

Estrutura cristalina, propriedades magnéticas e excitações elementares do óxido de cobre(II)

Palavras-Chave: Óxido de Cobre(II), Multiferróico, Eletromágnons

Autores(as):

Vitória Zaramella, IFGW – Unicamp

Natália Pincelli Westin, IFGW - Unicamp

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva (orientador), IFGW - Unicamp

INTRODUÇÃO:

À temperatura ambiente, o óxido de cobre(II) (CuO) possui estrutura cristalina monoclinica centrossimétrica (grupo espacial C2/c) [3] e comportamento paramagnético. Ao ser resfriado, passa por duas transições magnéticas: em $T_{N2} \sim 230$ K, ocorre um ordenamento magnético em forma de hélice incomensurável, fase em que o CuO se torna multiferróico, com ferroeletricidade induzida pela ordem magnética [8], devido à quebra da simetria de inversão espacial. Em $T_{N1} \sim 213$ K, o sistema transita para uma fase colinear comensurável, que não favorece a ferroeletricidade, encerrando a fase multiferróica [6].

A estrutura do CuO também permite, à temperatura ambiente, a observação de três modos Raman ativos, com picos em torno de 300, 345 e 630 cm^{-1} [1]. Em temperaturas mais baixas, surgem dois modos adicionais em 215 e 240 cm^{-1} , associados à quebra de simetria induzida pela ordem magnética [7]. Ademais, estudos em terahertz identificaram, entre T_{N1} e T_{N2} , a presença de eletromágnons, excitações híbridas eletromagnéticas abaixo de 5 meV (ou ~ 40 cm^{-1}) [5], evidenciando o acoplamento entre diferentes graus de liberdade que afeta o comportamento físico do material.

Neste trabalho, investigaram-se as propriedades estruturais, magnéticas e vibracionais do CuO, com foco em regiões espectrais pouco exploradas por espectroscopia Raman. Para isso, foi preparada uma pastilha cerâmica de CuO, cuja caracterização foi realizada por difração de raios-X, medidas de susceptibilidade magnética e espectroscopia Raman. Com esta última técnica, ainda, foram investigadas regiões de baixas energias a fim de se observar modos de baixa frequência, associados a mágnons ou eletromágnons.

METODOLOGIA:

Inicialmente, foi preparada uma pastilha cerâmica a partir de pó de óxido de cobre(II) com 99.99% de pureza, da empresa Aldrich Chemical Company. Para isso, foi utilizado 1.07 g de pó previamente

peneirado, que foi prensado na forma de uma pastilha cilíndrica e submetido a um processo de sinterização em forno.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em dois equipamentos distintos: o Bruker D2 Phaser, disponível no grupo de pesquisa, e o Bruker D8 Advance, localizado no LAMULT/IFGW. Também foi realizada uma medida de susceptibilidade magnética com o objetivo de confirmar as temperaturas de transição magnética reportadas para o óxido de cobre(II).

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se o espectrômetro Jobin Yvon T64000 disponível no grupo, um laser de estado sólido (532 nm), e filtros de Bragg para promover a rejeição da linha elástica e acessar a região espectral $< 20 \text{ cm}^{-1}$. Foi utilizado um criostato de ciclo fechado para atingir temperaturas até 15 K. Nesse caso, em todos os experimentos foi utilizado o setup de macro-Raman com o intuito de evitar superaquecimento da amostra devido uma incidência muito localizada do laser.

Com o objetivo de estimar o aquecimento da amostra decorrente da incidência do laser, foi realizado um teste de potência, o qual baseia-se no cálculo da razão entre as intensidades dos picos Stokes e Anti-Stokes. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente para diferentes valores de potência do laser, mas garantindo a mesma contagem de fótons pela CCD a partir do ajuste proporcional do número de aquisições e do tempo de exposição.

A partir disso, foram realizadas três séries de medidas Raman em função da temperatura. A primeira teve como objetivo identificar os modos já bem estabelecidos na literatura para o CuO, localizados em aproximadamente 300, 345 e 630 cm^{-1} [1]. A segunda série focou a região de baixas frequências, buscando investigar possíveis modos adicionais relacionados a transições estruturais ou magnéticas. Ambas as séries foram realizadas entre 20 K e 345 K, permitindo acompanhar a evolução dos modos vibracionais com a temperatura. A terceira série concentrou-se na região de altas frequências ($\omega > 800 \text{ cm}^{-1}$), com o objetivo de estudar possíveis excitações de segunda ordem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

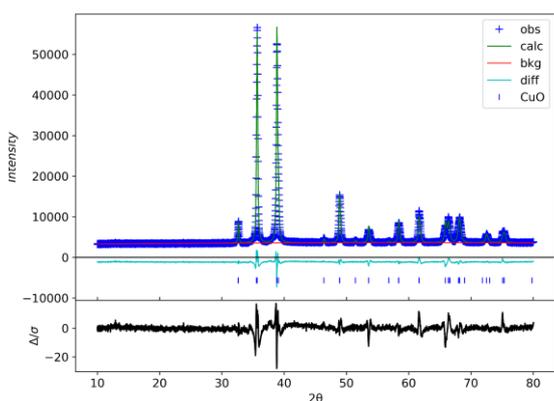


Figura 1 - Refinamento Rietveld do difratograma do CuO feito com o Bruker D2 Phaser.

