



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

Estudos estruturais e magnéticos de oxiboratos
anidros de cobalto dos tipos ludwigita e hulsita

Daniele Cristina Silva de Freitas

Niterói

22 de fevereiro de 2011

Daniele Cristina Silva de Freitas

Estudos estruturais e magnéticos de oxiboratos anidros de cobalto dos tipos ludwigita e hulsita

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:
Professor João Carlos Fernandes

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Física

Niterói

22 de fevereiro de 2011

Aos meus pais Francisco e Rita
e ao meu marido Welington.

Agradecimentos

- Aos meus pais Francisco e Rita e ao meu marido Welington por todo apoio e carinho. Certamente sem eles eu não chegaria até aqui.
- A pessoa mais importante do meu trabalho, meu orientador e amigo, professor João Carlos Fernandes, por todo incentivo, conselhos e dedicação. Foi muito gratificante trabalhar com ele.
- Ao professor Mucio A. Continentino do CBPF pelas discussões sobre magnetismo e pelo incentivo em minha carreira.
- Ao professor Luis Ghivelder do IF-UFRJ pela orientação nas medidas de magnetismo e aos professores Carlos Basílio Pinheiro do IF-UFMG e Javier Ellena do IF-USP-SC por supervisionarem as medidas de difração de raios-X.
- Aos professores Dalber R. Sanchez e Wallace Nunes pelo apoio nas medidas de magnetização realizadas no IF-UFF. Ao professor Dalber agradeço também as medidas de Espectroscopia Mössbauer realizadas no CBPF e a colaboração obtida no Japão.
- Aos professores Renato B. Guimarães do IF-UFF e Jackson A. L. C. Resende do IQ-UFF pelas discussões sobre difração de raios-X.
- A todos os meus amigos por me proporcionarem momentos felizes que vou guardar na lembrança para sempre.
- Aos meus professores no IF-UFF que foram cruciais na minha formação.

Resumo

Neste trabalho estudamos quatro oxiboratos do tipo ludwigita: $Co_3O_2BO_3$, $Co_2FeO_2BO_3$, $Ni_2FeO_2BO_3$ e $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ e um quinto do tipo hulsita: $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$. Realizamos a síntese destes materiais bem como medidas de difração de raios-X em monocristais, susceptibilidade magnética a.c., magnetização d.c. e calor específico, todas em função da temperatura. Os resultados principais estão descritos abaixo.

1 - Ludwigita homometálica $Co_3O_2BO_3$: o principal objetivo deste estudo foi comparar as propriedades desta ludwigita com aquelas da única outra ludwigita homometálica conhecida, i.e., $Fe_3O_2BO_3$. Verificamos que a ludwigita de cobalto apresenta uma única temperatura de transição magnética e ausência de transição estrutural, diferentemente da ludwigita $Fe_3O_2BO_3$.

2 - Ludwigitas $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$: em ambas os íons Fe^{3+} ordenam-se em torno de 110 K, como na ludwigita homometálica de ferro. A ludwigita $Ni_2FeO_2BO_3$ apresenta ordenamento antiferromagnético abaixo de 42 K. Na ludwigita $Co_2FeO_2BO_3$ existe congelamento de spins abaixo de 70 K com ferrimagnetismo reentrante e antiferromagnetismo ao longo do eixo c sob campo aplicado.

3 - Ludwigita $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$: esta ludwigita foi sintetizada pela primeira vez durante este trabalho. Apresenta congelamento dos spins abaixo de 27 K com ferrimagnetismo sob campo aplicado e uma direção de fácil imantação perpendicular ao eixo c .

4 - Hulsita $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$: também esta hulsita foi por nós sintetizada pela primeira vez. Este material apresenta ordenamento magnético abaixo de 43 K e curva de magnetização semelhante àquela da ludwigita homometálica de cobalto. A baixas temperaturas o calor específico apresenta uma dependência em T^2 com a temperatura o que indica, como esperávamos, a presença de magnons bidimensionais neste sistema. Realizamos também estudos preliminares de uma hulsita sintética de ferro que estão descritos no Apêndice A.

Abstract

This work reports the study of four ludwigite-type oxyborates: $Co_3O_2BO_3$, $Co_2FeO_2BO_3$, $Ni_2FeO_2BO_3$ e $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ and a fifth of the hulsite-type: $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$. We have carried-out the synthesis of these materials as well as temperature dependent measurements of X-ray diffraction in single crystals, ac magnetic susceptibility, dc magnetization and specific heat. The main results are reported below.

1 - Homometallic ludwigite $Co_3O_2BO_3$: the main goal of this study was to compare the properties of this ludwigite with those of the only other known homometallic ludwigite: $Fe_3O_2BO_3$. We have found that the cobalt ludwigite presents only one magnetic transition temperature and no structural transition unlike $Fe_3O_2BO_3$.

2 - Ludwigites $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$: in both of them the ions Fe^{3+} order around 110 K as in the iron homometallic ludwigite. The ludwigite $Ni_2FeO_2BO_3$ shows antiferromagnetism below 42 K. In the ludwigite $Co_2FeO_2BO_3$ there is spin freezing at 70 K with reentrant ferrimagnetism under applied field and antiferromagnetism along the c axis.

