutivo e permite análises qualitativas e semiquantitativas de amostras sólidas ou líquidas. Ao analisar os espectros infravermelhos, é possível obter informações detalhadas sobre as vibrações moleculares presentes na amostra. Cada substância possui uma "impressão digital" que se manifesta em seu próprio espectro infravermelho, o que torna o método viável para identificar diferentes tipos de amostras (análise qualitativa). Essas vibrações estão diretamente relacionadas aos grupos funcionais e às ligações químicas presentes no material, possibilitando uma análise química altamente precisa [32].

O procedimento de FTIR é conduzido em um espectrômetro equipado com um interferômetro de Fourier. O processo inicia-se com a preparação da amostra, que pode ser realizada em diferentes formas, como líquida, sólida ou gasosa. Posteriormente, a amostra é posicionada em uma célula de medição apropriada, como uma pastilha de brometo de potássio (KBr) ou uma placa de cristal, permitindo a passagem da luz infravermelha.

Após a preparação e posicionamento da amostra na célula, o próximo passo envolve a exposição da mesma a um feixe de luz infravermelha, que abrange uma extensa faixa de comprimentos de onda. A interação da luz incidente com as moléculas presentes na amostra resulta na absorção de energia em frequências específicas, correspondentes às vibrações moleculares.

Assim, a luz transmitida ou refletida pela amostra é capturada pelo espectrômetro e atravessa o interferômetro de Fourier. Este dispositivo divide o feixe de luz em dois caminhos, sendo que um deles passa pela amostra e o outro não. Em seguida, os dois feixes são recombinados, gerando um interferograma que contém informações sobre a absorção de luz pela amostra em diferentes frequências. A Figura 3.5 apresenta um exemplo de um interferograma da LaMnO_3 .

Por fim, esse interferograma é então submetido a uma transformada de Fourier, um esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson do espectrofotômetro FTIR pode ser visualizado na Figura 3.6, resultando no espectro infravermelho, que representa a intensidade de absorção em função do número de onda ou do comprimento de onda [33,34].

Os passos seguintes incluem a análise do espectro em termos de bandas de absorção características. Os padrões espectrais podem ser comparados a bancos de dados para identificar os componentes presentes na amostra. Esse método é valioso em áreas como química, bioquímica, farmacêutica e materiais, proporcionando informações detalhadas sobre a composição molecular das amostras.

As análises foram feitas com o equipamento, o FT-IR iS20 SMART iTX, de marca Thermo Scientific®, utilizando cristais de diamante e equipado com acessórios ATR (Attenuated Total Reflection), no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

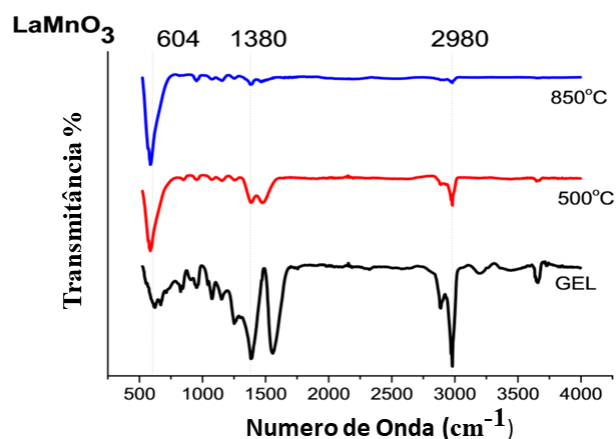


Figura 3.5: Espectros de FTIR de pós de LaMnO_3 tratados termicamente a 90° , 500° e 850°C . Fonte: [35], adaptado pelo autor.

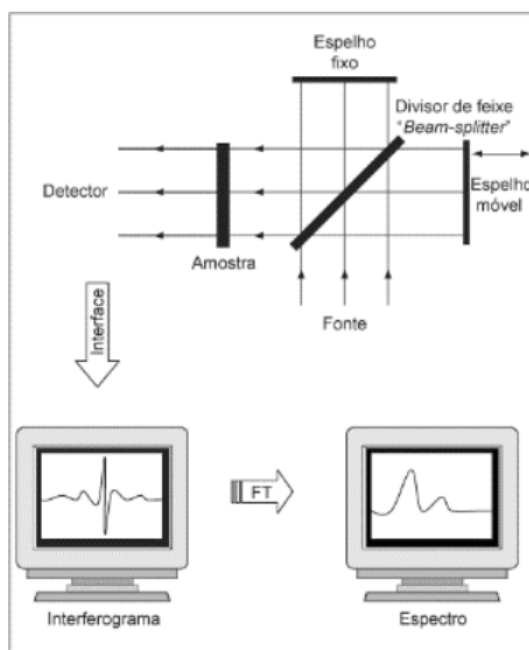


Figura 3.6: Esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson e do espectro resultante da aplicação da Transformada de Fourier. Fonte:[36, 37].

3.4 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS

X

A difração de Raio X é uma técnica não destrutiva, utilizada para determinar estrutura cristalográfica, identificação qualitativa e quantitativa de fase e determinar o tamanho das nanopartículas, além do estudo de simetria [83, 84].

Nesta técnica, o objeto em análise é atingido por Raios X, conforme o exemplo da Figura 3.7, os quais geram um padrão de difração capturado por um detector específico. No cristal, os átomos atuam como centros de dispersão desses Raios X. Quando o feixe incide nos planos cristalinos, cuja distância entre eles é d , ocorre a difração dos feixes refletidos por planos subsequentes. Se a diferença entre os caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá uma interação construtiva e conseguiremos observar um feixe de Raios X. Caso contrário, haverá uma interação destrutiva, e não será possível observar qualquer sinal de Raios X. A condição para obter a interferência construtiva é determinada pela lei de Bragg [83, 84]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.15)$$

onde θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda dos Raios X e n é um número inteiro de ordem de difração.

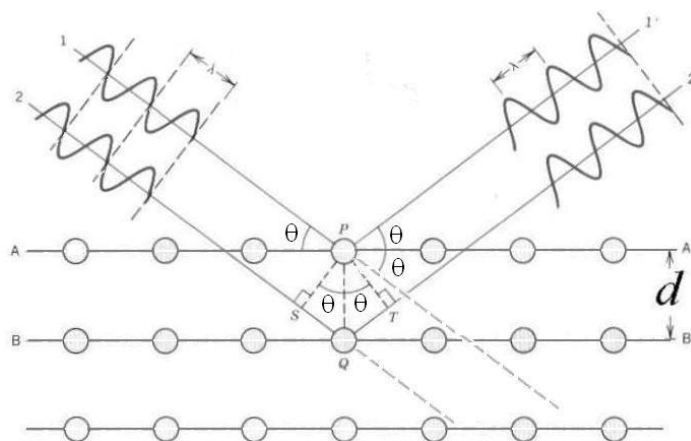


Figura 3.7: Difração de Raio X em um plano sólido. Fonte: Autor.

Dessa forma, medindo o ângulo θ e sendo conhecido o comprimento de onda a distância interplanar pode ser determinada e assim sua estrutura cristalina. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina. Portanto, para identificar os compostos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos utilizam-se bancos de dados como o **ICDD** (*International Center for Diffraction Data*) que contém informações cristalográficas básicas de algumas propriedades físicas de compostos cristalinos.

3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM ÂNGULO DE INCIDÊNCIA RASANTE

A difração de Raio X com ângulo de incidência rasante possui várias vantagens na análise de amostras policristalinas, que não podem ser submetidas à trituração para análise por difratometria convencional de amostras em pó. Essa técnica foi desenvolvida para análise de filmes finos, mas também pode ser utilizada em outros materiais. Ao contrário da difração convencional de Raio X, na difração de Raio X com incidência rasante (GIXRD), o feixe de incidência é mantido constante em um ângulo raso α e o detector é movido pela faixa angular a ser analisada. Nessa configuração, as amostras apresentam picos de difração quando a condição de difração ocorre para certos grãos, cujos planos de difração não são paralelos à superfície da amostra [85].

Para constatar a condição de Bragg na GIXRD, a referência para o ângulo de difração não é mais a superfície da amostra e sim o próprio conjunto de planos que dá origem ao pico [85]. O ângulo de incidência na GIXRD deve estar entre $0,5$ e 5° , quanto mais rasante for o ângulo de incidência, menor será a profundidade da amostra. A profundidade da amostra em que é produzido o sinal difratado pode ser calculado pela Equação 3.16:

$$G_x = I - e^{-\mu x \left[\frac{1}{\frac{\sin \alpha}{\sin(2\theta - \alpha)}} \right]} \quad (3.16)$$

onde G_x é a fração do pico proveniente de uma profundidade “ x ”, μ é o coeficiente de absorção de Raio X na amostra e α é o ângulo de incidência.

Para realização da medida de GIXRD é necessário que o difratômetro possa ser controlado por uma geometria conhecida como “Geometria de Seemann – Bohlin”, diferente da geometria convencional denominada “Bregg – Bretano”. Na geometria Seemann Bohlin, a amostra fica fixa em relação ao tubo de Raio X e apenas o braço do detector é movimentado para obter o difratograma.

Através dos difratogramas de Raios X, é possível determinar o tamanho aparente do cristalito utilizando a fórmula de Scherrer, Eq. (3.17):

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.17)$$

onde “ D ” é o tamanho aparente dos grãos, “ K ” é o fator de correção estrutural, que possui valor típico de 0.9, λ é o comprimento de onda do feixe incidente, B é a largura média dos picos de difração e θ é o ângulo de Bragg.

É importante frisar que os difratogramas de difração de Raios X das amostras à temperatura ambiente, foram obtidos nas configurações: i) geometria de Bragg-Brentano e ii) Geometria de Seemann – Bohlin, fazendo com que esta última reduza a resposta do substrato.

A análise de fase foi realizada através do software *Fullprof Suite* versão fevereiro de 2013, usando o banco cristalográfico *ICSD – (Inorganic Crystal Structure Database)* da Base de Estruturas Cristalinas (**BDEC**).

O filme fino de LaMnO_3 , passou por uma análise estrutural por difração de Raio X, usando uma radiação de cobre $K\alpha$ em ângulo normal e rasante, entre os ângulos 10° até 80° graus com um passo de $0,02^\circ$.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite obter imagens topográficas de alta resolução, geralmente, na ordem de nanômetros (nm), que possibilita a observação e análise de materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos em escala micro e/ou manométrica.

Apesar de ter como principal finalidade gerar imagens, o Microscópio Eletrônico de Varredura possui uma ampla gama de aplicações em outros tipos de análises microscópicas. No MEV, a área a ser analisada microscopicamente é atingida por um feixe de elétrons, que pode ser movimentado sobre a superfície em uma varredura ou mantido estático. Devido à interação entre os elétrons e a amostra, diversos tipos de sinais podem ser emitidos pela superfície, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, Raios X característico e fótons com energias variadas [12,38].

As imagens utilizadas para realizar as análises morfológicas dos filmes de LaMnO_3 foram obtidas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) por meio de um microscópio eletrônico de varredura em alto vácuo, operando a $\sim 10^{-5}$ Torr (FEI, modelo Quanta 400 FEG), com resolução máxima de 1,2 nm.

Os processamentos de imagens e extração de atributos (tamanho, ou diâmetro) foram realizados usando os *softwares* **IrfanView**[®] versão 4.66; **ImageJ**[®] versão 1.8.0 e além do **OriginLab**[®] versão 8.5 (usado para obtenção de todos os gráficos desta dissertação). O procedimento adotado neste trabalho para o cálculo do tamanho médio dos grãos, consiste no método de interseção de Heyn, utilizando a norma ASTM E112-13 [39]. Foram avaliados 300 grãos, de maneira aleatória de diversos campos da imagem extraída do MEV, para a amostra sinterizada a 800°C.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy) é uma técnica de caracterização de materiais que permite a determinação da composição qualitativa por meio da detecção da emissão de Raios X característicos. Essa análise é realizada utilizando um dispositivo acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Uma das principais vantagens do sistema EDS é a capacidade de obter perfis e mapas elementares, proporcionando informações sobre a distribuição dos elementos químicos na superfície da amostra em análise [40, 41].

No momento em que o feixe incide sobre a amostra, os elétrons interagem com a superfície do material, dissipando sua energia quando colidem com os átomos que compõem a amostra. Algumas dessas colisões resultam na ejeção de elétrons dos átomos, gerando elétrons em estados excitados. Devido à instabilidade desses estados excitados, os átomos retornam ao estado fundamental, liberando fótons, neste caso, Raios X. A energia desses Raios X é diretamente proporcional à diferença de energia entre os dois estados. Tais radiações possuem comprimentos de onda e energias característicos para cada elemento, permitindo a realização de uma análise qualitativa dos elementos químicos presentes. Ao considerar a intensidade relativa dessas radiações, também é possível realizar uma análise semiquantitativa.

