

Observación de lazos de histéresis en CuO

Hysteresis loops in CuO

A.E. Bianchi^{1,2}, J. L. Solís³, G. Ríos Valer³, M. M. Gómez³ y G. Punte¹

1. LANADI / IFLP (CCT-La Plata) - Dpto. de Física-Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), 115 y 49, 1900 La Plata, Argentina.
2. Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, UNLP, 115 y 49, 1900 La Plata, Argentina.
3. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Lima 25, Perú.

e-mail: bianchi@fisica.unlp.edu.ar

Recibido: 08/08/2015; aceptado: 27/05/2016

Lazos de histéresis a temperatura ambiente han sido observados y estudiados en nanoestructuras y nanopartículas de óxido cúprico (CuO) con el mismo tamaño promedio de cristalito. Las propiedades morfológicas y estructurales de las muestras fueron caracterizadas usando difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). La presencia de impurezas ha sido descartada a partir de resultados de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). El tamaño promedio de los cristalitos ha sido determinado usando el método de refinamiento de Rietveld de los patrones de difracción. Los resultados sugieren que las características de los lazos de histéresis dependen del proceso de obtención de las muestras, el que no sólo influye en el tamaño de grano sino también puede inducir formas y micro tensiones residuales anisotrópicas.

Palabras clave: Óxido cúprico, lazos de histéresis, nanoestructuras, nanopartículas.

Hysteresis loops at room temperature have been observed and investigated in nanostructures and nanoparticles of Cupric Oxide (CuO) with same average grain size. Morphological and structural properties of the studied samples were characterized using x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was employed to analyze the possible presence of impurities. Mean crystallite diameter sizes were determined using Rietveld refinement analysis of the diffraction patterns. The results suggest that hysteresis loops morphology depend on the process to obtain each sample, which not only affect grain size, but also may induce anisotropic forms and residual microstrains.

Keywords: Cupric Oxide, hysteresis loops, nanostructure, nanoparticles.

I. INTRODUCCIÓN

El óxido cúprico (CuO) sigue siendo hoy en día un sistema con numerosos interrogantes. El interés generalizado por su estructura electrónica y propiedades magnéticas data de hace tres décadas atrás con la aparición de los superconductores de alta temperatura crítica. El CuO es un óxido de metal de transición tipo p, y el único de los monóxidos de metales de transición 3d, que cristaliza en una celda monoclinica, C2/c. Las propiedades magnéticas volumétricas del CuO, en función de la temperatura, han sido descritas por dos transiciones magnéticas próximas, una transición de segundo orden paramagnética-antiferromagnética (AFM) a una fase incommensurable a la temperatura de Néel a 231K, la cual es seguida de una transición de primer orden a una fase AFM commensurable a la temperatura de 213K, ambas transiciones aparecen nítidas en medidas de calor específico [1].

El interés por este compuesto se diversificó la década pasada con el advenimiento de la nano ciencia que favoreció el descubrimiento de magnetismo anómalo en nanopartículas de CuO (Punnoose *et al* [2] y Zheng *et al* [3]) consistente en la detección de ferromagnetismo débil con corrimiento de los lazos de histéresis a baja temperatura y disminución de la temperatura de Néel en

nanopartículas de diámetro promedio $\langle D \rangle$ menor a 10 nm. A este hallazgo se sumó el reconocimiento de la coexistencia y acoplamiento del magnetismo y la ferroelectricidad [4] y el descubrimiento del comportamiento multiferroico del CuO a 230K [5]. Existe una abundante bibliografía sobre caminos de obtención de CuO a escala nanométrica, material de partida para prometedoras aplicaciones en varios campos tecnológicos [6,7]. Sin embargo, los numerosos trabajos experimentales y simulaciones teóricas que modelan al sistema no permiten describir de una manera única y cerrada algunas de las propiedades de este compuesto.

En 2007 Xiao *et al* [8] comunicaron la existencia de nanovarillas de CuO con comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente y diámetro promedio mayor a 10 nm, comportamiento que atribuyeron a la anisotropía de forma del material. Posteriormente en 2010 Qin *et al.* [9] y Gao *et al.* [10] observan la existencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente (t.a.) en material policristalino y películas de CuO obtenidas por sol-gel y nanoestructuras “flowerlike” de CuO, respectivamente, atribuyendo el mismo a la coexistencia de vacancias de oxígeno o coexistencia de iones de Cu con distinto

estado de oxidación. En paralelo Vila *et al* [11] también observan en 2010 este tipo de comportamiento a t.a. en nanoalambres de CuO crecidos por oxidación de polvo de Cu compactado. En nuestro trabajo previo hemos observado FM a t.a. en nanoestructuras obtenidas por molienda mecánica de CuO comercial que hemos atribuido a anisotropía de las microtensiones [12,13]. En el presente trabajo se presentan los primeros resultados de una investigación tendiente a profundizar en el origen del ferromagnetismo que hemos observado a t.a. en dichas nanoestructuras. Para avanzar en este tema obtuvimos y analizamos comparativamente los lazos de histéresis que presentan a t.a. nanoestructuras obtenidas por molido mecánico y nanopartículas obtenidas por vía húmeda, las que presentan diferencias a nivel microestructural.