3 - Ludwigite $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$: this ludwigite was synthesized for the first time during this work. It shows spin freezing at 27 K with ferrimagnetism under applied field and an easy magnetization direction orthogonal to the c axis.

4 - Hulsite $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$: this hulsite [17] was also synthesized for the first time during this work. This material exhibits magnetic ordering below 43 K and a magnetization curve similar to that of the cobalt homometallic ludwigite. At low temperatures the specific heat displays a T^2 dependence with temperature which indicates, as expected, the presence of two-dimensional magnons in this system. Preliminary studies with synthetic iron hulsite have been carried out and are reported in the Appendix A.

Lista de Figuras

2.1	Análise calorimétrica (DSC) do $Co_3O_2BO_3$	p. 6
2.2	Estrutura esquemática das ludwigitas.	p. 9
2.3	Famílias de três pernas nas ludwigitas.	p. 9
2.4	Inverso da magnetização versus temperatura do $Co_3O_2BO_3$	p. 13
2.5	Susceptibilidade ac versus temperatura do $Co_3O_2BO_3$	p. 14
2.6	Magnetização dc versus temperatura do $Co_3O_2BO_3$	p. 16
2.7	Magnetização versus campo do $Co_3O_2BO_3$	p. 16
2.8	Calor específico em função da temperatura para as ludwigitas $Co_3O_2BO_3$ e $Fe_3O_2BO_3$	p. 18
2.9	Entropia do $Co_3O_2BO_3$ em função da temperatura.	p. 19
2.10	Ajuste do calor específico do $Co_3O_2BO_3$ a baixas temperaturas.	p. 20
2.11	Calor específico em função da temperatura para $Co_3O_2BO_3$ em diferentes campos magnéticos aplicados.	p. 22
3.1	Inverso da magnetização versus temperatura para $Ni_2FeO_2BO_3$ e $Co_2FeO_2BO_3$	p. 31
3.2	Susceptibilidade ac versus temperatura para $Ni_2FeO_2BO_3$ e $Co_2FeO_2BO_3$	p. 33
3.3	Ajuste da lei de Arrhenius para $Co_2FeO_2BO_3$	p. 34

3.4	Magnetização dc versus temperatura do $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e do $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	p. 35
3.5	Curvas de magnetização de vários cristais de $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ versus campo a diferentes temperaturas.	p. 36
3.6	Campo coercitivo versus temperatura do $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	p. 36
3.7	Magnetização do $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ versus temperatura com campo paralelo ao eixo c de um cristal.	p. 37
3.8	Magnetização do $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ versus campo paralelo ao eixo c de um cristal.	p. 37
3.9	Curvas de calor específico para $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	p. 39
3.10	Ajuste linear do gráfico $C/T \times T^2$ para Co-Fe e Ni-Fe a baixas temperaturas.	p. 40
3.11	Esquema de uma possível configuração da magnetização no $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	p. 42
4.1	Magnetização versus temperatura para agulhas cristalinas de $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	p. 48
4.2	Susceptibilidade ac versus temperatura do $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	p. 49
4.3	Ajuste da lei de Vogel-Fulcher para $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	p. 50
4.4	Magnetização do Co-Ti em função do campo.	p. 50
4.5	Calor específico do Co-Ti versus temperatura.	p. 53
4.6	Ajuste da curva $C/T = \gamma + \beta T^2$ a baixas temperaturas para Co-Ti.	p. 53
5.1	Estrutura esquemática tridimensional da hulsita.	p. 59
5.2	Os sítios metálicos no plano ab da hulsita Co-Sb.	p. 61

5.3	Inverso da magnetização versus temperatura para hulsita Co-Sb. Os parâmetros do ajuste linear são mostrados.	p. 62
5.4	Magnetização versus temperatura da hulsita Co-Sb.	p. 63
5.5	Susceptibilidade ac versus temperatura da hulsita Co-Sb. . .	p. 64
5.6	Magnetização da hulsita Co-Sb em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas.	p. 64
5.7	Curva de calor específico versus temperatura para a hulsita Co-Sb.	p. 66
5.8	Ajuste pela função $C = a \exp(-b/T)T^2$ a baixas temperaturas.	p. 67
A.1	Magnetização dc versus temperatura para hulsita de ferro. . .	p. 75
A.2	Magnetização ac versus temperatura para hulsita de ferro. . .	p. 76
A.3	Magnetização em função do campo da hulsita de ferro em pó fino para 5 K, 50 K e 60 K.	p. 77