De maneira geral, a técnica de análise de Raios X por espectroscopia de energia dispersiva pode identificar elementos presentes na tabela periódica com número atômico, Z, acima de 10 [42]. No entanto, atualmente os equipamentos de EDS mais avançados já conseguem detectar elementos a partir do berílio (Z = 4). Em termos de sensibilidade, o limite mínimo de detecção no EDS em um microscópio eletrônico é aproximadamente de 0,1% em peso.

Os espectros de EDS indicados nesta dissertação foram adquiridos no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) utilizando um microscópio eletrônico de varredura com sistema de microanálise de dispersão de energia acoplado EDAX Genesis X4M. As medidas foram realizadas na faixa de 0-12 keV.

3.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é um método de imageamento de superfícies essencial na caracterização de filmes finos, proporcionando uma visão detalhada da microestrutura (ou nanoestrutura) com resolução atômica. Amplamente empregada para análise microestrutural, essa técnica utiliza uma sonda composta por uma ponta piramidal acoplada a um *cantilever* (ou haste), um fotodetector e um laser, conforme esquematizado na Figura 3.8 [43].

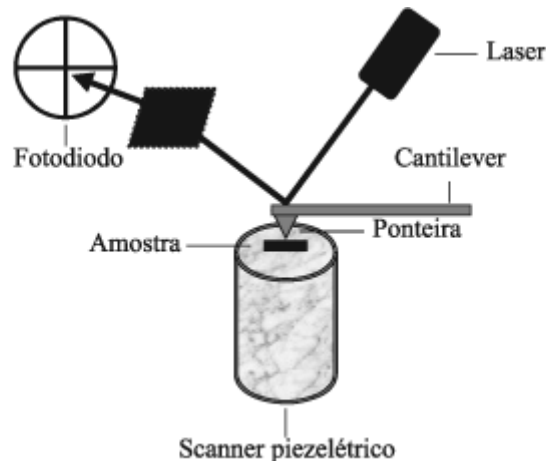


Figura 3.8: Diagrama esquemático do sistema de Microscopia de Força Atômica. Fonte: [44].

No funcionamento do AFM, a ponta realiza varreduras na superfície da amostra, monitorando as deflexões do *cantilever* por meio de um laser. A interação entre a ponta e a superfície gera deflexões proporcionais à força de interação, sendo a força de Van der Waals a mais comumente associada [44].

O laser reflete na extremidade da haste, e incide sobre um fotodetector de quatro quadrantes. Este fotodetector mede as variações de posição e intensidade da luz devido às deflexões da haste. À medida que a ponta se desloca pela amostra ou a amostra é movida sob a ponta, as interações sofrem alterações devido às diversas "irregularidades de perfil" presentes na superfície. Essas flutuações são identificadas pela haste e

convertidas em sinais elétricos, que são posteriormente transformados em imagens topográficas bi e tridimensionais por um computador.

O AFM pode ser operado em três modos distintos: contato, não-contato e contato intermitente ("tapping"). Neste estudo, foi utilizado o modo de contato. As imagens de AFM foram adquiridas por meio de um AFM Veeco Metrology, modelo Multimode/Nanoscope IVA, utilizando o software NanoScope 6.13. Todas as medições foram realizadas em temperatura ambiente, e com áreas de varredura de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ e uma resolução de 256×256 pixels.

3.7.1 PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS DA RUGOSIDADE

Os parâmetros topográficos têm um papel muito importante na avaliação da rugosidade de uma superfície. Esses parâmetros fornecem medidas quantitativas e qualitativas que possibilitam o controle da qualidade e a estimativa das propriedades superficiais de componentes fabricados [45, 46].

Nos parâmetros de textura de superfície, a função de altura, $Z(x,y)$ deve ser centralizada. Isto significa que a altura média calculada na área de definição já está subtraída das alturas. Os parâmetros de altura, Sa e Sq , rugosidade média e rugosidade média quadrática, respectivamente, são utilizados para descrever a amplitude das variações de altura em relação a uma linha média e a distribuição das alturas individuais em toda a área de análise dos picos e a frequência de espaçamento, fornecendo informações sobre a amplitude e a distribuição espacial de uma superfície [47].

A rugosidade média ou altura média aritmética (Sa), é definida como a média aritmética dos valores absolutos da altura dentro de uma área de amostragem, expressa pela seguinte equação 3.18:

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy \quad (3.18)$$

Onde A é a área definida e $Z(x,y)$ é a altura da superfície limitada pela escala na posição x, y ao longo do perfil de amostragem.

Outro parâmetro muito utilizado é o Sq , definido como o desvio quadrático médio da superfície. É um parâmetro de dispersão definido como o valor da raiz quadrada média dos desvios da superfície dentro da área de amostragem, A . Este parâmetro é mais sensível que Sa , e possui mais significância estatística por ser o desvio padrão, a grandes desvios da linha média. A equação 3.19 expressa Sq .

$$Sq = \sqrt{\iint_A Z^2(x, y) dx dy} \quad (3.19)$$

Sendo A é a área definida e $Z(x, y)$ é a altura da superfície limitada pela escala na posição x, y ao longo do perfil de amostragem.

Seguindo este contexto, a assimetria (Ssk) é usada para medir a simetria do perfil em relação a linha média, ou seja, descreve a forma da distribuição de altura topográfica e não tem unidade pois este parâmetro é normalizado por Sq . Este parâmetro pode ser positivo, negativo ou zero. Para uma superfície com distribuição de altura simétrica, a assimetria é zero. Se a maior parte do material se encontrar acima da linha média a assimetria é negativa, ou seja, existem picos removidos ou riscos profundos. Se a maior parte do material estiver abaixo da linha média, a assimetria é positiva, e existe um perfil com vales preenchidos e picos altos. A equação 3.20, abaixo, descreve a assimetria de um perfil:

$$Ssk = \frac{1}{Sq^3} \left(\frac{1}{A} \iint_A Z^3(x, y) dx dy \right) \quad (3.20)$$

onde Sq é desvio quadrático médio, A é a área e $Z(x, y)$ é a altura da superfície ao longo do perfil de amostragem.

O coeficiente de curtose ou parâmetro Sku descreve a nitidez da densidade de probabilidade do perfil, ou seja, descreve uma distribuição da altura da superfície. Este

parâmetro ao contrário de Ssk , não somente fornece informações sobre a distribuição dos picos do perfil como também uma medida do caráter pontiaguda da área.

Se $Sku < 3$, a curva de distribuição da altura da superfície é considerada platocurtótica e possui uma superfície irregular com picos e vales baixos, caso $Sku > 3$ a curva é considerada leptocurtótica, e possui uma superfície pontiaguda e vales baixos. A equação (3.21) descreve a curtose de um perfil:

$$Sku = \frac{1}{Sq^4} \left(\frac{1}{A} \iint_A Z^4(x, y) dx dy \right) \quad (3.21)$$

em que Sq é desvio quadrático médio, A é a área e $Z(x, y)$ é a altura da superfície ao longo do perfil de amostragem.

Os parâmetros Sp , Sv e Sz , correspondem respectivamente, a altura máxima do pico, profundidade máxima do vale. Com relação a Sp , acima da linha média e Sv abaixo da linha média, em ambos os casos dentro do comprimento de avaliação, e por fim, Sz é definido como a diferença de altura entre a média dos cinco picos mais altos e os cinco vales mais baixos.

3.7.2 ANÁLISE DE PARÂMETROS FRACTAIS E SUA RELAÇÃO COM A RUGOSIDADE DAS SUPERFÍCIES

Um fractal é uma forma geométrica complexa que exhibe a propriedade de autossimilaridade, o que significa que pode ser subdividido em partes, sendo cada parte uma cópia reduzida do todo. Os fractais são caracterizados por diversas propriedades distintas, incluindo: a) autossimilaridade; b) conformidade com a lei de potência; c) exibição de propriedades estatísticas anômalas; d) dimensão fractal, geralmente não inteira; e) obediência a uma lei ou algoritmo específico de construção [86 – 88].

A dimensão fractal descreve o nível de ocupação de uma forma fractal no espaço, estando diretamente ligada à sua irregularidade. Ela busca quantificar quão densamente um fractal preenche o espaço métrico no qual está inserido. Ao contrário da geometria euclidiana, a dimensão fractal pode ser um número fracionário. Fractais podem exibir características autossimilares ou autoafins. A autossimilaridade ocorre devido à sua

natureza isotrópica, onde as mudanças de escala em qualquer direção são consistentes. A autoafinidade, por outro lado, surge da anisotropia, revelando diferentes propriedades de escalonamento e dimensão fractal em cada direção.

A dimensão fractal pode ser usada com uma medida da complexidade ou irregularidade de uma curva, superfície ou objeto, sendo de grande utilidade em diferentes aplicações [48] e, diversos métodos para calcular a dimensão fractal podem ser encontrados na literatura [86 - 88] .

Neste estudo, a dimensão fractal (D_f) foi determinada por meio da análise do espectro de potência (PSD). O método de estimação fractal por meio do PSD revela uma variação linear, sendo aplicado apenas em um intervalo específico, oferecendo uma das técnicas mais diretas para análise de perfis de superfícies fractais [87]. O coeficiente angular α da reta está correlacionado com a equação da dimensão fractal, conforme expresso na Equação (3.22).

$$D_f = 4 + \frac{\alpha}{2} \quad (3.22)$$

Outro método adotado neste estudo envolveu a utilização da densidade do espectro de potência (PSD) e os coeficientes de Hurst [86]. Como elucidado por Gneiting [49], a relação entre o expoente de Hurst e a dimensão fractal é estabelecida pela Equação (3.23):

$$D_f \equiv 3 - H \quad (3.23)$$

em que, D_f é a dimensão fractal, H é o expoente de Hurst e 3 é a dimensão do espaço (tridimensional).

A relação entre D_f e H sugere que, em intervalos nos quais D_f está compreendido entre (2 a 2,5) e H entre (0,5 e 1), a superfície exibe uma textura suave e homogênea. Já em intervalos nos quais D_f está entre (2,5 e 3) e H entre (0 e 0,5), a superfície revela características mais ásperas.

A densidade do espectro de potência média das regiões fractais dos espectros foi calculada por meio de gráficos linearizados obtidos de acordo com a teoria matemática explicada por Jacobs [50, 88]. Para determinar a região no qual a superfície exhibe fractalidade em imagens de AFM através das curvas de densidade do espectro de potência, é comum procurar por uma região em que a integral de todo o sinal demonstra linearidade, ou seja, da qual a curva é representada por uma linha reta. Essa linearidade é frequentemente observada em uma escala log-log, o que sugere um comportamento fractal na superfície.

A partir do gráfico linearizado do PSD, foram estimados os coeficientes de Hurst de todos os espectros usando a equação (3.24) [50], na qual α é a inclinação da curva linearizada que foi obtida usando o software **Gwiddion** © através de uma regressão linear.

$$H = \frac{\alpha - 2}{2} \quad (3.24)$$

O parâmetro ou expoente de Hurst é uma ferramenta que quantifica o grau de auto-similaridade em um processo, servindo como medida de correlação e persistência. Hurst estabeleceu valores para o coeficiente H , variando de 0 a 1. Em diferentes faixas de valores, os resultados são os seguintes:

Para valores de $0 < H < 0,5$, a série é classificada como anti-persistente, denotando que o sistema passa por mudanças mais rápidas do que o comportamento aleatório, caracterizando alterações frequentes, porém de magnitude reduzida. Quando $H = 0,5$, a série assume um comportamento totalmente aleatório, onde os valores atuais não têm dependência dos valores passados. A probabilidade de uma dependência cíclica, seja de curto ou longo prazo, é considerada mínima. Já para valores de $0,5 < H < 1$, o sinal é interpretado como persistente, indicando uma tendência. Nesse contexto, a probabilidade de repetição de um valor é superior a cinquenta por cento, sinalizando uma forte dependência dos parâmetros anteriores dentro de um determinado período.

Para calcular a precisão dos experimentos, foi utilizado 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.

Parâmetros de rugosidade e análise dos parâmetros fractais foram coletados através do software **Gwyddion**©.

3.8 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE LaMnO_3

A solução precursora de LaMnO_3 foi preparada pelo método ácido misto, utilizando 2-metoxietanol como solução de estabilização. Na Tabela 3.1 estão apresentadas as características dos compostos iniciais e dos diferentes reagentes de alta pureza utilizados na preparação da solução precursora. O símbolo (s) indica que os reagentes estão no estado sólido, enquanto o subíndice (l) indica que os compostos estão no estado líquido.

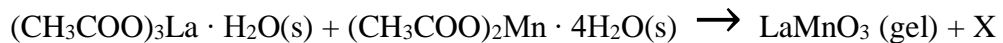
Tabela 3.1 Precursores e solventes utilizados na preparação de LaMnO_3 .

Compostos/solventes	Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Pureza(%)
Acetato de lantânio hidratado	$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	316,04	99.9
Acetato de manganês (II) tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	245,09	99.9
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3(\text{l})$	63,01	65
Acido Acético	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{l})$	60,05	100

Fonte: Autor.