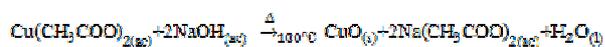
II. EXPERIMENTAL.

Las muestras se rotularon como: S₀, polvo pro análisis CERAC; S_A, nanoestructura y S_B, nanopartícula.

El CuO en polvo pro análisis CERAC fue usado como material de partida para obtener nanoestructuras por molido mecánico (MM). La muestra S_A fue fabricada por molienda controlada, se obtuvo con una relación masa bola/masa polvo de 14/3 y una masa de polvo igual a 109 mg. Se empleó un molino vertical, para evitar un aumento de temperatura en la muestra durante el proceso de molido mecánico (MM), éste fue realizado en ciclos de 15 min de molienda seguidos de 15 min de descanso, siendo el tiempo total de molienda 540 min.

Para la síntesis de nanopartículas de CuO, obtenidas por vía húmeda se preparó una solución acuosa de acetato de cobre monohidratado Cu(CH₃COO)₂·H₂O (1 g por 250 ml). Luego se agregó ácido acético CH₃COOH (99.9% en peso) agitándolo por 3 min obteniéndose una solución inicialmente de color azul.

Se calentó la solución agitándola simultáneamente (a 400 rev/min) hasta la temperatura de 100 °C, inmediatamente se agregó una solución de hidróxido de sodio NaOH (33,3% en peso) hasta alcanzar un pH aproximado de 5, obteniéndose en la solución una ligera decoloración. La siguiente reacción explica la obtención del precipitado CuO:



Luego se esperó que se enfríe y precipite (el cambio de color de celeste a marrón fue el indicador), se extrajo el precipitado eliminando el líquido sobrante. Posteriormente se centrifugó a 10.000 RPM durante 10 min.

Para caracterizar las muestras se utilizó difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM, por su sigla en inglés).

Para la obtención de los patrones de difracción se empleó radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en un difractómetro PANalytical X'Pert PRO con monocromador de salida para obtener información en el Las gráficas de la Figura 2, indican que la muestra comercial, S₀, no presenta irreversibilidad en la curva *M* vs *H* a t.a., mientras que las muestras S_A y S_B presentan

rango $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo no menor a 15 s por paso.

La morfología de las muestras S₀ y S_A, y la determinación de posibles contaminaciones de las mismas fue analizada a partir de los resultados SEM y EDS obtenidos mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido SEM-EDS, marca Zeiss, modelo Supra 40, 20 kV el análisis de dichas características de la muestra S_B se realizó a partir de resultados provenientes de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM), obtenidos de una muestra previamente dispersada en alcohol, usando un instrumento JEOL JSM-7100FT operado con un "Gentle Beam mode" y un voltaje de aceleración de 1 kV. La muestra S_B también fue analizadas a 30kV usando un detector STEM en SEM.

Se realizaron medidas de magnetización como función del campo magnético (*M* vs *H*) a t.a., 293 K, con un magnetómetro VSM Lake Shore 7404, en el rango $-20 \text{ kOe} \leq H \leq 20 \text{ kOe}$.

III: RESULTADOS y DISCUSION

Los patrones de difracción de rayos X (Figura 1) sólo muestran líneas correspondientes al CuO. Para determinar el tamaño medio del cristalito $\langle D \rangle$ de las muestras, se utilizó el análisis de Rietveld, usando el programa Fullprof [14] con un modelo anisotrópico de las microtensiones [15], obteniéndose los valores de 76, 10 y 8 nm, respectivamente, para S₀, S_A y S_B.