Lista de Tabelas

2.1	Dados cristalinos e refinamento estrutural da ludwigita $Co_3O_2BO_3$	p. 8
2.2	Coordenadas fracionárias, SOF e $U(eq)$ para $Co_3O_2BO_3$.	p. 10
2.3	Comprimentos das ligações do $Co_3O_2BO_3$.	p. 11
2.4	Números de oxidação para os íons de cobalto do $Co_3O_2BO_3$.	p. 12
2.5	Parâmetros magnéticos para as ludwigitas $Co_3O_2BO_3$ e $Fe_3O_2BO_3$.	p. 17
2.6	Parâmetros obtidos através do ajuste linear de $C/T \times T^2$ do $Co_3O_2BO_3$.	p. 21
3.1	Dados cristalinos e refinamento estrutural do $Co_2FeO_2BO_3$.	p. 27
3.2	Dados cristalinos e refinamento estrutural do $Ni_2FeO_2BO_3$.	p. 28
3.3	Comprimentos de ligação selecionados em Å para $Co_2FeO_2BO_3$.	p. 29
3.4	Comprimentos de ligação selecionados em Å para $Ni_2FeO_2BO_3$.	p. 29
3.5	Coordenadas fracionárias, SOF e $U(eq)$ para $Co_2FeO_2BO_3$.	p. 30
3.6	Coordenadas fracionárias, SOF e $U(eq)$ para $Ni_2FeO_2BO_3$.	p. 30
3.7	Parâmetros magnéticos para as ludwigitas $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$.	p. 32
3.8	Parâmetros do ajuste do gráfico $C/T \times T^2$.	p. 40
4.1	Dados cristalinos e refinamento estrutural do $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$.	p. 44

4.2	Coordenadas fracionárias, SOF, U(eq) do $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. . .	p. 45
4.3	Maiores ângulos entre as ligações M-O-M no Co-Ti.	p. 46
4.4	Comprimentos selecionados das ligações em Å para $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. p.	47
4.5	Parâmetros magnéticos da ludwigita Co-Ti.	p. 51
4.6	Parâmetros γ e β obtidos do ajuste linear $C/T = \gamma + \beta T^2$ para Co-Ti.	p. 52
5.1	Dados cristalinos e refinamento estrutural da hulsita de cobalto- antimônio	p. 58
5.2	Coordenadas fracionárias, SOF, U(eq) da hulsita Co-Sb. . . .	p. 60
5.3	Comprimentos selecionados das ligações M – O e B – O para hulsita Co-Sb.	p. 60
5.4	Os maiores ângulos entre as ligações M-O-M e O – B – O na hulsita Co-Sb.	p. 61
5.5	Parâmetros magnéticos da hulsita Co-Sb.	p. 65
6.1	Valores dos principais parâmetros magnéticos, do coeficiente γ e da temperatura de Debye θ_D , obtidos para os compostos estudados.	p. 72

Sumário

1	Introdução	p. 1
2	Ludwigita Homometálica de Cobalto $Co_3O_2BO_3$	p. 5
2.1	Síntese	p. 5
2.2	Estrutura Cristalina	p. 6
2.3	Medidas Magnéticas	p. 12
2.4	Medidas de calor específico	p. 17
2.5	Discussão	p. 22
3	Ludwigitas Heterometálicas de ferro trivalente $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$	p. 25
3.1	Síntese	p. 25
3.2	Estrutura Cristalina	p. 26
3.3	Medidas Magnéticas	p. 31
3.4	Medidas de calor específico	p. 38
3.5	Discussão	p. 41
4	Ludwigita Heterometálica $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$	p. 43
4.1	Síntese	p. 43

4.2	Estrutura Cristalina	p. 43
4.3	Medidas Magnéticas	p. 47
4.4	Medidas de calor específico	p. 52
4.5	Discussão	p. 54
5	Hulsita $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$	p. 56
5.1	Síntese	p. 56
5.2	Estrutura Cristalina	p. 57
5.3	Medidas Magnéticas	p. 62
5.4	Medidas de calor específico	p. 65
5.5	Discussão	p. 69
6	Conclusões	p. 70
	Apêndice A – Hulsita de Ferro	p. 74
	Apêndice B – Significado dos Parâmetros da Tabela de Cristalografia	p. 78
	Apêndice C – Trabalhos publicados durante a preparação desta dissertação	p. 82
	Referências Bibliográficas	p. 83

1 Introdução

Este trabalho apresenta os resultados dos estudos de difração de raios-X, magnetismo e calor específico de cinco oxiboratos de cobalto, quatro do tipo ludwigita e um do tipo hulsita. Os oxiboratos anidros mais frequentes na natureza cristalizam-se como warwikitas ou ludwigitas [1]. Aqueles com estrutura do tipo hulsita, ao contrário, são bem mais raros. Assim existem muitos estudos teóricos e experimentais de diferentes oxiboratos naturais ou sintéticos cristalizados nas duas primeiras estruturas mas, segundo nosso conhecimento, o presente trabalho mostra o único estudo de propriedades magnéticas de alguma hulsita.

Os oxiboratos, em geral, contêm os íons metálicos localizados no interior de octaedros de oxigênios e os íons de boro no centro de triângulos de oxigênios. As estruturas cristalinas em que o boro tem coordenação triangular são constituídas de sub-estruturas do tipo fitas, escadas ou planos. Por esta razão estes materiais apresentam forte anisotropia nas interações de troca, caso contenham metais de transição $3d$. Neste caso, os oxiboratos são bons exemplos de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados de baixa dimensionalidade, apresentando uma gama extensa de propriedades magnéticas.