O acetato de lantânio foi dissolvido em uma proporção molar de 2:1 na mistura de ácido acético e ácido nítrico a 50°C por 24 horas usando um agitador magnético. O acetato de manganês (II) tetrahidratado foi dissolvido separadamente na mesma mistura ácida até se obter uma solução estabilizada de manganês. Após todo esse processo, tendo a solução estabilizada, esta foi misturada individualmente com a solução de manganês, na proporção molar de 1:1. Finalmente, 2-metoxietanol foi adicionado à solução precursora, a fim de estabilizar, até atingir uma concentração de $0,2 \text{ mol/dm}^3$ [10, 51-53].

A solução precursora de LaMnO_3 , foi preparada tendo como base a seguinte reação química:



em que X representa os resíduos envolvidos na reação.

3.8.1 TRATAMENTO TÉRMICO E LIMPEZA DO SUBSTRATO

O termo filme se aplica a matéria condensada restrita a um plano, em que sua espessura é geralmente muito menor que suas outras dimensões. A espessura dos filmes finos podem ser nanométricos (na faixa de 0,1–100nm), micrométricos (na faixa de 0,1–100µm) e até milimétricos (na faixa de 0,1–100mm).

A superfície que suporta fisicamente o filme é denominada de substrato e, idealmente, deve fornecer o suporte mecânico necessário sem que haja alguma alteração do material. Isto é muito difícil de ser obtido, portanto alguns tipos de substratos podem ser muito úteis para aplicações específicas. Em geral, são utilizados substratos de metais, vidros, cerâmicas policristalinas e monocristais [29].

Antes de depositar o filme fino de LaMnO₃, realizou-se um tratamento térmico no substrato de Pt (111)/Ti/SiO₂/Si com o intuito de aumentar a adesão das camadas de material a serem posteriormente depositadas. Esse aquecimento ocorreu a 700°C durante 1 hora, utilizando um forno tubular da marca *Carbolite Furnaces*, modelo MTF 12/25^a. Em seguida, os substratos tratados termicamente foram colocados em um recipiente de vidro junto com uma mistura de álcool etílico e acetona na proporção de 1:1. O sistema foi então agitado por 15 minutos em um equipamento de ultrassom e, por fim, deixado secar em temperatura ambiente.

3.8.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE LaMnO₃

A solução de LaMnO₃ foi depositado sobre o substrato Pt (111)/Ti/SiO₂/Si, previamente limpo conforme descrito no subtítulo anterior. O filme fino de manganita de lantânio foi fabricado por deposição seriada de várias camadas, utilizando a técnica de *spin coater* e um equipamento de deposição Laurell, modelo “WS-400-6NPP”. Cada uma das camadas foi depositada a uma velocidade de 3000 rpm, durante 1 minuto; em seguida, a lâmina foi seca a 200°C por 1 minuto e pré-sinterizada (calcinação) a 400°C por 10 minutos, a fim de eliminar componentes orgânicos e formar oxicarbonatos.

Ao final do processo, cada amostra de LaMnO_3 pré-sinterizada foi submetida a uma última etapa de sinterização. As temperaturas de sinterização foram escolhidas com base na temperatura de formação da fase determinada pela técnica de TG. As temperaturas utilizadas foram 650°C, 700°C, 750°C, 800°C e 850°C.

CAPÍTULO 4

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

O objetivo da análise termogravimétrica e térmica diferencial é examinar a degradação da solução precursora, visando determinar a temperatura em que ocorre a formação da fase cristalina da manganita de lantânio. A Figura (4.1) mostra as curvas de TG e DTA de LaMnO_3 .

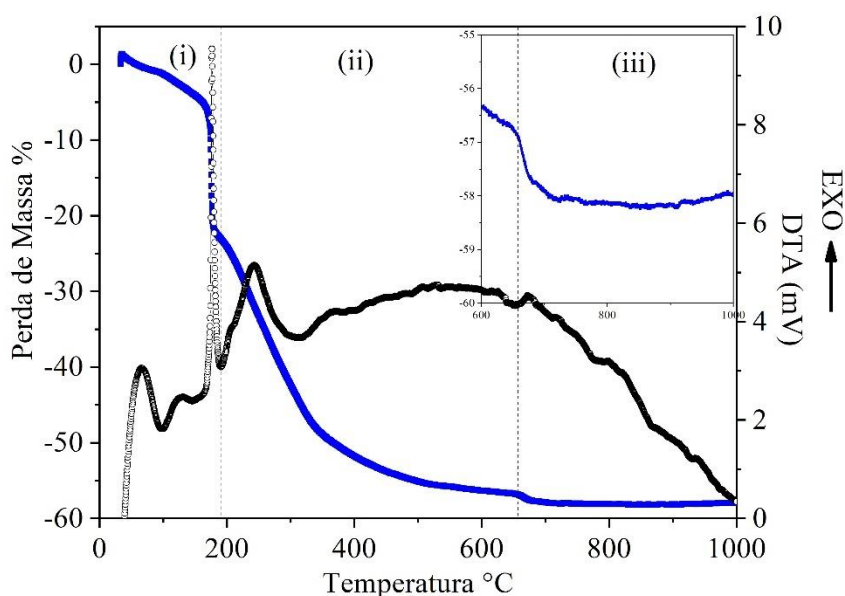


Figura 4.1: Curvas de TG e DTA de LaMnO_3 . Adaptado de [10].

No processo de decomposição da solução (pré-seca), são identificadas três etapas significativas: i) evaporação do solvente e remoção de compostos residuais de baixa massa molecular, ii) calcinação e pré-oxidação dos cátions precursores, e iii) formação da fase.

Conforme Barcelay [10], na etapa (i), ocorre a evaporação dos solventes, resultando em uma perda de massa de aproximadamente 20%. Essa diminuição de massa está em consonância com os picos endotérmicos, sendo atribuída à evaporação da água presente, alguns resíduos de solventes orgânicos de baixa massa molecular, como o ácido acético, e à eliminação e/ou decomposição parcial do 2-metoxietanol.

Na etapa (ii), a uma grande perda de massa de 20 à 40% na faixa de temperatura de 200 à 400° C, no qual coincide com a largura máxima do DTA (exotérmico), observado entre o intervalo de temperatura de 230 - 400°C, está amplamente acordado que dentro dessa faixa de temperatura ocorre a decomposição da maior parte da matéria orgânica em carbonatos [45, 53-55].

A carbonização dos íons pode ser vista como a reação chave durante a decomposição da matéria orgânica, uma vez que é nessa etapa que ocorre a oxidação.

Na terceira etapa (iii), podemos observar a região onde acontece a formação de fase. Nesta etapa existe uma perda de massa significativa de 1 – 2%, relativamente a massa inicial inicial da solução pre-seca analisada.

Na terceira fase, uma análise minuciosa revela que a formação da fase cristalina da manganita de lantânio ocorre acima de 650°C, o que está de acordo com os resultados obtidos pela análise de DRX.

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Com o objetivo de determinar as características estruturais e o estado de tensões das amostras de LaMnO₃, foi realizada uma análise detalhada dos padrões de difração de Raios X obtidos à temperatura ambiente e pelo do refinamento de Rietveld. Os ajuste dos difratogramas de Raios X experimentais foram feitos com uma função *Pseudo-Voigt* de tipo 2 (que combina uma Gaussiana e Lorentziana). Neste método, a determinação da fase cristalina foi realizada através do ajuste dos dados experimentais e modelado com um fator de escala constante.

A Figura (4.2 (b)) destaca os picos de difração da platina (Pt), obtidos da base de dados ICSD (code_243678), com a respectiva indexação dos planos cristalográficos (hkl). Este é usado como padrão na comparação dos espectros restantes; neste caso particular, o difratograma do substrato utilizado {(P(1 1 1)t/Ti/SiO₂/Si} consta na Figura (4.2(a)).

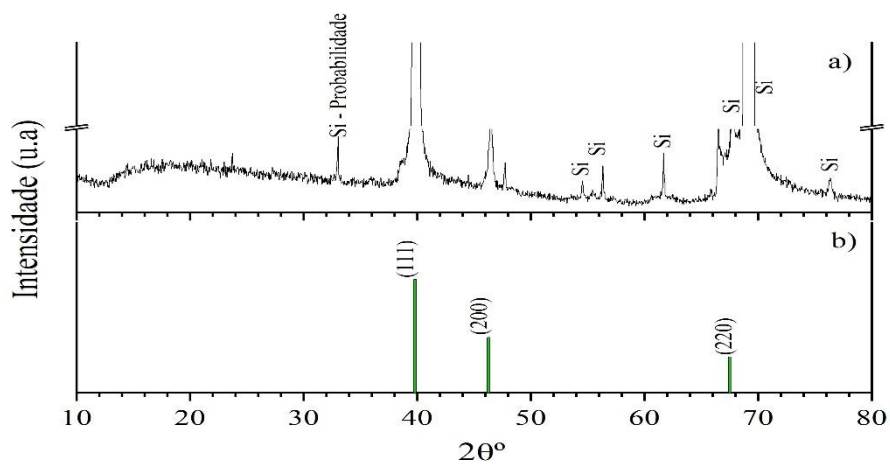


Figura 4.2: Espectro de difração de Raio X da platina (b) e do substrato Pt(1 1 1)/Ti/SiO₂/Si (a).

A Figura 4.3 exibe os difratogramas de Raios X obtidos para os filmes finos de LaMnO₃ termicamente tratado a 650 (a), 700 (b), 750 (c) e 800° C (d), respectivamente.

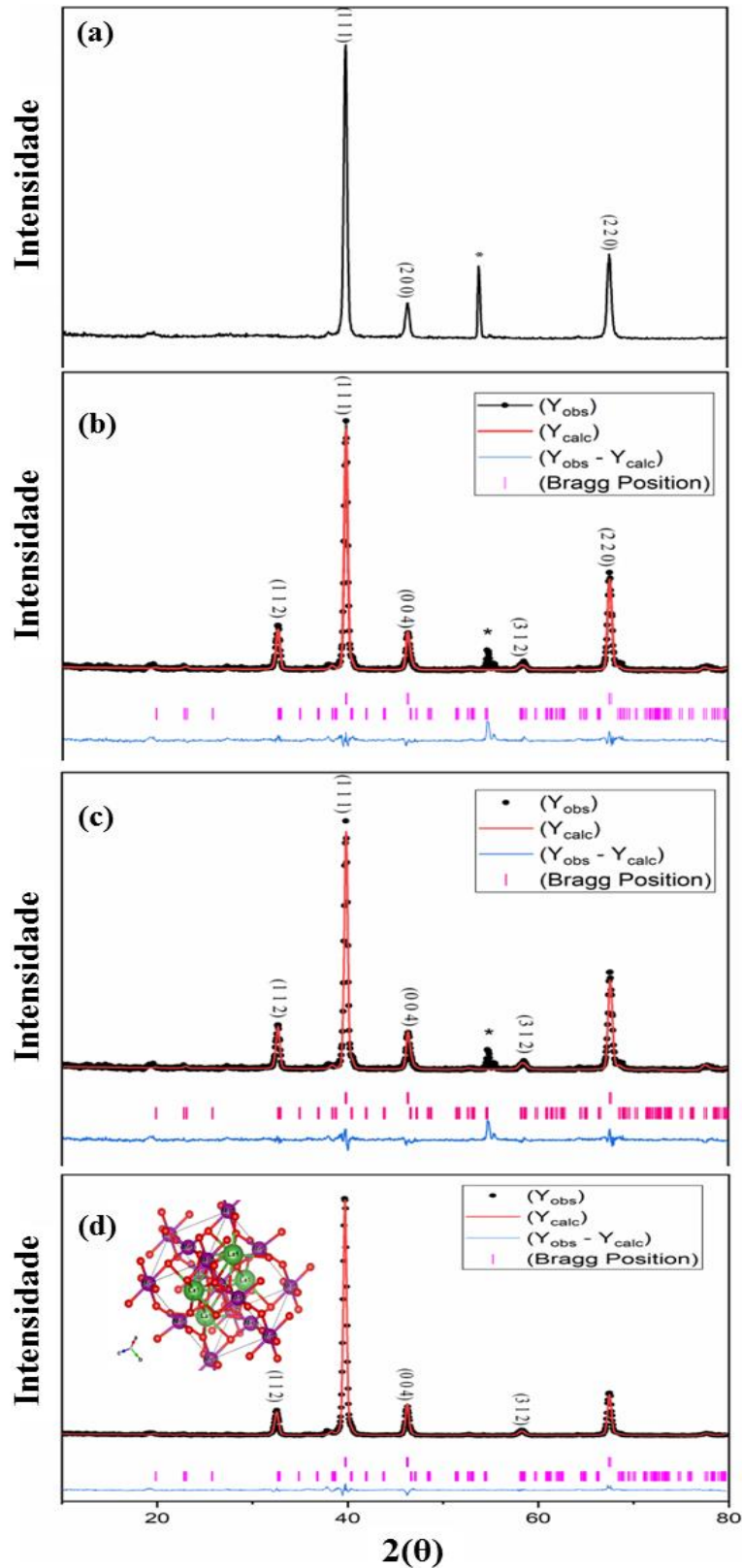


Figura 4.3: (a) Padrão de DRX de filmes finos de LaMnO₃ para 650°C. (b), (c) e (d) Refinamento de Rietveld de padrões de DRX de LaMnO₃ para 700, 750 e 800°C. O asterisco representa picos associados ao substrato. Fonte: O autor.