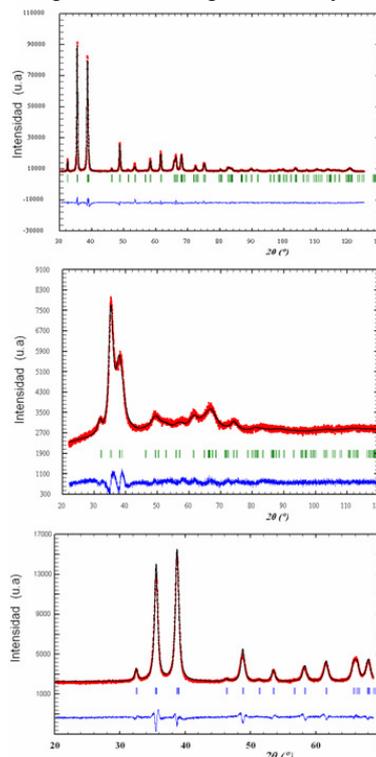


Figura 1. Ajustes de Rietveld de los patrones de difracción de rayos X para las tres muestras.

lazos de histéresis de distintas características. Una vez descontada la componente lineal (asignada al comportamiento paramagnético del carozo, en un

modelo carozo AFM, borde de grano FM) las curvas M vs H correspondientes a las muestras S_A y S_B , exhiben el lazo típico de un material ferro o ferrimagnético.

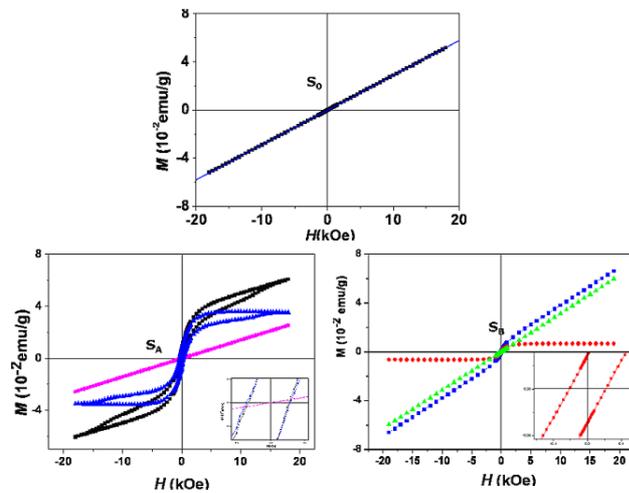


Figura 2. Respuesta de la magnetización en función del campo para todas las muestras.

La forma del lazo correspondiente a la muestra S_A es del tipo *cintura de avispa* que indicaría la presencia de más de una fase magnética con diferentes durezas. Podría también ser debida a otros efectos como superparamagnetismo o estados de vidrio de spin inducidos por desorden en la interface o existencia de zonas ferromagnéticas de diferentes tamaños. La última posibilidad parecería la más factible de acuerdo con la micrografía SEM presentada en la Figura 3.

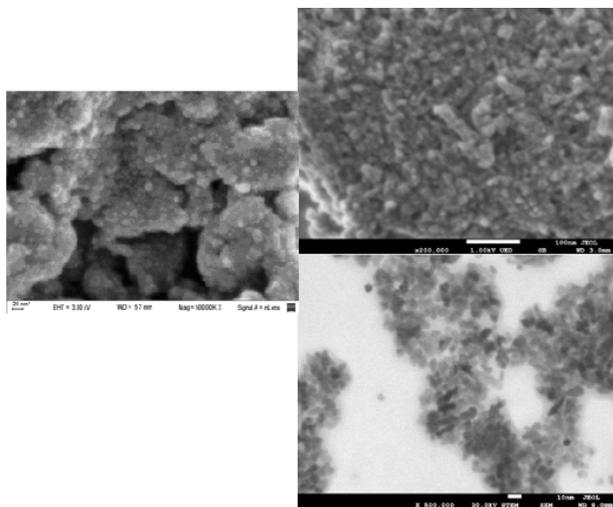


Figura-3. Microscopia de barrido para S_A (derecha) y S_B (izquierda). En la parte inferior imagen de S_B obtenida con microscopio de transmisión bajo la modalidad de STEM.

Para ajustar la componente ferromagnética se utilizó la función propuesta por Stearns y Cheng [16]:

$$M(H) = 2M_S / \pi \arctang \left[\left\{ \frac{H \pm H_C}{H_C} \right\} \left\{ \tan(\pi M_r / 2M_S) \right\} \right]$$

Ambas muestras no se saturan para los valores más grandes de campo aplicado, razón por la cual se tomó, para el ajuste, el valor asintótico (campos próximos a

20kOe). Los parámetros característicos del ajuste se resumen en la tabla I.