As ludwigitas apresentam caráter fortemente unidimensional porque suas estruturas são formadas por duas famílias de escadas de três pernas enquanto a estrutura das hulsitas é formada por duas famílias de planos paralelos alter-

nados que nos fazem esperar interações magnéticas bidimensionais. O objetivo do estudo das ludwigitas de cobalto foi conhecer suas propriedades estruturais e magnéticas e compará-las com as da ludwigita homometálica de ferro cujas propriedades físicas são extremamente singulares. Ao estudar as hulsitas esperávamos encontrar propriedades físicas que refletissem o caráter bidimensional de suas estruturas.

A composição química das ludwigitas é em geral $M_2M'O_2BO_3$, onde M e M' representam respectivamente os íons metálicos divalentes e trivalentes. Em uma ludwigita heterometálica M e M' são metais distintos enquanto nas homometálicas M e M' representam o mesmo elemento químico. Se a ludwigita contiver diferentes metais a soma de todos os íons metálicos na fórmula química deve ser sempre 3.

As propriedades mais relevantes da ludwigita homometálica de ferro, uma das duas únicas ludwigitas homometálicas conhecidas, são: coexistência de paramagnetismo dos íons Fe^{2+} com ordem magnética dos íons Fe^{3+} entre 70 K e 112 K [2, 3] e mudança estrutural de uma das famílias de escadas abaixo de 283 K [4, 5]. Esta mudança estrutural consiste no deslocamento em zigue-zague dos íons metálicos que formam a perna central da referida família de escadas. A amplitude do deslocamento cresce ao longo de uma faixa larga de temperaturas. Várias teorias surgiram na tentativa de explicar este fenômeno[6, 7, 8].

As hulsitas naturais conhecidas têm como elemento químico majoritário o ferro. Os elementos químicos minoritários são sempre magnésio e estanho que distinguem diferentes composições [9, 10]. Segundo nosso conhecimento existem duas hulsitas sintéticas além daquelas estudadas no presente trabalho: $Ni_{5.33}Sb_{0.67}(O_2BO_3)_2$ obtida por Bluhm et al.[11] e a de ferro estanho sintetizada por Diman e Nekrasov [12].

Em nosso trabalho realizamos medidas de difração de raios-X em monocris-

tais, susceptibilidade magnética a.c., magnetização d.c. e calor específico, em função da temperatura, nas quatro ludwigitas e na hulsita além da síntese de todos estes materiais. Abaixo mencionamos os resultados principais obtidos.

1 - Ludwigita homometálica $Co_3O_2BO_3$

O principal objetivo deste estudo [13] era comparar as propriedades desta ludwigita com as da única outra ludwigita homometálica conhecida: $Fe_3O_2BO_3$. Verificamos surpreendentemente que a ludwigita de cobalto apresenta um comportamento canônico com uma única temperatura de transição para uma fase ferrimagnética e ausência de transição estrutural.

2 - Ludwigitas $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$

Nestas duas ludwigitas heterometálicas [14] os íons de ferro aparecem apenas como Fe^{3+} . Em ambas estes íons se ordenam em torno de 110 K como na ludwigita homometálica de ferro. A ludwigita $Co_2FeO_2BO_3$ apresenta congelamento de spins a 70 K que, sob campo aplicado, apresenta ferrimagnetismo reentrante com uma direção de fácil magnetização perpendicular ao eixo c . O ordenamento reentrante também ocorre na ludwigita homometálica de ferro em torno de 55 K [2] porém com valor menor da magnetização.

Recentemente Kazak et al. [15] estimaram as interações magnéticas inter-ômicas nas duas ludwigitas de cobalto mencionadas a partir de nossos resultados de difração de raios-X [13, 14].

3 - Ludwigita $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$

Esta ludwigita [16] foi sintetizada pela primeira vez durante este trabalho. Tínhamos interesse em conhecer o comportamento magnético deste oxiborato e compará-lo com o das outras ludwigitas de cobalto. Neste material encontramos congelamento dos spins abaixo de 27 K. Além disso este composto apresenta saltos nas curvas de magnetização do pó abaixo de 2 K e histe-

rese de largura nula para campo aplicado perpendicular ao eixo c . Outra característica importante desta ludwigita é o alto valor de seu calor específico, significativamente maior que o das outras ludwigitas de cobalto estudadas.

4 - Hulsita $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$

Também esta hulsita [17] foi por nós sintetizada pela primeira vez. Este material apresenta ordenamento magnético abaixo de 43 K e curva de magnetização semelhante àquela da ludwigita homometálica de cobalto. Seu calor específico é comparável em intensidade ao da ludwigita $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. A baixas temperaturas o calor específico apresenta uma dependência em T^2 com a temperatura o que indica, como esperávamos, a presença de magnons anti-ferromagnéticos bidimensionais neste sistema.