O padrão de difração obtido do filme fino de LaMnO_3 sinterizado a 650°C (a) destaca picos intensos com origem no substrato marcado com seus respectivos planos indicados pelos índices de Miller (h k l), além de um plano não indexado pelo refinamento Rietveld (*), no entanto este pode pertencer ao substrato, sendo por exemplo, SiO_2 (Dióxido de Silício) [51, 52], comparando com a figura 4.2. Além deste, pode-se observar que nos refinamentos de (b) e (c) não houve nenhuma mudança significativa, porém aparecem picos incipientes indexados com (*) provenientes do substrato. O refinamento para (a) está em conformidade com os dados da análise térmica, indicando a presença de uma fase amorfa. No entanto, sugere-se que para temperaturas superiores a 650°C , começa-se a observar a formação da fase de manganita de lantânio.

As análises revelam que todos os filmes apresentam a formação de fase da estrutura da perovskita com simetria ortorrômbica, não sendo detectada nenhuma outra fase. Isto indica não haver formação de fases referentes a reações entre filme/substrato. A Figura 4.3 (b) acentua o difratograma de difração de Raios X do filme de LaMnO_3 sinterizada a 700°C . Nele se observam picos de difração com uma boa definição e que não pertencem ao substrato, confirmando assim a existência de uma fase cristalina. A indexação dos picos de difração é consistente com a fase cristalina de LaMnO_3 com simetria ortorrômbica, descrita pelo grupo espacial Pbnm (ICSD code- 50334). Quando o filme fino é calcinado a 700°C , observa-se o aparecimento da fase LaMnO_3 , porém ainda pouco cristalina como se pode observar pelos picos alargados e de baixa intensidade. Não ocorre formação de fases intermediárias durante o tratamento térmico entre 700°C a 800°C . A única fase cristalina formada é a fase LaMnO_3 , cuja relação de picos, conforme a ficha do ICSD-code-50334 encontra-se na Tabela 4.1, para o refinamento de $\text{LaMnO}_3(800)$.

Tabela 4.1: Ficha ICSD correspondente à fase LaMnO_3 .

LaMnO_3 (800) (ICSD – CODE – 50334)		
2θ	I_{obs} - I_{calc}	Plano Cristalino
32,6	8,4	(1 1 2)
46,6	1,9	(0 0 4)
58,3	0,5	(3 1 2)

A Figura 4.3 (c) destaca o padrão de difração de Raios X do filme fino de LaMnO_3 sinterizada a 750°C . Nele se observam picos de difração com uma boa definição e que não pertencem ao substrato, confirmando assim a existência de uma fase cristalina. A indexação dos picos de difração é consistente com a fase cristalina de LaMnO_3 com simetria ortorrômbica, descrita pelo grupo espacial Pbnm [56]. A amostra de LaMnO_3 sinterizada a (d) é semelhante à sinterizada a (c). Existe uma boa correlação entre os padrões de difração obtidos nas amostras sinterizadas a (c) e (d) e o padrão de difração relatado por Mori e colaboradores para a cerâmica de LaMnO_3 [56].

A sinterização a 800°C (d) resultou na formação completa da fase LaMnO_3 , indicando que a temperatura foi suficiente para que os materiais presentes se cristalizassem inteiramente em uma única estrutura. Isso sugere que houve uma organização estável e uniforme dos átomos ou íons dos materiais, formando uma estrutura cristalina.

Os parâmetros de rede a, b e c e o volume da célula unitária ($V = abc$) obtidos a partir do refinamento de Rietveld estão dispostos na Tabela 4.2. Os valores de χ^2 obtidos com os ajustes dado pelo refinamento de Rietveld se encontram entre 1,5 e 3% e os parâmetros de confiabilidade (R_p , R_{wp} e R_{exp}) se encontram entre 10 e 20%, normalmente, a ordem de grandeza de R_{wp} situa-se entre 10 e 20% para refinamentos com Raios X [57-59].

Tabela 4.2: Parâmetros da rede e volume da célula unitária obtidos a partir do refinamento de Rietveld para diferentes temperaturas de sinterização para filmes finos de LaMnO_3 .

Parâmetros de Rede (LaMnO_3)				
Temperatura($^\circ\text{C}$)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V (volume)(Å³)
700	5,4473(1)	5,4357(1)	7,7916(2)	230,7079(0,190)
750	5,4688(1)	5,4568(2)	7,7851(2)	232,3259(0,251)
800	5,4669(1)	5,4546(1)	7,7887(2)	232,2576(0,481)

A amostra de LaMnO_3 sinterizada a (d) é semelhante à sinterizada a (c), no entanto, pequenas modificações na orientação e intensidade de alguns picos são visíveis, resultando do aumento do cristalito ou da tensão entre o substrato e a amostra em temperatura de sinterização.

Os resultados obtidos permitem concluir que os filmes finos de LaMnO_3 sinterizadas a uma temperatura igual ou superior a 700°C apresentam uma simetria ortorrômbica, consistente com os resultados obtidos pelas técnicas TG e DTA. Além

disso, nos difratogramas de difração de Raios X das amostras não há fases visíveis cristalográficas secundárias.

Com os difratogramas obtidos, foi possível calcular o tamanho médio do cristalito a partir do método de Williamson-Hall (WH) e pelo método de Scherrer, Eq. 3.17. No Âpendice A consta um breve resumo doravante ao uso do método de WH, além dos demais gráficos plotadas para o cálculo do tamanho médio do cristalito.

A partir da curva [$\beta\cos(\theta)$ ver $4\sin(\theta)$] (Figura 4.4), para LaMnO_3 (Hw800°C), e dos valores da inclinação e inteceptação da reta foi possível calcular o tamanho do cristalito medio (D). Sendo a interceção igual a $\frac{k\lambda}{D}$, onde k é uma constante da forma, foi utilizado $k = 0,9$ e λ é o comprimento de onda do cobre (Cu). A inclinação da reta é igual a microtensão (ϵ). A Tabela 4.3 consta os valores do tamanho médio do cristalito e microtensão para as respectivas temperaturas (700, 750 e 800°C).

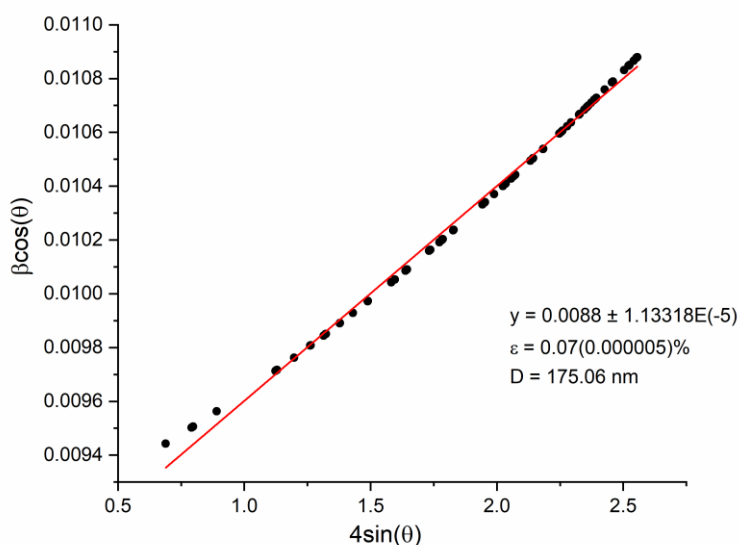


Figura 4.4: Análise WH para o cálculo do tamanho médio do cristalito e microtensão, para LaMnO_3 calcinado a 800°C.

Tabela 4.3: Tamanho médio do cristalito e microtensão pelo método WH e SCHERRER.

Temperaturas (°C)	Tamanho médio do Cristalito (D)/ Método WH (nm)	Tamanho médio do Cristalito (D) /Método de SCHERRER (nm)	Microtensão (%) Método WH
700	98,09(0,014)	106,2 (0,01)	2,36(0,000016)
750	118,40(0,117)	129,93 (0,02)	1,09(0,000031)
800	175,06(0,008)	153,60 (0,18)	0,07(0,000005)

O tamanho médio de cristalito obtido entre 700 °C e 800 °C variou entre 100 e 160 nm, como observado na (Tabela 4.3), isso ocorre porque à medida que se aumenta a temperatura as tensões internas diminuem e favorece o crescimento dos cristalitos.

Considerando os dados obtidos para o tamanho médio de cristalito, observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação tem-se o aumento da cristalinidade do material, caracterizada pelo aumento da intensidade e estreitamento dos picos difratados.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Para investigar a natureza química dos precursores, foi utilizada a espectroscopia FTIR. A Figura 4.5 exibe os espectros de infravermelho por transformada de Fourier de LaMnO_3 sinterizadas a 650, 700, 750, 800 e 850°C, respectivamente.

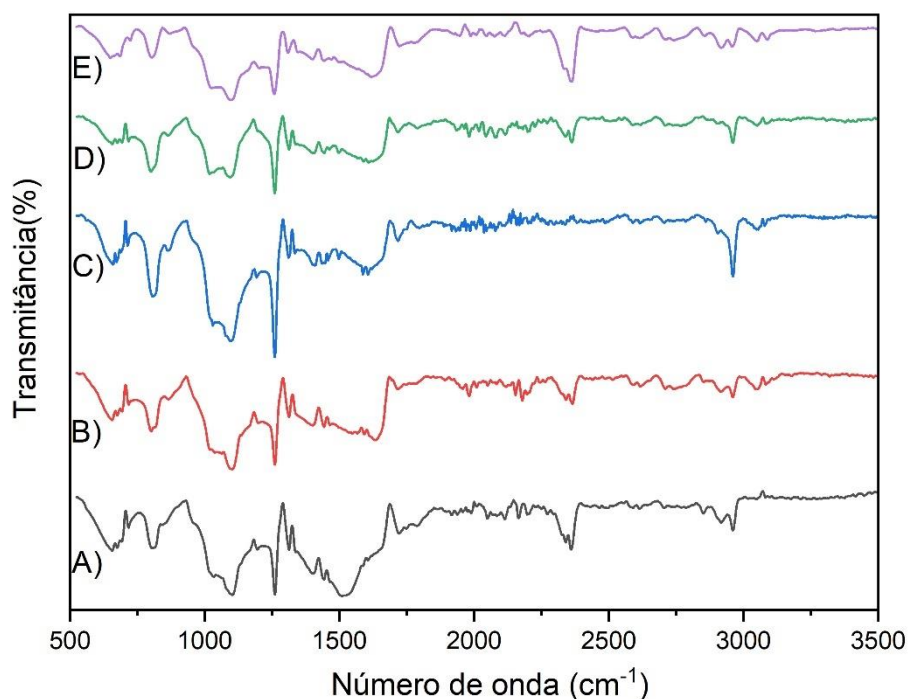


Figura 4.5: Espectros FTIR de LaMnO_3 sinterizadas a A)650, B)700, C)750, D)800 e E)850°C.

A banda infravermelha observada entre 1000 e 600 cm^{-1} é atribuído ao modo vibracional ligado ao movimento interno relativo a uma mudança de comprimento das bandas Mn - O e Mn - O - Mn, associada ao octaedro MnO_6 e La - O, correspondente ao grupo octaédrico LaO_6 , ambos atribuído a uma característica de vibração da perovskita tipo ABX_3 [35, 60-62]. Bandas no intervalo de 1400 e 1100 cm^{-1} estão associadas ao modo de vibração do grupo carboxílico (-COO) e ligações vibratórias C - O de ácidos carboxílicos, e devido à baixa intensidade, pode estar relacionada à presença de ácido acético residual utilizado na síntese [63].

As bandas na região em torno de 3000 e 2300 cm^{-1} está associada ao estiramento O - H, das ligações de hidrogênio intermoleculares ou da água molecular, e da banda La - O [64]. A região entre 3500 a 3000 cm^{-1} é evidenciada pela deformação axial da ligação O - H. As bandas no intervalo entre 1650 e 1550 cm^{-1} estão relacionadas a presença da ligação C = O (Grupo Carboxila) na molécula [65].

No intervalo entre 3000 e 2800 cm^{-1} é detectado uma forte banda de adsorção além de outros, no qual pode ser atribuído às vibrações de estiramento C-H de C_3H_8 [66,67]. No estiramento compreendido no intervalo entre 3000 e 2600 cm^{-1} há uma banda

pertencente a ligação La-O de La_2O_3 , observado na forma de gel, mas após o processo de calcinação, desaparece em virtude do lantânio fazer uma ligação com o Mn nas estruturas.