Muestra	Ajuste lineal emu/gOe	H_C (Oe)	M_S (emu/g) $\times 10^{-3}$ (v.a)	M_r (emu/g)
S_A	$1,41 \times 10^{-6}$	320	35.0	$1,1 \times 10^{-3}$
S_B	$3,13 \times 10^{-3}$	55	6.6×10^{-3}	$22,1 \times 10^{-3}$

Tabla I. Parámetros característicos de M vs H .

En estudios previos hemos demostrado que muestras de CuO obtenidas por MM durante diferentes tiempos [12, 13], tm , presentan lazos de histéresis con valores de coercividad y remanencia que aumentan con tm , asignado este resultado a la influencia del tamaño de las zonas de difracción coherente y a la anisotropía de las microtensiones. Otros autores atribuyen esta clase de respuesta sólo a la reducción del tamaño [13], que genera efectos de borde dando lugar a dos órdenes magnéticos diferentes. Recientemente Gao *et al.* [17], entre otros, atribuyen los lazos de histéresis a la presencia de vacancias de oxígeno que inducen coexistencia de iones Cu^{1+} y Cu^{2+} , mientras que Vila *et al.* lo atribuyen, en acuerdo con Xiao *et al.* [6], a la anisotropía de forma. En nuestro estudio la muestra S_A presenta tamaño de grano reducido y micro tensiones anisotrópicas. La producción de nanocristales de CuO por otra vía, ha eliminado la anisotropía de forma y tamaño en la muestra S_B manteniendo la irreversibilidad magnética a temperatura ambiente

IV CONCLUSIÓN

El análisis de los resultados anteriores indica que el tamaño reducido de los cristalitas es determinante en la aparición de irreversibilidad magnética en el CuO a temperatura ambiente. Mientras que la morfología de los lazos de histéresis depende fuertemente del proceso de fabricación. Las diferencias observadas en el comportamiento magnético de las muestras S_A y S_B , cuyos tamaños medios de cristalitas son similares, indican que no sólo influye en el tamaño de grano sino también las formas y microtensiones residuales anisotrópicas. Las mismas deben ser tenidas en cuenta en la interpretación de las propiedades magnéticas de muestras de CuO de dimensiones en escala nanométrica

V. REFERENCIAS

- [1] Seehra, M. S., Feng, Z., and Gopalakrishnana, R, J. Phys. C: Solid State Phys. **21** L1051 (1988).
- [2] Punnoose, A., and Seehra, M.S., J. Appl. Phys. **91**, 7766-7768 (2002).
- [3] Zheng, X.G., Mori, T., Nishiyama, K., Higemoto, W., and Xu, C.N., Solid State Commun. **132**, 493-496 (2004).
- [4] Cheong, S-W., and Mostovoy, M., Nat. Mater. **6**, 13-20 (2007).
- [5] Kimura, T., Sekio, Y., Nakamura, H., Siegrist, T., and Ramirez, A. P., Nat. Mat. **7**, 291 - 294 (2008).
- [6] Sharma, J. K., Akhtar, M. S., Ameen, S., and Singh, P. S.G., J. Alloys Compd. **632**, 321-325 (2015).

- [7] Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., and Fude, N., *Progress in Materials Science*. **60**, 208–337 (2014).
- [8] Xiao, H. M., Zhu, L. P., Liu, X. M and Fu, S Y *Solid State* **141**, 431(2007).
- [9] Hongwei Qin,H., Zhang,Z., Liu, X., Zhang,Y., and Hu, J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 1994–1998(2010).
- [10] Gao, D., Yang, G ., Li, J. , Zhang, J., Zhang, J., and Xue, D., *J. Phys. Chem. C*, **114 (43)**, 18347–18351 (2010).
- [11] Vila, M., Díaz-Guerra, C., and Piqueras, J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 135403-135409 (2010).
- [12] Bianchi, A. E., Tesis Doctoral: “Óxidos binarios antiferromagnéticos de metales de transición: relación estructura propiedad en nanoestructuras, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP (2011).
- [13] Bianchi, A. E., Stewart, S. J. , Zysler, R. D and Punte G.,*J. Appl. Phys.* **112**, 083904-1 - 083904-7 (2012).
- [14] <http://www.ill.eu/sites/fullprof>
<http://www.ill.eu/sites/fullprof>
- [15] Rodríguez-Carvajal, J., *J. Phys: Condens. Matter* 3, 3215-3234 (1991).
- [16] Stearns, M. B., and Cheng, Y., *J. Appl. Phys.* **75**, 6894-6899 (1994).
- [17] Gao, D., Yang, Z., Zhang, J., Yang, G., Zhu, Z., Qi, J., Si, M. and Xue, D., *AIP Advance* 1, 042168-1 - 042168-6 (2011).