No Apêndice A mostramos os resultados que conseguimos na tentativa de sintetizar monocristais de uma hulsita de ferro contendo estanho e magnésio. De fato conseguimos obter um pó fino que, analisado pelo método da difração de raios-X, mostrou conter majoritariamente hulsita e SnO_2 . Os resultados preliminares de magnetização em função da temperatura realizados no Instituto de Física da UFF aparecem neste apêndice. No Apêndice B mostramos o significado de alguns parâmetros que aparecem nas tabelas de cristalografia. No Apêndice C estão os trabalhos publicados durante o trabalho de preparação desta dissertação.

Os processos de síntese para os compostos $Co_3O_2BO_3$, $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$, $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ e $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$, realizados no Instituto de Física da UFF, estão descritos nos Capítulos 2 a 5. Nestes capítulos também aparecem os resultados das medidas de difração de raios-X em monocristal, realizadas no Instituto de Física da USP de São Carlos e no Instituto de Física da UFMG, e das medidas de magnetometria e de calor específico, realizadas no Instituto de Física da UFRJ e nas Universidades de Tokyo e Kyoto no Japão. No Capítulo 6 apresentaremos as conclusões do nosso trabalho.

2 Ludwigita Homometálica de Cobalto

$Co_3O_2BO_3$

Esta ludwigita foi sintetizada pela primeira vez por Norrestam et al. [18]. Refizemos sua síntese seguindo uma rota ligeiramente diferente da utilizada por estes autores e realizamos, pela primeira vez, medidas de difração de raios-X em monocristais em função da temperatura, magnetismo e calor específico.

2.1 Síntese

Os cristais de $Co_3O_2BO_3$ foram sintetizados em dois passos como sugerido por Rowsell et al.[19]. Primeiramente uma mistura molar 3:1 de $CoCO_3 \cdot x(H_2O)$ e H_3BO_3 , calculada como se o carbonato de cobalto não contivesse nenhuma água, foi aquecida a 1100 °C no ar por 24 horas e esfriada em 36 horas até 600 °C. Em um segundo passo o produto da primeira reação foi misturado ao bórax, $Na_2B_4O_7$, aquecido novamente a 1100 °C por 12 horas e lentamente esfriado. O bórax age como fundente e facilita o crescimento dos cristais. O produto obtido foi lavado em água fervente por algumas horas com a finalidade de retirar o excesso do bórax. O pó preto resultante apresentava cristais prismáticos e octaédricos vistos ao microscópio. Uma posterior análise por difração de raios-X em policristal revelou que estes cristais prismáticos e octaédricos eram respectivamente $Co_3O_2BO_3$ e Co_3O_4 . Os cristais de $Co_3O_2BO_3$

foram manualmente separados com auxílio de um microscópio. Eles mediam cerca de 0.8 mm de comprimento.

A análise calorimétrica da ludwigita entre temperatura ambiente e 1200 °C, sob fluxo de argônio e taxa de aquecimento de 10 °C/min, foi realizada utilizando um calorímetro diferencial de varredura NETZSCH, modelo PEGASUS 404. Observamos ao fim do processo que a amostra não sofreu perda de massa e que seu ponto de fusão é aproximadamente 1100 °C. Esta medida mostrou que este composto é bastante robusto em relação à decomposição térmica. Veja Figura 2.1.

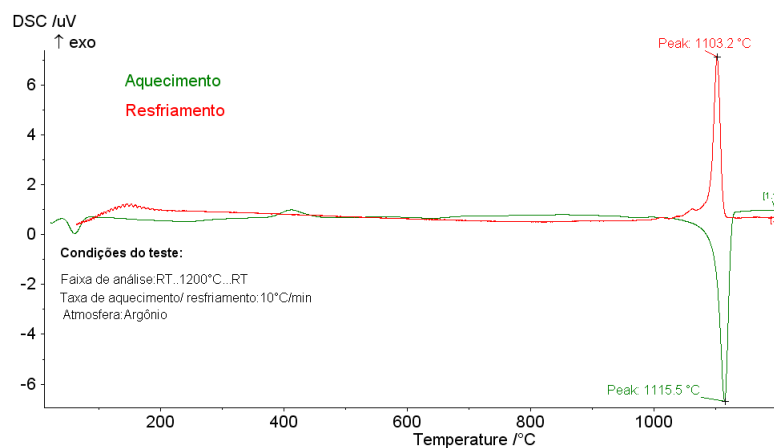


Figura 2.1: Diferença entre as tensões elétricas fornecidas pelos termopares que medem as temperaturas respectivas do cadinho de referência e daquele que contém a amostra. O pico endotérmico representa a fusão e o pico exotérmico a solidificação da amostra.