4.1.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

A morfologia da superfície das amostras foi avaliada por MEV que foi útil para determinar o tamanho médio dos grãos e a qualidade da superfície das amostras. A Figura 4.6 apresenta as imagens das amostras sinterizadas a 650, 700, 750, 800 e 850 °C, além do EDS correspondente à sinterização a 850 °C.

A figura 4.6 (A) apresenta uma superfície lisa, indicando o início do crescimento dos grãos, típico de uma fase amorfa. Nessa temperatura não há formação clara de uma estrutura cristalina [68].

Por outro lado, a figura 4.6 (B), revela uma textura granular com grãos de tamanho em processo de formação, ou seja, os grãos se apresentam em um formato semelhante à forma esférica, irregular e aglomeradas de tamanhos variados [69]. Aumentando a temperatura de sinterização (Figs. 4.6 (C) e (D)), verifica-se uma melhoria na estrutura de grão, com grãos bem definidos, indicando assim a formação de fase correspondente a maganita de lântanio, o que está de acordo com os dados de TG-DTA e DRX. No entanto, o filme sinterizado a 850°C (Figura 4.6(E)) exibe uma morfologia assemelhada a uma esponja. Essa característica pode ser atribuída ao rearranjo dos grãos e ao processo de nucleação mais rápido, que ocorrem durante a cristalização em altas temperaturas. Para esta temperatura, a figura 4.6 (F) apresenta, de forma representativa, o espectro de EDS onde são identificados os picos característicos dos elementos químicos presentes na amostra, destacando-se oxigênio ($Z=8$), manganês ($Z=25$) e lantânio ($Z=57$) como elementos principais. Além disso, observam-se os elementos químicos do substrato, como platina ($Z=78$), silício ($Z=14$) e titânio ($Z=22$).

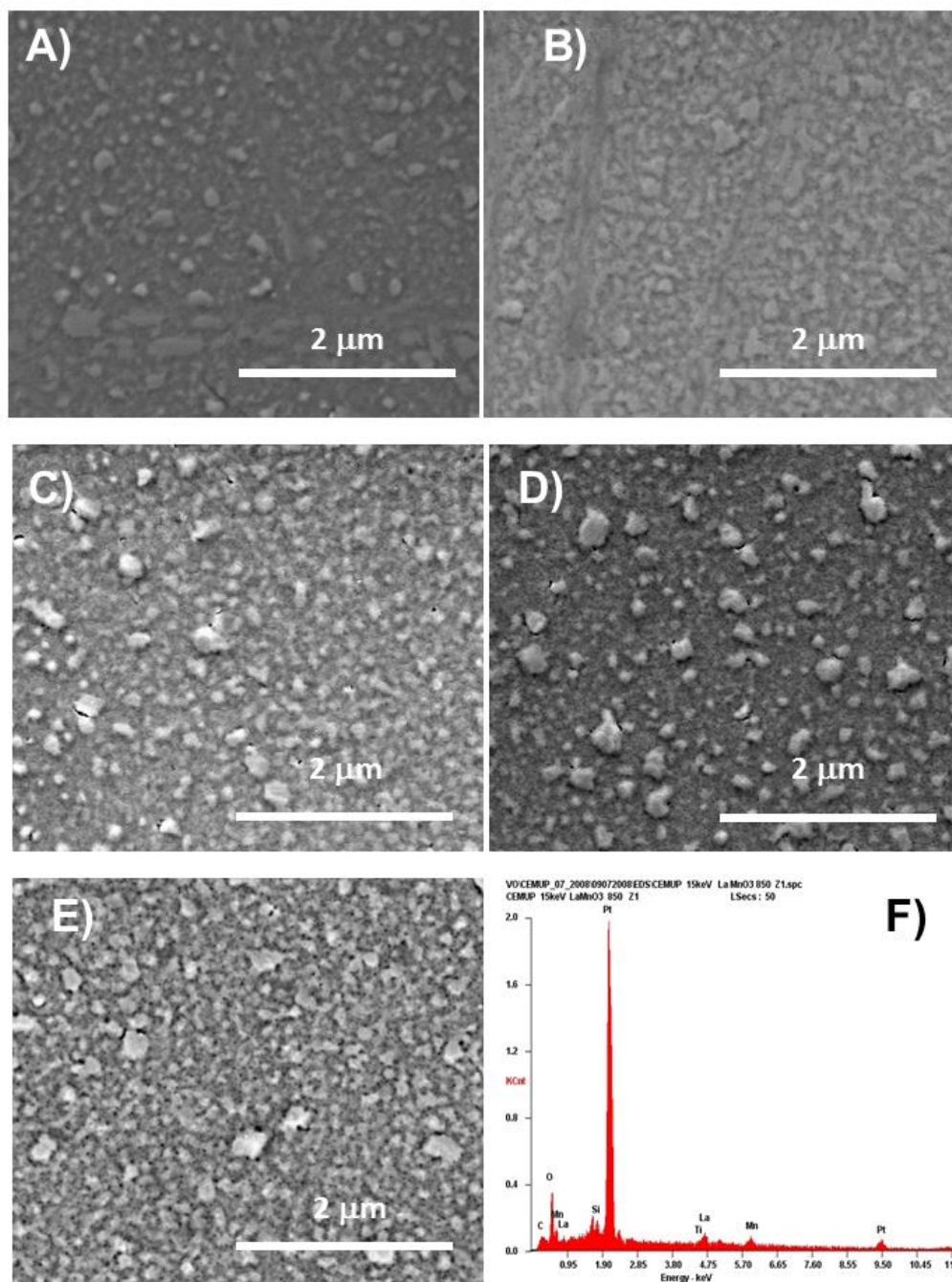


Figura 4.6: Micrografias obtidas das amostras de LaMnO_3 , sinterizadas a A) 650, B)700, C)750, D)800 e E)850°C. F) EDS de LaMnO_3 sinterizado a 850°C. Fonte: Autor.

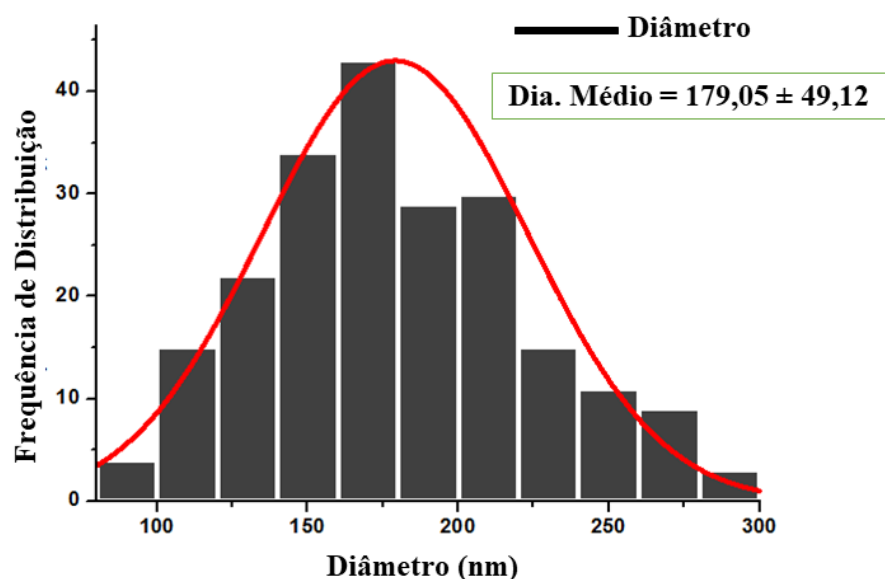


Figura 4.7: Distribuição do tamanho dos grãos de LaMnO₃ pelo método da interseção de Heyn.

Para determinar o tamanho médio dos grãos, através do método de interseção de Heyn, o software ImageJ foi utilizado. Para a amostra sinterizada a 800°C. O diâmetro médio encontrado foi de $179,05 \pm 49,12$ nm. A distribuição do tamanho dos grãos, visualizada na Figura 4.7, indica predominantemente uma faixa entre 150 nm e 200 nm, conforme evidenciado pela forma da curva gaussiana [70].

4.1.5 RESULTADOS DAS ANÁLISES TOPOGRÁFICAS EM NANOESCALA

A Figura 4.8 exibe imagens bidimensionais e tridimensionais da superfície do perfil dos filmes finos de LaMnO₃. As duas temperaturas mais baixas de sinterização, representadas pelas imagens A, B, C e D a 650 e 700°C, resultaram na formação de superfícies mais lisas e homogêneas, sem a presença de grãos definidos, característicos de um material amorfo.

Na perspectiva tridimensional, especificamente nas imagens B, D, F, H e J, torna-se evidente a apreciação da rugosidade da superfície, um dos objetos de estudo em questão. Em relação à textura, as imagens corroboram o que foi mencionado anteriormente: à medida que o expoente de Hurst aumenta, a rugosidade da superfície também aumenta. Além disso, observa-se que as superfícies tendem a apresentar uma maior dependência espacial à medida que o expoente de Hurst se eleva [71].

De acordo com a Tabela 4.4, nas temperaturas de sinterização de 650 e 700°C, o expoente de Hurst (H) se aproxima dos intervalos entre 0 e 0,5, confirmando a característica da textura da superfície como mais suave e homogênea [72]. Além disso, nota-se que com o aumento da temperatura de sinterização, a superfície tende a tornar-se mais rugosa, conforme indicado pela progressão dos valores do expoente de Hurst na Tabela 4.8, onde $H(600) < H(700) < H(750) < H(800) < H(850)$.

Com o aumento da temperatura, especialmente acima de 700°C, torna-se evidente a presença de grãos bem delimitados, caracterizados por contornos nítidos e definidos. Essa observação é coerente com a formação de uma fase cristalina, a qual foi confirmada não apenas por meio da difração de Raios X, mas também por outras técnicas de análise utilizadas neste estudo. A clareza nos contornos dos grãos sugere uma estrutura mais organizada e cristalina na superfície do material, pode-se inferir a formação de uma nova fase cristalina, confirmando que houve uma coalescência conjunta de pequenos grãos que deram origem a grãos maiores e mais ásperos.

Com base na dimensão fractal, D_f , conforme apresentado na Tabela 4.4, é possível realizar uma análise da rugosidade da superfície. Observa-se que à medida que a temperatura de sinterização aumenta, a dimensão fractal decresce. Essa tendência sugere que, para temperaturas de sinterização acima de 700°C, as superfícies se tornam mais rugosas. Em contrapartida, para temperaturas abaixo de 700°C, as texturas das superfícies tendem a ser mais lisas e homogêneas [73]. A diminuição na dimensão fractal indica uma maior complexidade e irregularidade na superfície, associada à formação de estruturas mais rugosas.

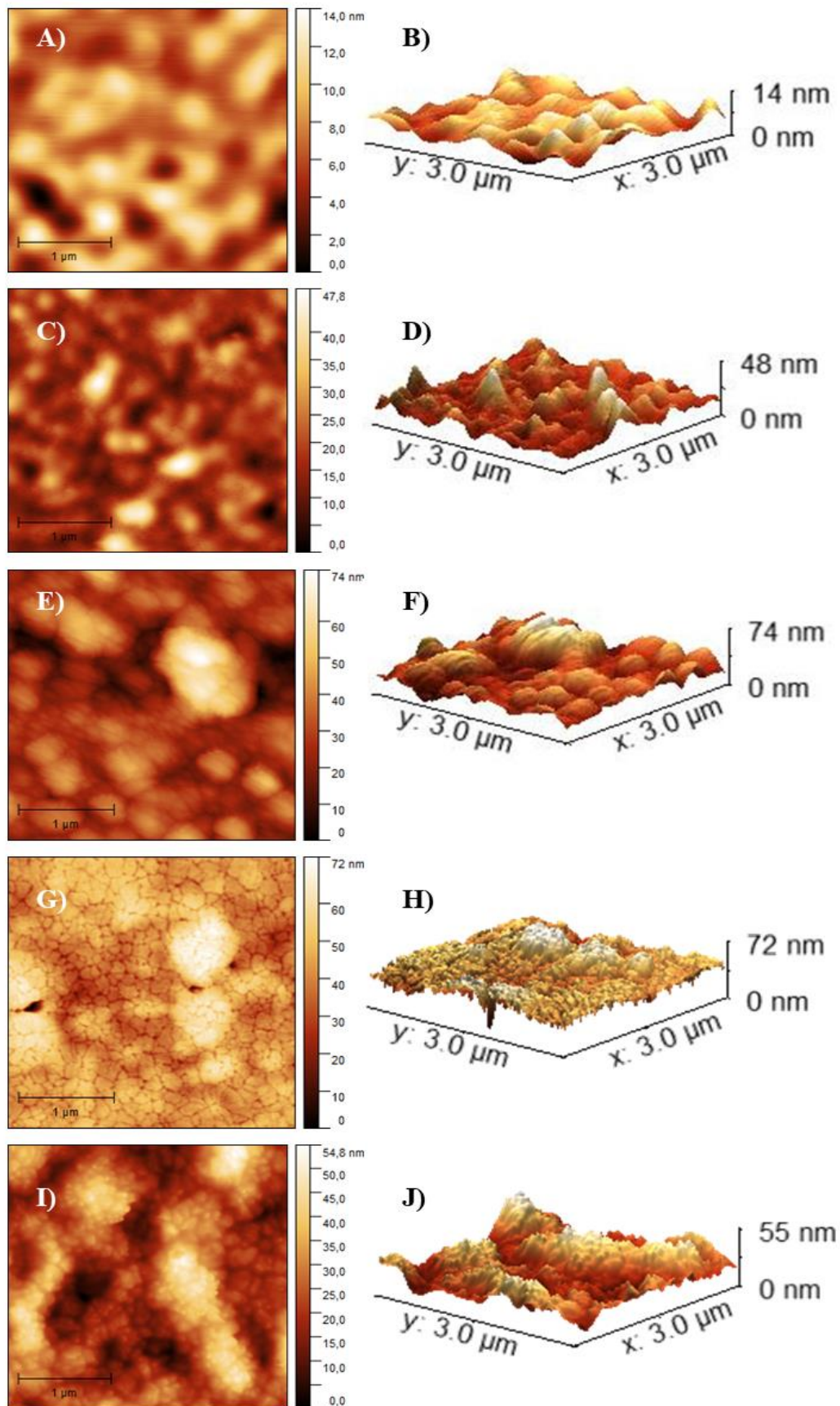


Figura 4.8: Imagem bi e tridimensionais do perfil da superfície de LaMnO_3 , sinterizados a A) e B) 650; C) e D) 700; E) e F) 750; G) e H) 800; I) e J) 850° C.