O refinamento dos dados foi realizado no software GSAS-II, via método de Rietveld. Os parâmetros de rede extraídos foram: $a = 4.6848(4) \text{ \AA}$, $b = 3.4263(2) \text{ \AA}$, $c = 5.1308(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.435(2)^\circ$ para o D2 Phaser; e $a = 4.6853(4) \text{ \AA}$, $b = 3.4280(1) \text{ \AA}$, $c = 5.1326(5) \text{ \AA}$, $\beta = 99.439(2)^\circ$ para o D8 Advance, ambos em boa concordância com os dados da literatura [3], confirmando a qualidade da amostra.

A Figura 2 mostra duas anomalias entre 200 K e 250 K, associadas às transições magnéticas do CuO nas temperaturas críticas T_{N1} e T_{N2} . Além disso, o teste de potência realizado resultou em uma estimativa de

aquecimento de 0.48 ± 0.05 K/mW. Dessa forma, optou-se por utilizar uma potência de 10 mW em todas as medidas posteriores, visando garantir boa relação sinal-ruído sem comprometer a integridade da amostra.

Os espectros Raman da Figura 3 revelam modos em ~ 215 , 240, 300, 350 e 630 cm^{-1} , os quais foram ajustados por funções lorentzianas para extrair posição, área e largura à meia altura. Não foram observados modos abaixo de 40 cm^{-1} , região onde se esperam excitações magnéticas como mágnons e eletromágnons, possivelmente devido a limitações experimentais. Melhorias como maior tempo de aquisição e uso de monocristais podem contornar essa limitação.

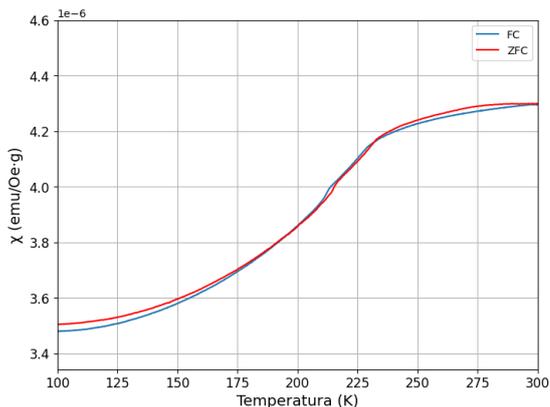


Figura 2 - Susceptibilidade magnética do CuO em função da temperatura.

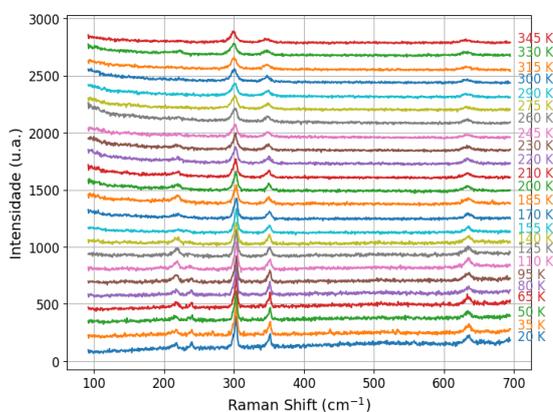


Figura 3 - Espectros Raman do CuO, relativos à primeira série de medidas, obtidos para diferentes temperaturas.

O modo em 215 cm^{-1} não apresentou dependência térmica clara: há um aparente endurecimento com o aumento de temperatura, mas com discrepâncias entre séries. Na literatura, esse modo aparece em altas temperaturas [2], embora sua origem permaneça incerta, [1] sugere possível associação a traços de Cu_2O , cujo espectro Raman (excitação a 514.5 nm) possui bandas intensas na mesma faixa espectral.

Já o modo em torno de 240 cm^{-1} (Figura 4) mostra comportamento bem definido, com frequência decaindo com a temperatura e desaparecendo com o aumento da temperatura, em concordância com [1], [2] e [7]. Sua origem é debatida: [2] o atribui a transições eletrônicas de baixa energia, enquanto [7] propõe um forte acoplamento spin-fônon, explicando sua dependência térmica. Contudo, embora o comportamento geral concorde com a literatura, vale destacar que o desaparecimento do modo, neste trabalho, ocorre a temperaturas inferiores à de transição magnética T_{N1} , em torno de 160 K, o que está em consonância com [4], que propõe uma transição de fase adicional por volta de 170 K no CuO.

Destacou-se também uma estrutura recorrente em ~ 1200 cm^{-1} , relativa a terceira série de medidas, a qual é atribuída a um modo de segunda ordem já reportado, mas neste trabalho observado de forma mais sistemática.