2.2 Estrutura Cristalina

Medidas de difração de raios-X em um monocristal de $Co_3O_2BO_3$ com dimensões $0.420 \times 0.183 \times 0.161 \text{ mm}^3$ foram realizadas no Instituto de Física da USP em São Carlos. Foi utilizado um difratômetro Kappa Enraf-Nonius

equipado com detector CCD utilizando radiação K- α do Mo monocromatizada por grafite ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Para as medidas de baixa temperatura o refrigerador Oxford Cryosystem foi usado. O refinamento da cela foi feito usando os softwares Collect[20] e Scalepack[21]. Os dados foram coletados até 62.0 graus em 2θ . Redução dos dados foi realizada usando os softwares Denzo-SMN e Scalepack [21]. Correção de absorção gaussiana[22] foi usada. A estrutura foi resolvida usando o software SHELXS-97[23] e refinada usando o software SHELXL-97[24]. Todos os átomos foram claramente resolvidos e a matriz completa do refinamento de mínimos quadrados em F^2 com parâmetros térmicos foi realizado usando SHELXL-97, onde F representa o fator de estrutura. A boa qualidade da cristalização foi verificada pelo padrão de difração através de picos mais relevantes não duplicados e resolução em ângulos altos. Dados cristalinos, parâmetros da coleta e refinamento estrutural são resumidos na Tabela 2.1. Tabelas foram geradas pelo software WinGX[25]. Os parâmetros de cela foram determinados à temperatura ambiente (RT) e a 105 K . Este procedimento não revelou qualquer evidência de transição de fase estrutural. Devemos notar que os parâmetros de rede variam muito pouco entre RT e 105 K mostrando que este composto possui dilatação térmica muito pequena. A partir daqui consideraremos apenas os dados de temperatura ambiente.

A Figura 2.2 mostra a estrutura esquemática da ludwigita projetada ao longo do eixo c indicando os octaedros de oxigênio centrados nos íons metálicos. A estrutura completa, com exceção dos íons de boro, pode ser obtida a partir de duas sub-estruturas do tipo escada de três pernas formadas respectivamente pelos sítios 4-2-4 e 3-1-3. Estas escadas são mostradas em detalhe na Figura 2.3. Devemos observar que na cela unitária a multiplicidade dos sítios 1 e 2 é 2 e dos sítios 3 e 4 é 4. A Tabela 2.2 mostra as coordenadas fracionárias e o fator de ocupação dos sítios (SOF). Alguns parâmetros geométricos selecionados são mostrados na Tabela 2.3. A média dos comprimentos das ligações B-O e o ângulo médio entre as ligações O-B-O estão em acordo com a geometria

Tabela 2.1: Dados cristalinos e refinamento estrutural da ludwigita $Co_3O_2BO_3$

Fórmula empírica	$Co_3O_2BO_3$	
Peso molecular	267.60 g/mol	
Comprimento de Onda	0.717073 Å	
Tamanho do Cristal	0.420 × 0.183 × 0.161 mm ³	
Temperatura	293(2) K	105.0(1) K
Sistema cristalino	ortorrômbico	ortorrômbico
Grupo espacial	Pbam (n° 55)	Pbam (n° 55)
Dimensões da cela unitária $a=$	9.3041(3) Å	9.3014(3) Å
$b=$	11.9414(4) Å	11.9317(4) Å
$c=$	2.9627(1) Å	2.95870(1) Å
Volume	329.168(19) Å ³	328.361(19) Å ³
Z	4	4
Densidade (calculada)	5.400 Mg/m ³	5.413 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	14.824/mm	14.861/mm
F(000)	252	252
Faixa de θ (graus)	3.41 a 31.00	3.41 a 31.00
Faixa dos índices $h=$	-13, 13	-13, 13
$k=$	-17, 17	-17, 17
$l=$	-4, 3	-4, 3
Reflexões coletadas	2681	2780
Reflexões independentes	615	611
R(int)	0.0441	0.0592
Completeza para θ_{max}	99.5%	99.0%
Correção de absorção	gaussiana	gaussiana
Transmissão max./min.	0.139 / 0.045	0.142 / 0.048
Método de refinamento: Matriz completa dos mínimos quadrados em F^2		
Número de dados/restrições/parâmetros	615 / 0 / 58	611 / 0 / 54
S (Goodness-of-fit) em F^2	1.210	1.231
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0294	R1=0.0361
	wR2=0.0685	wR2=0.0851
Índices R (todos os dados)	R1=0.0298	R1=0.0366
	wR2=0.0689	wR2=0.0857
Coefficiente de Extinção	0.36(1)	0.437(2)
Pico de densidade eletrônica residual	1.277 e.Å ⁻³	1.416 e.Å ⁻³
Buraco de densidade eletrônica residual	- 1.787 e.Å ⁻³	- 2.951 e.Å ⁻³

¹Veja Apêndice B.

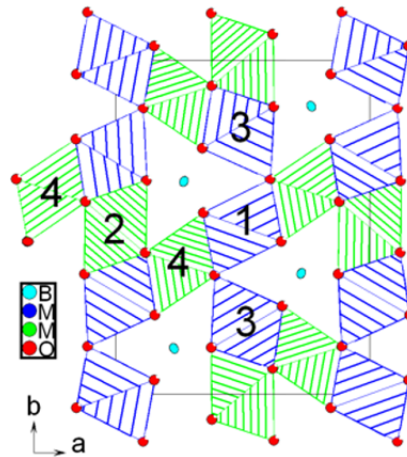


Figura 2.2: Estrutura esquemática da ludwigita projetada ao longo do eixo c . Os octaedros de oxigênio centrados nos íons metálicos são mostrados. Os números indicam os sítios metálicos e as setas indicam os eixos a e b da cela. As sub-estruturas formadas pelos octaedros em volta dos sítios 4-2-4 e 3-1-3 são mostradas em mais detalhes na Fig. 2.3. Os íons de boro, representados por esferas azuis, tem coordenação trigonal. A figura foi gerada pelo software Diamond 2.1e [26].