Tabela 4.4: Dados do Espectro de Potência (PSD)(α), coeficientes de Hurst (H) e Dimensão Fractal (D_f).

Temperatura de sinterização (°C)	α (Inclinação) (PSD)	H	D_f
650	-2,26003(0,0364)	0,130015	2,869985
700	-3,21533(0,0582)	0,607665	2,392335
750	-3,88177(0,0286)	0,940885	2,059115
800	-4,81212(0,0514)	1,40606	1,59394
850	-5,38977(0,0534)	1,694885	1,305115

Com efeito, os parâmetros de altura fornecidos na Tabela (4.5) e (4.6) confirmam a análise qualitativa da rugosidade das superfícies. A amostra sinterizada a 850°C, em particular, apresentou a mais elevada rugosidade topográfica, evidenciada tanto pela média da rugosidade (S_a) (~ 6,92 nm) quanto pela média da rugosidade quadrática (S_q) (~ 8,82). Além disso, os padrões topográficos, incluindo altura máxima média do pico (S_p) (~32,43), profundidade máxima média do vale (S_v) (~23,84) e altura máxima média (S_z) (~56,26), mantiveram uma consistência. Isso indica uma persistência de padrões topográficos na amostra sinterizada a 850°C, de maneira significativamente distinta em relação às amostras sinterizadas a 650 e 700°C.

Em relação aos coeficientes de Hurst, conforme apresentados na Tabela 4.4, para as temperaturas de sinterização de 650°C e 700°C, esses sistemas são categorizados como anti-persistentes ($0 < H < 0.5$) [71]. Essa classificação sugere que o sistema experimenta mudanças mais rápidas, o que está em consonância com as análises de TG e DTA, nas quais são observadas perdas significativas de massa e uma maior demanda energética para a formação dos produtos da fase de manganina de lantânio.

No intervalo de temperatura entre 750°C e 850°C, é indicada uma tendência, revelando uma forte dependência dos parâmetros mencionados anteriormente dentro desse intervalo térmico. Isso sugere que as propriedades analisadas, como os coeficientes de Hurst, estão intrinsecamente ligadas às condições específicas de sinterização nesse intervalo de temperatura, reforçando a influência significativa das variáveis térmicas sobre o comportamento do sistema.

Tabela 4.5: Parâmetros de altura superficial de filmes finos de LaMnO_3 , sinterizados a 650 e 700°C, conforme ISO 25178- 2:2012.¹

Parâmetros de Altura	650	700
Sq [nm]	2,556 ± 0,223	5,774 ± 0,610
Ssk* [--]	0,620 ± 0,447	1,086 ± 0,135
Sku [--]	1,357 ± 0,820	2,216 ± 0,280
Sp [nm]	10,757 ± 2,381	27,368 ± 2,251
Sv [nm]	8,383 ± 2,263	15,545 ± 2,566
Sz [nm]	19,140 ± 3,541	42,914 ± 4,727
Sa [nm]	1,948 ± 0,115	4,305 ± 0,436

Tabela 4.6: Parâmetros de altura superficial de filmes finos de LaMnO_3 , sinterizados a 750, 800 e 850°C, conforme ISO 25178- 2:2012.²

Parâmetros de Altura	750	800	850
Sq [nm]	8,426 ± 1,578	8,114 ± 1,011	8,823 ± 0,502
Ssk* [--]	0,562 ± 0,276	0,330 ± 0,309	0,549 ± 0,174
Sku [--]	0,876 ± 0,594	0,807 ± 0,493	0,287 ± 0,363
Sp [nm]	35,158 ± 8,739	30,928 ± 5,352	32,426 ± 2,815
Sv [nm]	30,288 ± 6,986	32,367 ± 6,915	23,836 ± 1,221
Sz [nm]	65,446 ± 9,916	63,295 ± 6,660	56,262 ± 3,016
Sa [nm]	6,502 ± 1,107	6,187 ± 0,689	6,921 ± 0,557

Na Figura 4.8 (F), é evidente a presença de contornos pronunciados em áreas mais elevadas, indicando a topografia montanhosa, ao passo que o aumento da temperatura para 850 °C induz uma organização mais acentuada dos grãos. Essa mudança de comportamento é atribuída à significativa reorganização cristalina, possivelmente relacionada ao crescimento dos grãos, movimento de discordâncias e à isotropia da microtextura superficial. Este fenômeno resulta da maior coalescência dos grãos.

No que diz respeito à distribuição da altura topográfica (Ssk), conforme apresentado nas Tabelas 4.5 e 4.6, observa-se uma assimetria positiva (+) em todas as temperaturas. Isso indica a presença de picos elevados e vales preenchidos, mesmo quando os valores se afastam relativamente do ponto de simetria (Ssk = 0). Apesar dessa distância, os resultados sugerem uma boa aproximação e uniformidade [74].

Quanto aos valores de curtose (Sku), que descrevem a distribuição da superfície, as Tabelas 4.5 e 4.6 indicam uma superfície irregular, caracterizada por picos e vales

^{1,2} (*) Amostras sem diferença significativa ANOVA One-Way e Teste de Tukey ($p > 0,05$).

baixos. Essa característica é típica de uma distribuição comportamental platocúrtica ($Sku < 3$) [75,76].

Além disso, ao avaliar o valor médio da forma da distribuição do pico (Sku) para todas as amostras, não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$). Isso sugere uma consistência nas características topográficas, independentemente das condições de temperatura avaliadas.

A Figura 4.9 evidencia a curva da densidade do espectro de potência (PSD) e uma regressão linear das amostras analisadas, ela também é útil para identificar padrões periódicos nas imagens.

Como se pode observar, todas as curvas PSD apresentam essencialmente a mesma forma característica e seguem a mesma lei de potência. Os picos fortes na faixa de frequências médias e altas do PSD, Fig. 4.9 A, foram desprezados no presente estudo, uma vez que é necessário trabalho adicional para elucidar se correspondem a periodicidades reais da morfologia da superfície ou a erros de medição e/ou ruído.

As curvas representadas de PSD indicam claramente que, em todo o espectro de frequências, a morfologia dos filmes finos apresenta uma linearidade, estabilidade e a relativa suavidade das curvas PSD dos filmes finos. Além disso, as curvas seguem aproximadamente a mesma relação linear com coordenadas duplamente logarítmicas, o que indica que as superfícies são isotrópicas.

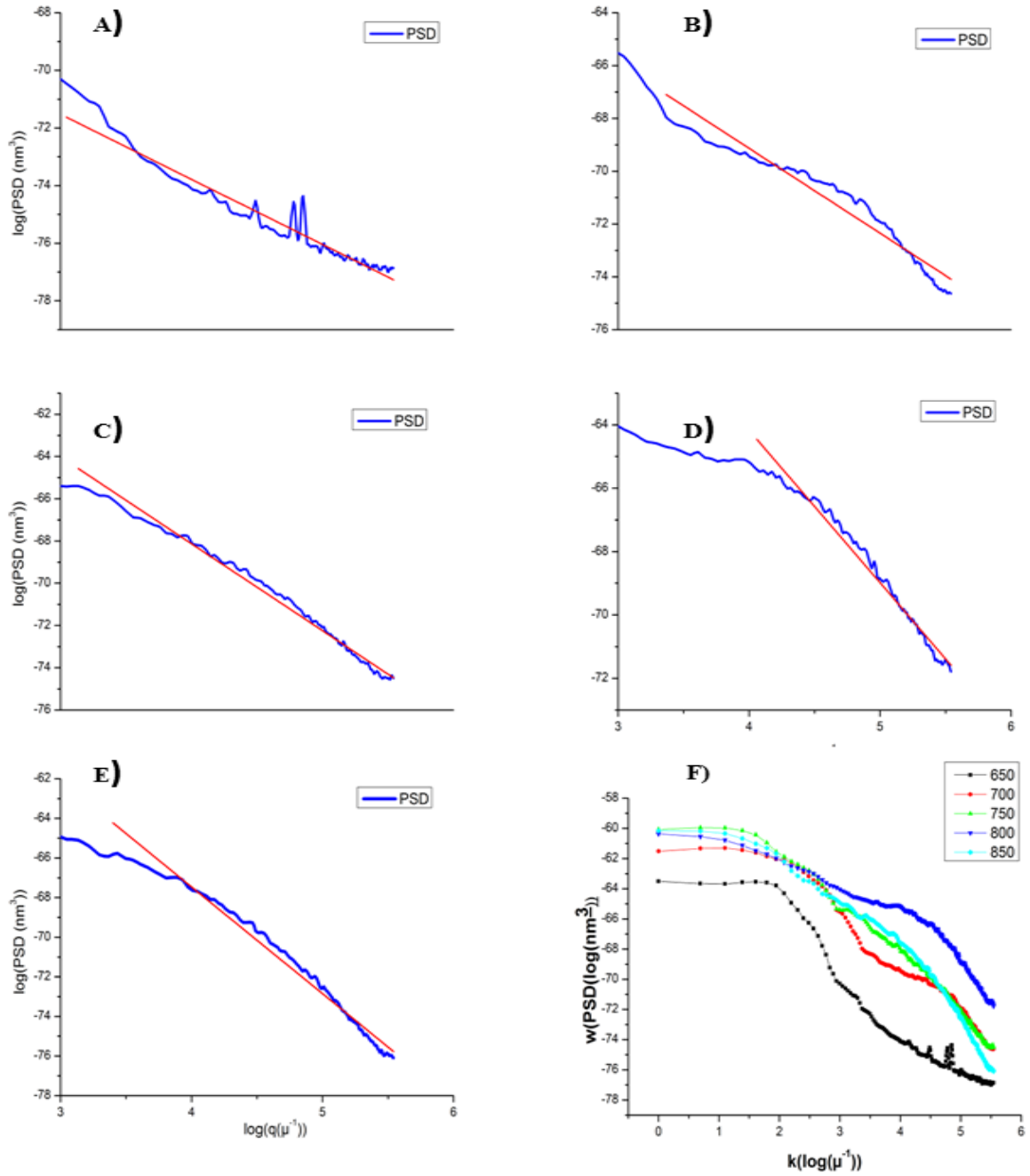


Figura 4.9: Curvas de PSD com regressão linear, dos filmes finos sinterizados, respectivamente: A) 650; B) 700; C) 750; D) 800; E) 850 e F) em relação a todas as temperaturas mencionadas anteriormente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises térmicas (TG/DTA) confirmaram a eficácia do processo de síntese sol-gel, empregando o método de deposição *spin-coating*. Para isso, é crucial manter as temperaturas de tratamento térmico acima de 650°C, pois nesta faixa de temperatura, as curvas de TG e DTA revelam a formação da fase cristalina e a estrutura da perovskita.

Na análise FTIR, as principais bandas correspondem à forte vibração da ligação Mn–O do MnO₆ octogonal, além de bandas associadas ao modo de vibração do grupo carboxílico (-COO), a presença da ligação C = O (Grupo Carboxila), a vibrações de estiramento C-H, O-H, das ligações de hidrogênio intermoleculares ou da água molecular e bandas de ligações La-O.

A análise de difração de Raios X mostrou que todas os filmes finos de LaMnO₃ cristalizam em uma fase ortorrômbica com grupo de simetria espacial Pbnm, a partir da temperatura de sinterização de 700°C. Os valores de parâmetros de rede e volume obtidos pelo refinamento Rietveld dos difratogramas estão de acordo com os parâmetros cristalográficos do banco de dados ICSD.