A Figura 5 apresenta a evolução do modo em ~ 300 cm^{-1} . Em [1] é reportado um aumento da largura de linha desse modo entre 170 K e 200 K, associado a possível acoplamento fônon-mágnon. Nessa faixa, também há amolecimento do fônon, com queda linear na frequência. Contudo, a

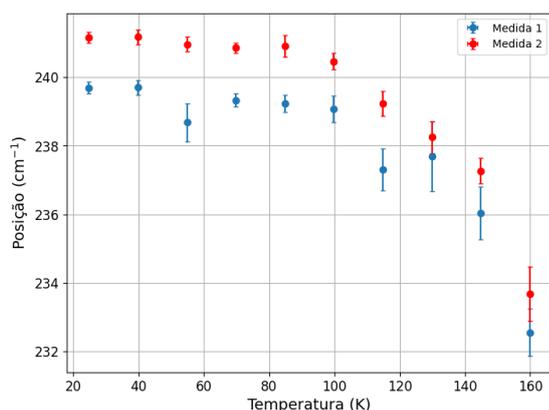


Figura 4 - Frequência do fônon em $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura.

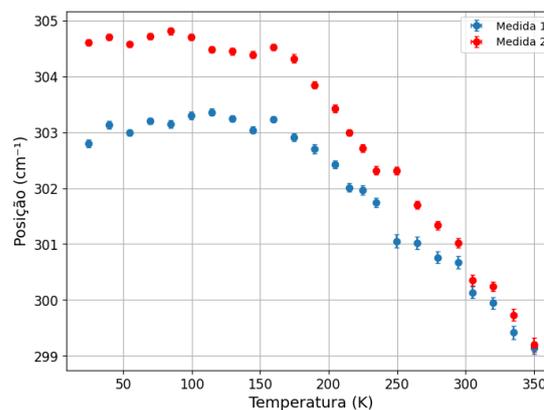


Figura 5 - Frequência do fônon em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura.

dependência com a temperatura é atribuída a efeitos anarmônicos na energia vibracional [9]. Os modos em 350 cm^{-1} e 630 cm^{-1} exibem comportamento semelhante: amolecimento e aumento da largura com o aumento da temperatura.

CONCLUSÕES:

Em conclusão, os objetivos propostos neste projeto foram atingidos com êxito. A caracterização da amostra por difração de raios X, medidas de susceptibilidade magnética e espectroscopia Raman possibilitou uma análise estrutural, magnética e vibracional abrangente do óxido de cobre(II). Os parâmetros de rede obtidos por refinamento mostraram boa concordância com os dados da literatura, e as medidas de susceptibilidade permitiram identificar claramente as duas transições magnéticas características do CuO, associadas às fases de ordenamento helicoidal incomensurável e colinear comensurável.

Os modos Raman observados em ~ 215 , 300 , 350 e 630 cm^{-1} estão de acordo com os esperados para o CuO. No entanto, o modo em $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$, que desaparece por volta de 160 K , levanta a hipótese de uma possível origem relacionada a uma transição estrutural. Destaca-se ainda a ausência de excitações em baixas frequências nos espectros, possivelmente devido a limitações experimentais, como tempos de aquisição reduzidos e o uso de amostras policristalinas, que comprometem a relação sinal-ruído.

Apesar dessas limitações, iniciaram-se tentativas de crescimento de monocristais de CuO, o que, se bem-sucedido, poderá viabilizar um estudo mais aprofundado das excitações elementares do material e esclarecer questões ainda em aberto.

Por fim, o projeto proporcionou à autora um aprofundamento significativo nas técnicas experimentais utilizadas, promovendo não apenas maior domínio prático e teórico, mas também uma compreensão crítica dos resultados obtidos e das limitações metodológicas envolvidas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Hagemann, H. et al. **Raman spectra of single crystal CuO**. *Solid State Communications*, 73, 447–451, 1990.
- [2] Chrzanowski, J.; Irwin, J. C. **Raman Scattering from Cupric Oxide**. *Solid State Communications*, 70(1), 11–14, 1989.
- [3] Åsbrink, S.; Norrby, L. J. A. **A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s**. *Acta Crystallographica Section B*, 26(1), 8–15, 1970.
- [4] Zheng, X. G. et al. **Multiple phase transitions in CuO**. *Philosophical Magazine Letters*, 79(10), 819–825, 1999.
- [5] Jones, S. P. P. et al. **High-temperature electromagnons in the magnetically induced multiferroic cupric oxide driven by intersublattice Exchange**. *Nature Communications*, 5, 3787, 2014.
- [6] Brown, P. J. et al. **Antiferromagnetism in CuO studied by neutron polarimetry**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(23), 4281–4287, 1991.
- [7] Chen, X. K.; Irwin, J. C.; Franck, J. P. **Evidence for a strong spin-phonon interaction in cupric oxide**. *Physical Review B*, 52(18), R13130–R13133, 1995.
- [8] Kimura, T. et al. **Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC**. *Nature Materials*, 7(4), 291–294, 2008.
- [9] Balkanski, M.; Wallis, R. F.; Haro, E. **Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon**. *Physical Review B*, 28(4), 1928–1934, 1983.