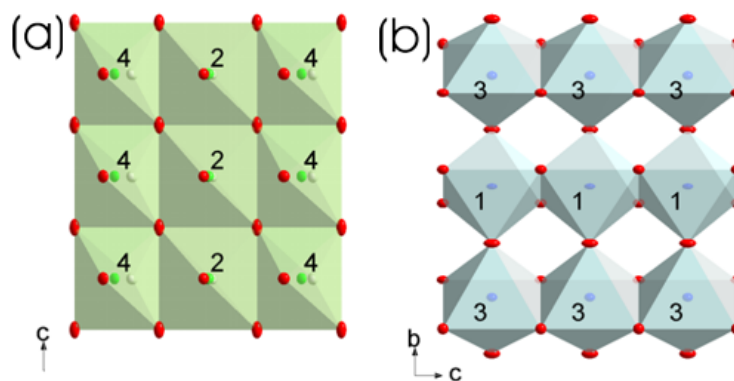


Figura 2.3: (a) Sub-estrutura formada pelos sítios metálicos 4-2-4 na qual os octaedros de oxigênio têm uma aresta em comum. Todos os íons de oxigênio estão fora do plano da figura com a exceção de quatro deles em volta do sítio 2. (b) Sub-estrutura formada pelos sítios metálicos 3-1-3 na qual os octaedros de oxigênio em volta dos sítios 1 e 3 têm um vértice em comum. Note que estes vértices não estão na mesma reta paralela ao eixo b . Ambas as sub-estruturas são chamadas de escada de três pernas. A figura foi gerada pelo software Diamond 2.1e [26].

Tabela 2.2: Coordenadas fracionárias, fatores de ocupação do sítio (SOF) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($10^{-3} \times \text{Å}^2$) para $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado. Os valores SOF devem ser multiplicados pelo fator 8 para obter o número de íons do respectivo sítio na cela unitária [27].

sítio	x/a	y/b	z/c	SOF	$U(\text{eq})$
Co(1)	0	0	1/2	1/4	6(1)
Co(2)	1/2	0	0	1/4	5(1)
Co(3)	-0.0045(7)	0.2764(1)	1/2	1/2	5(1)
Co(4)	0.2418(1)	0.1123(1)	0	1/2	4(2)
O(1)	0.3739(2)	0.0801(2)	1/2	1/2	6(1)
O(2)	0.1591(1)	-0.0399(6)	0	1/2	6(1)
O(3)	0.1149(2)	0.1421(2)	1/2	1/2	6(1)
O(4)	0.3369(2)	0.2610(2)	0	1/2	6(1)
O(5)	0.1169(2)	0.3599(2)	0	1/2	7(1)
B	0.2632(4)	0.3619(3)	0	1/2	6(1)

trigonal planar. É importante notar que os octaedros de oxigênios em torno dos sítios metálicos 1, 2 e 3 estão distorcidos. Os comprimentos das ligações Co-O variam de 2.006(2) Å à 2.148(1) Å para o sítio 1, de 1.996(2) Å à 2.118(1) Å para o sítio 2 e de 1.951(2) Å à 2.138(1) Å para o sítio 3. Estes comprimentos parecem ser mais regulares em torno do sítio 4. O comprimento da ligação entre os íons Co localizados nos sítios 4 e 2 é igual a 2.7510(4) Å. Vale destacar que o comprimento correspondente obtido por Mir et al.[4] e posteriormente por [5] é de 2.786(1) Å para o $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Apesar destes sítios estarem mais próximos na ludwigita de cobalto esta não apresenta dimerização na escada 4-2-4 como a ludwigita de ferro.

Das distâncias Co-O fornecidas na Tabela 2.3, podemos encontrar os números de oxidação para os íons Co em cada sítio da rede. Utilizamos a fórmula empírica dada por Wood e Palenik[28] para o número de oxidação Z_j do íon

Tabela 2.3: Comprimentos de ligação selecionados em Å. Códigos de simetria: (i) $x, y, -1+z$; (ii) $1-x, -y, -1+z$; (iii) $-0.5+x, 0.5-y, 1-z$; (iv) $1-x, -y, z$; (v) $-x, -y, z$; (vi) $-x, -y, 1+z$; (vii) $0.5-x, 0.5+y, -z$; (viii) $x, y, 1+z$; (ix) $-0.5+x, 0.5-y, -z$; (x) $0.5+x, 0.5-y, -z$; (xi) $-x, 1-y, -1+z$; (xii) $-1+x, y, z$.