Por meio do refinamento de Rietveld com o software FullProf Suite, foi possível obter dados sobre os tamanhos médios dos cristalitos e as microtensões em relação à temperatura de sinterização. A análise revelou um aumento progressivo no tamanho médio dos cristalitos conforme a temperatura de sinterização aumenta, acompanhado por uma redução correspondente nas microtensões. Esses dados sugerem que o aumento da temperatura de sinterização favorece o crescimento dos cristalitos, resultando em menor presença de microtensões.

Após análise das imagens obtidas por meio das técnicas de MEV e AFM, observou-se que os filmes finos de LaMnO₃ sinterizados em temperaturas mais baixas exibem uma morfologia mais lisa, enquanto temperaturas mais altas resultaram em uma superfície mais rugosa, confirmada pelos parâmetros topográficos de altura. Nas imagens de MEV, grãos bem definidos foram observados, e o tamanho médio dos grãos mostrou um aumento significativo em temperaturas altas, atribuído ao aglutinamento de grãos (T > 750°C).

Embora os resultados de EDS sejam derivados de apenas uma região microscópica das amostras, conforme mencionado nos resultados, eles demonstraram uma boa concordância para todas as superfícies, evidenciando as principais substâncias presentes em todas as amostras.

Como sugestão para futuros trabalhos, recomenda-se, realizar um estudo sobre as propriedades elétricas e magnéticas. Coletar outras medidas de análises dos dados de microscopia de força atômica, que não puderam ser analisadas inicialmente neste estudo. Estudar processos de funcionalização dos filmes finos de LaMnO_3 para aplicações em diversas áreas.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Rajendran, S., Qin, J., Gracia, F., & Lichtfouse, *Metal and Metal Oxides for Energy and Electronics*. 2021.
- [2] R. A. P. Ribeiro, “Investigação teórica de materiais multiferróicos,” Universidade Estadual de Ponta Grossa. [Online]. Available: <http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2760>
- [3] N. A. Spaldin, “Multiferroics: Past, present, and future,” *MRS Bull.*, vol. 42, no. 05, pp. 385–390, May 2017, doi: 10.1557/mrs.2017.86.
- [4] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, Aug. 2006, doi: 10.1038/nature05023.
- [5] E. Correlacionados, C. Postal, W. a O. F. M. Araujo-moreira, and E. P. Grunberg, “I Introduc ~ ao II Magnetoresist ^ encia Gigante (GMR) III Magnetoresist ^ encia Colossal (CMR),” vol. 22, no. 3, pp. 378–381, 2000.
- [6] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, “Mixed-valence manganites,” *Adv. Phys.*, vol. 48, no. 2, pp. 167–293, Mar. 1999, doi: 10.1080/000187399243455.
- [7] L. Lisi *et al.*, “Perovskite-Type Oxides,” *J. Solid State Chem.*, vol. 146, no. 1, pp. 176–183, Aug. 1999, doi: 10.1006/jssc.1999.8327.
- [8] S. Rajendran, J. Qin, F. Gracia, and E. Lichtfouse, *Metal and Metal Oxides for Energy and Electronics*. Springer, 2005.
- [9] W. D. K. Yet-Ming Chiang, Dunbar P. Birnie, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*.
- [10] BARCELAY YONNY ROMAGUERA, “Láminas Delgadas Multiferroicas: Preparación. Caracterización y Aplicaciones Tecnológicas,” 2012. [Online]. Available: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/64873>.
- [11] SARAH DOS SANTOS RABELO, “Filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio para utilização como catodo em pilhas a combustível do tipo PACOS-TI,” 2009.
- [12] M. Mazumder, R. Ahmed, A. Wajahat Ali, and S.-J. Lee, “SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 186, pp. 313–329, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.126.
- [13] V. M. C. S. de ANDRADE, “Síntese e caracterização de manganitas nanoestruturadas do tipo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$,” Universidade Federal Fluminense, 2013. [Online]. Available: <https://app.uff.br/riuff/handle/1/11529>
- [14] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, “Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure,” *Physica*, vol. 16, no. 3, pp. 337–349, Mar. 1950, doi: 10.1016/0031-8914(50)90033-4.
- [15] P. W. Anderson and H. Hasegawa, “Considerations on Double Exchange,” *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 675–681, Oct. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.100.675.

- [16] E. O. Wollan and W. C. Koehler, "Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds," *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 545–563, Oct. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.100.545.
- [17] J. B. Goodenough and J.-S. Zhou, "The transition from polaronic to itinerant electrons in the orthomanganites," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 52, no. a1, pp. C387–C387, Aug. 1996, doi: 10.1107/S0108767396084073.
- [18] S. C. Abrahams, "Ferroelectricity and structure in the YMnO₃ family," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 57, no. 4, pp. 485–490, Aug. 2001, doi: 10.1107/S0108768101009399.
- [19] J. Volger, "Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure," *Physica*, vol. 20, no. 1–6, pp. 49–66, 1954, doi: 10.1016/S0031-8914(54)80015-2.
- [20] V. M. Loktev and Y. G. Pogorelov, "Peculiar physical properties and the colossal magnetoresistance of manganites (Review)," *Low Temp. Phys.*, vol. 26, no. 3, pp. 171–193, Mar. 2000, doi: 10.1063/1.593890.
- [21] A. Tovstolytkin, A. Pogorily, A. Vovk, D. Podyalovskii, I. Lezhnenko, and A. Matviyenko, "Magnetoresistance and phase separation in thin films of moderately Sr-doped manganites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272–276, pp. 1839–1840, May 2004, doi: 10.1016/j.jmmm.2003.12.351.
- [22] C. N. R. RAO and A. K. RAYCHAUDHURI, "COLOSSAL MAGNETORESISTANCE, CHARGE ORDERING AND OTHER NOVEL PROPERTIES OF MANGANATES AND RELATED MATERIALS," in *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, WORLD SCIENTIFIC, 1998, pp. 1–42. doi: 10.1142/9789812816795_0001.
- [23] Y. Tokura and Y. Tomioka, "Colossal magnetoresistive manganites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. 1–3, pp. 1–23, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(99)00352-2.
- [24] G. H. Jonker, "Magnetic compounds with perovskite structure IV Conducting and non-conducting compounds," *Physica*, vol. 22, no. 6–12, pp. 707–722, Jan. 1956, doi: 10.1016/S0031-8914(56)90023-4.
- [25] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, May 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [26] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, and A. H. Hammad, "Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating," in *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, InTech, 2017. doi: 10.5772/65702.
- [27] M. Andrianainarivelo, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux, "Nonhydrolytic Sol-Gel Process: Aluminum Titanate Gels," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 5, pp. 1098–1102, 1997, doi: 10.1021/cm960405b.
- [28] R. G. da C. Silva, "Materiais sorventes impressos molecularmente preparados por processos sol-gel," Universidade Estadual de Campinas, 2009. doi: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2009.469809>.
- [29] A. GALEMBECK, "Aplicação da tecnica de decomposição de precursores

- metalorgânicos (MOD) a obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/polímero condutor,” Universidade Estadual de Campinas (Brasil), 1998.
- [30] Ö. Kesmez, H. Erdem Çamurlu, E. Burunkaya, and E. Arpaç, “Preparation of antireflective SiO₂ nanometric films,” *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 1, pp. 391–394, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.07.030.
- [31] D. Meyerhofer, “Characteristics of resist films produced by spinning,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 7, pp. 3993–3997, Jul. 1978, doi: 10.1063/1.325357.
- [32] M. A. Morgano, C. G. Faria, M. F. Ferrão, N. Bragagnolo, and M. M. C. Ferreira, “Determinação de proteína em café cru por espectroscopia NIR e regressão PLS,” *Ciência e Tecnol. Aliment.*, vol. 25, no. 1, pp. 25–31, Mar. 2005, doi: 10.1590/S0101-20612005000100005.
- [33] T. Petit and L. Puskar, “FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 89, pp. 52–66, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.08.005.
- [34] B. G. Botelho, N. Reis, L. S. Oliveira, and M. M. Sena, “Development and analytical validation of a screening method for simultaneous detection of five adulterants in raw milk using mid-infrared spectroscopy and PLS-DA,” *Food Chem.*, vol. 181, pp. 31–37, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.02.077.
- [35] D. Çoban Özkan, A. Türk, and E. Celik, “Synthesis and characterizations of LaMnO₃ perovskite powders using sol–gel method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 11, pp. 15544–15562, Jun. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06104-0.
- [36] G. A. Helfer, M. F. Ferrão, C. de V. Ferreira, and N. Hermes, “Publicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio,” *Ciência e Tecnol. Aliment.*, vol. 26, no. 4, pp. 779–786, Dec. 2006, doi: 10.1590/S0101-20612006000400011.
- [37] L. Webster, P. Simpson, A. M. Shanks, and C. F. Moffat, “The authentication of olive oil on the basis of hydrocarbon concentration and composition,” *Analyst*, vol. 125, no. 1, pp. 97–104, 2000, doi: 10.1039/a907036b.
- [38] S. R. C. Douglas A. Skoog, F. James Holler, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th Editio. 2017, 2017.
- [39] G. Bi *et al.*, “Evaluation of Uncertainty in Determining Average Grain Size by ASTM E112 Standard,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 733, no. 1, p. 012045, Jan. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/733/1/012045.
- [40] L. Reynolds, T. P. Jones, K. A. Beérubeé, H. Wise, and R. Richards, “Toxicity of airborne dust generated by opencast coal mining,” *Mineral. Mag.*, vol. 67, no. 2, pp. 141–152, Apr. 2003, doi: 10.1180/0026461036720091.
- [41] M. et al. Jones, T., Blackmore, P., Leach, “Characterisation of Airborne Particles Collected Within and Proximal to an Opencast Coalmine: South Wales, U.K.,” pp. 293–312, 2022, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1014808419171>.
- [42] H. Jinnai, “Electron microscopy for polymer structures,” *Microscopy*, vol. 71, no. Supplement_1, pp. i148–i164, Feb. 2022, doi: 10.1093/jmicro/dfab057.

- [43] D. Sobola, Ş. Țălu, S. Solaymani, and L. Grmela, “Influence of scanning rate on quality of AFM image: Study of surface statistical metrics,” *Microsc. Res. Tech.*, vol. 80, no. 12, pp. 1328–1336, Dec. 2017, doi: 10.1002/jemt.22945.
- [44] A. A. P. Ferreira and H. Yamanaka, “Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios,” *Quim. Nova*, vol. 29, no. 1, pp. 137–142, Feb. 2006, doi: 10.1590/S0100-40422006000100024.
- [45] R. Hammami, N. Harrouch Batis, H. Batis, and C. Minot, “Cation-deficient lanthanum manganite oxides: Experimental and theoretical studies,” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 885–893, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.12.013.
- [46] L. Blunt and X. Jiang, “Numerical Parameters for Characterisation of Topography,” in *Advanced Techniques for Assessment Surface Topography*, Elsevier, 2003, pp. 17–41. doi: 10.1016/B978-190399611-9/50002-5.
- [47] F. Blateyron, “The Areal Field Parameters,” in *Characterisation of Areal Surface Texture*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 15–43. doi: 10.1007/978-3-642-36458-7_2.
- [48] M. B. de M. de Mendonça, C. A. de A. Garcia, R. de A. Nogueira, M. A. F. Gomes, M. M. Valença, and F. Oréfice, “Análise fractal da vasculatura retínica: métodos de segmentação e de cálculo dimensional,” *Arq. Bras. Oftalmol.*, vol. 70, no. 3, pp. 413–422, Jun. 2007, doi: 10.1590/S0004-27492007000300006.
- [49] T. Gneiting and M. Schlather, “Stochastic Models That Separate Fractal Dimension and the Hurst Effect,” *SIAM Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 269–282, Jan. 2004, doi: 10.1137/S0036144501394387.
- [50] T. D. B. Jacobs, T. Junge, and L. Pastewka, “Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis,” *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, vol. 5, no. 1, p. 013001, Jan. 2017, doi: 10.1088/2051-672X/aa51f8.
- [51] 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, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.08.044.
- [52] Y. Romaguera-Barcelay, J. A. Moreira, G. González-Aguilar, A. Almeida, J. P. Araujo, and J. Pérez de la Cruz, “Synthesis of orthorhombic rare-earth manganite thin films by a novel chemical solution route,” *J. Electroceramics*, vol. 26, no. 1–4, pp. 44–55, Jun. 2011, doi: 10.1007/s10832-010-9626-3.
- [53] Y. Romaguera-Barcelay *et al.*, “Fractal-Stereometric Correlation of Nanoscale Spatial Patterns of GdMnO₃ Thin Films Deposited by Spin Coating,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 9, p. 3886, Apr. 2021, doi: 10.3390/app11093886.
- [54] K.-T. Kim and C.-I. Kim, “The effects of drying temperature on the crystallization of YMnO₃ thin films prepared by sol-gel method using alkoxides,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 9, pp. 2613–2617, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.08.010.
- [55] Y. Li, L. Xue, L. Fan, and Y. Yan, “The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO₃ powders,” *J.*

- Alloys Compd.*, vol. 478, no. 1–2, pp. 493–497, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.068.
- [56] T. Mori, K. Inoue, and N. Kamegashira, “Phase behavior in the system $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{(5+x)/2}$ ($x=0.8\text{--}1.0$) with trivalent state of manganese ion,” *J. Alloys Compd.*, vol. 308, no. 1–2, pp. 87–93, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0925-8388(00)00900-2.
- [57] C. Pascoal, R. Machado, and V. C. Pandolfelli, “Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias,” *Cerâmica*, vol. 48, no. 306, pp. 61–69, Jun. 2002, doi: 10.1590/S0366-69132002000200004.
- [58] D. K. Smith, J. Fiala, and E. Ryba, “Book Reviews - The Rietveld Method, R. A. Young, Editor, IUCr Monographs in Crystallography, 5, International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York, NY, pp. 298. - The Rietveld Method, R. A. Young, Editor, Oxford University Press, Ox,” *Powder Diffr.*, vol. 8, no. 4, pp. 252–254, Dec. 1993, doi: 10.1017/S0885715600019497.
- [59] K. Ufer and M. D. Raven, “APPLICATION OF THE RIETVELD METHOD IN THE REYNOLDS CUP CONTEST,” *Clays Clay Miner.*, vol. 65, no. 4, pp. 286–297, Aug. 2017, doi: 10.1346/CCMN.2017.064063.
- [60] L. Lin, Z. Song, Z. H. Khan, X. Liu, and W. Qiu, “Enhanced As(III) removal from aqueous solution by Fe-Mn-La-impregnated biochar composites,” *Sci. Total Environ.*, vol. 686, pp. 1185–1193, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.480.
- [61] A. A. Ansari *et al.*, “Physico-chemical properties and catalytic activity of the sol-gel prepared Ce-ion doped LaMnO_3 perovskites,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 7747, May 2019, doi: 10.1038/s41598-019-44118-1.
- [62] H. Wang, Z. Zhao, C. Xu, and J. Liu, “Nanometric $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ Perovskite-type oxides – highly active catalysts for the combustion of diesel soot particle under loose contact conditions,” *Catal. Letters*, vol. 102, no. 3–4, pp. 251–256, Aug. 2005, doi: 10.1007/s10562-005-5864-4.
- [63] A. Giri, A. Makhal, B. Ghosh, A. K. Raychaudhuri, and S. K. Pal, “Functionalization of manganite nanoparticles and their interaction with biologically relevant small ligands: Picosecond time-resolved FRET studies,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 12, p. 2704, 2010, doi: 10.1039/c0nr00490a.
- [64] M. F. Ebeoğlu, “Producción y caracterización de láminas delgadas de LaMnO_3 preparadas por la técnica de Sol-Gel,” *Rev. Metal.*, vol. 53, no. 2, p. 091, Apr. 2017, doi: 10.3989/revmetalm.091.
- [65] J. Wang *et al.*, “Synthesis of LaMnO_3 Nanofibers via Electrospinning,” *Appl. Phys. Res.*, vol. 1, no. 2, Oct. 2009, doi: 10.5539/apr.v1n2p30.
- [66] W. Zhu, X. Chen, Z. Liu, and C. Liang, “Insight into the Effect of Cobalt Substitution on the Catalytic Performance of LaMnO_3 Perovskites for Total Oxidation of Propane,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 27, pp. 14646–14657, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03084.
- [67] L. Wu, Q. Jiang, L. Wang, Y. Wang, and M. Wang, “Formation mechanism of yolk-shell LaMnO_3 microspheres prepared by P123-template and oxidation of

- NO,” *Front. Mater. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 77–86, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11706-019-0451-6.
- [68] P. Sfirloaga, M. Poienar, I. Malaescu, A. Lungu, and P. Vlazan, “Perovskite type lanthanum manganite: Morpho-structural analysis and electrical investigations,” *J. Rare Earths*, vol. 36, no. 5, pp. 499–504, May 2018, doi: 10.1016/j.jre.2017.10.009.
- [69] B. Munisha, B. Mishra, and J. Nanda, “Hexagonal yttrium manganite: A review on synthesis methods, physical properties and applications,” *J. Rare Earths*, vol. 41, no. 1, pp. 19–31, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jre.2022.03.017.
- [70] B. S. Nagaraja, A. Rao, P. Poornesh, and G. S. Okram, “Effect of Rare Earth Ionic Radii on Structural, Electric, Magnetic and Thermoelectric Properties of REMnO₃ (RE = Dy, Gd, Eu and Sm) Manganites,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, no. 7, pp. 2271–2281, Jul. 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4505-7.
- [71] I. H. G. Marques *et al.*, “Investigation of Stereometric and Fractal Patterns of Spin-Coated LuMnO₃ Thin Films,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2021, pp. 1–11, May 2021, doi: 10.1155/2021/9912247.
- [72] M. Kandoliya *et al.*, “Electric Field Effects on Charge Conduction for LaMnO₃ Controlled La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Manganite,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 30, p. 101949, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.surfin.2022.101949.
- [73] B. Meunier *et al.*, “Microscopic Mechanisms of Local Interfacial Resistive Switching in LaMnO_{3+δ},” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 675–683, May 2019, doi: 10.1021/acsaelm.9b00030.
- [74] Y. N. Kumar, A. P. B. Selvadurai, M. Manikandan, B. S. Kumar, G. Ilamathi, and V. C, “Structural, topographical and magnetic properties of GdMnO₃ films on the epitaxial and non-epitaxial substrates: SrTiO₃ and Quartz,” *Vacuum*, vol. 222, p. 113040, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.vacuum.2024.113040.
- [75] J. Kundrak, K. Gyani, and V. Bana, “Roughness of ground and hard-turned surfaces on the basis of 3D parameters,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 110–119, Jul. 2008, doi: 10.1007/s00170-007-1086-9.
- [76] S. Zhao, Y. Li, Y. Wang, Z. Ma, and X. Huang, “Quantitative study on coal and shale pore structure and surface roughness based on atomic force microscopy and image processing,” *Fuel*, vol. 244, pp. 78–90, May 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.02.001.
- [77] D. Bokov *et al.*, “Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, pp. 1–21, Dec. 2021, doi: 10.1155/2021/5102014.
- [78] A. P. Periyasamy, M. Venkataraman, D. Kremenakova, J. Militky, and Y. Zhou, “Progress in Sol-Gel Technology for the Coatings of Fabrics,” *Materials*, vol. 13, no. 8, p. 1838, Apr. 2020, doi: 10.3390/ma13081838.
- [79] H. A. M. Mustafa and D. A. Jameel, “Modeling and the main stages of spin coating process: A review,” *Journal of Applied Science and Technology Trends*, vol. 2, no. 02, pp. 119–123, Aug. 2021, doi: 10.38094/jastt203109.

- [80] N. Saadatkhah *et al.*, “Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 1, pp. 34–43, Jan. 2020, doi: 10.1002/cjce.23673.
- [81] R. Mansa and S. Zou, “Thermogravimetric analysis of microplastics: A mini review,” *Environmental Advances*, vol. 5, p. 100117, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.envadv.2021.100117.
- [82] M. S. H. Akash and K. Rehman, “Differential Thermal Analysis,” in *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, Singapore: Springer Nature Singapore, 2020, pp. 207–213. doi: 10.1007/978-981-15-1547-7_18.
- [83] M. Kumagai, “X-ray stress analysis,” in *Non-Destructive Material Characterization Methods*, Elsevier, 2024, pp. 683–705. doi: 10.1016/B978-0-323-91150-4.00001-X.
- [84] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D’Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy— <scp>XRD</scp>,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 6, pp. 1255–1266, Jun. 2020, doi: 10.1002/cjce.23747.
- [85] A. Pandey, S. Dalal, S. Dutta, and A. Dixit, “Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 2, pp. 1341–1368, Jan. 2021, doi: 10.1007/s10854-020-04998-w.
- [86] F. K. Fuss, Y. Weizman, and A. M. Tan, “The non-linear relationship between randomness and scaling properties such as fractal dimensions and Hurst exponent in distributed signals,” *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, vol. 96, p. 105683, May 2021, doi: 10.1016/j.cnsns.2020.105683.
- [87] L. Eftekhari, D. Raoufi, M. Javad Eshraghi, and M. Ghasemi, “Power spectral density-based fractal analyses of sputtered yttria-stabilized zirconia thin films,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 37, no. 10, p. 105011, Oct. 2022, doi: 10.1088/1361-6641/ac84fa.
- [88] W. Zhou, Y. Cao, H. Zhao, Z. Li, P. Feng, and F. Feng, “Fractal Analysis on Surface Topography of Thin Films: A Review,” *Fractal and Fractional*, vol. 6, no. 3, p. 135, Feb. 2022, doi: 10.3390/fractalfract6030135.

APÊNDICE A

Método de Williamson-Hall

O método de Williamson-Hall consiste na avaliação do conjunto de dados do alargamento integral β ou a largura à meia altura, mais conhecida como *Full width at half maximum* (FWHM) (onde $\beta \propto \text{FMWH}$).

Foi em 1953 que G. K. Williamson e W. H. Hall criaram um método que possibilita a distinção entre as contribuições relacionadas ao tamanho médio dos cristalitos e à microtensão da rede cristalina a partir do perfil experimental de difração. O método conhecido como Williamson-Hall (WH) se utiliza do gráfico resultante da equação para fornecer as informações necessárias.

$$\beta \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (\text{A. 1})$$

Onde θ é o ângulo de difração. λ é o comprimento de onda da radiação incidente. β é o alargamento total do pico medido através do FWHM em radianos. D é o tamanho médio de cristalito e K é a constante que depende da simetria de reflexão e que em geral adota-se $K = 0.9$ (valor que considerar que todos os cristalitos têm simetria esférica e homogeneidade do material).

O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico $\beta \cos(\theta)$ em função do $4 \sin(\theta)$ será aproximado por uma reta (regressão linear), fornecendo o valor aproximado para a microtensão e para o tamanho de cristalito, respectivamente.

A Figura A1 resulta do método WH para a amostra de LaMnO_3 sinterizada a 700°C . cujo resultados do tamanho médio do cristalito e micro tensão encontram-se na Tabela 4.9.

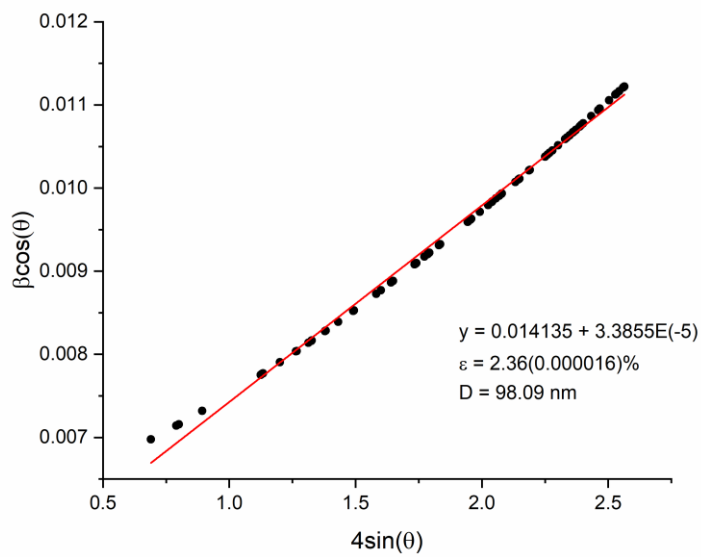


Figura A1: Análise WH para o cálculo do tamanho do médio do cristalito e microtensão para LaMnO_3 calcinado a 700°C . Fonte: Autor.

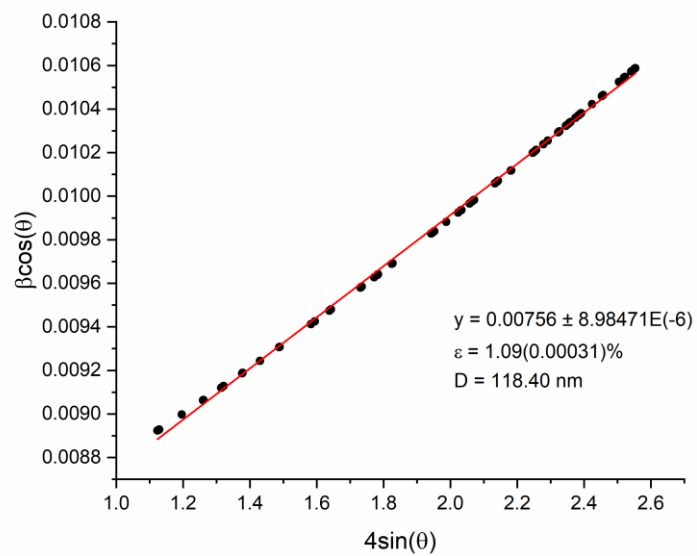


Figura A2: Análise WH para o cálculo do tamanho do médio do cristalito e microtensão para LaMnO_3 calcinado a 700°C . Fonte: Autor.