Co1 - O2	2.148(1)	B - O5	1.361(4)
Co1 - O3	2.006(2)	B - O ^{vii}	1.377(4)
Co2 - O1	2.118(1)	Co2 - Co3	3.0539(4)
Co2 - O5 ^{vi}	1.996(2)	Co2 - Co4	2.7510(4)
Co3 - O1 ⁱⁱⁱ	2.054(2)	Co3 - Co4	3.0868(5)
Co3 - O3	1.951(2)	Co1 - Co1 ^{viii}	2.9627(1)
Co3 - O5	2.113(1)	Co1 - Co3 ^v	3.3008(5)
Co3 - O4 ⁱⁱⁱ	2.138(1)	Co2 - Co2 ⁱ	2.9627(1)
Co4 - O1	1.963(1)	Co3 - Co3 ⁱ	2.9627(1)
Co4 - O2	1.974(2)	Co3 - Co2 ^{viii}	3.0539(4)
Co4 - O3 ⁱ	1.928(1)	Co4 - Co1 ^{xiii}	3.0092(3)
Co4 - O4	1.983(2)	Co4 - Co3 ⁱ	3.0868(5)
B - O4	1.387(4)	Co4 - Co4 ⁱ	2.9627(1)

Co no sítio j ,

$$Z_j = \sum_{i=1}^6 s_{ij} \quad (2.1)$$

onde $s_{ij} = \exp[(R_0 - r_{ij})/b]$, sendo r_{ij} as distâncias Co-O dos vértices de um octaedro para o sítio metálico j em seu interior. R_0 e b são parâmetros dados na Ref. [28] para compostos inorgânicos de cobalto. Os resultados para os números de oxidação Z_j são dados na Tabela 2.4. Eles mostram que podemos atribuir nominalmente valência 2+ para os íons Co nos sítios 1, 2 e 3 e valência 3+ para os íons Co no sítio 4.

Tabela 2.4: Números de oxidação para os íons de cobalto em $Co_3O_2BO_3$ obtidos através da equação 2.1 e das distâncias que aparecem na Tabela 2.3.

Sítio	Número de oxidação (Z_j)
Co1	1.913
Co2	2.056
Co3	1.977
Co4	2.725

2.3 Medidas Magnéticas

Medidas magnéticas da ludwigita homometálica de cobalto foram realizadas utilizando um PPMS comercial (Quantum Design Platform) no Instituto de Física da UFRJ. Todas as medidas magnéticas foram realizadas nos cristais que obtivemos de até 0.8 mm de comprimento aleatoriamente orientados. Os resultados aparecem nas Figuras 2.4 a 2.7 de onde extraímos os parâmetros magnéticos apresentados na Tabela 2.5.

A Figura 2.4 mostra o inverso da magnetização ($M = \chi_{dc}H$) medida em função da temperatura sob um campo aplicado de 1 T. A susceptibilidade acima de 125 K obedece à Lei de Curie-Weiss, dada pela expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.2)$$

onde C é a constante de Curie e θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss. θ_{CW} é o ponto em que a reta $1/\chi$ vs T corta o eixo das temperaturas. Se este ponto está à esquerda de $T = 0$ as interações entre spins vizinhos são predominantemente antiferromagnéticas, caso contrário estas são predominantemente ferromagnéticas. Assim a curva experimental de M^{-1} vs T (veja Figura 2.4), na região de altas temperaturas, pode ser ajustada por uma reta cujos parâmetros nos dão os valores experimentais de $1/(CH)$ e $\theta_{CW}/(CH)$. Deste ajuste determinamos

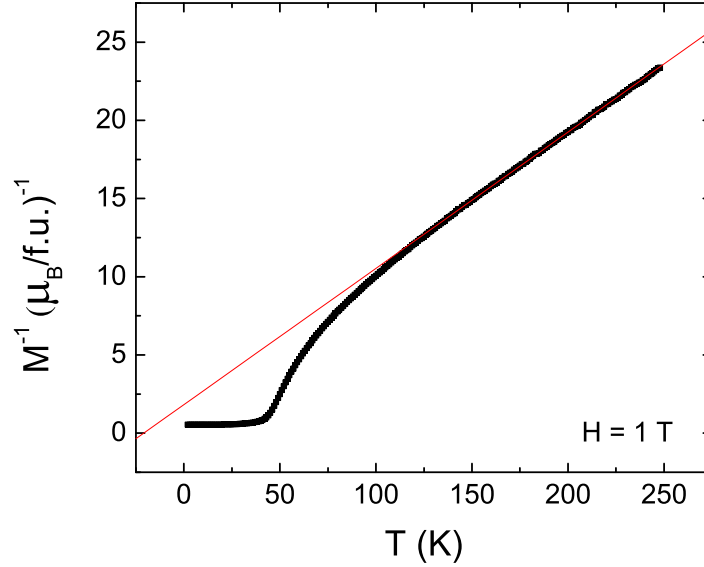


Figura 2.4: Inverso da magnetização do $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em um campo magnético de 1 T . A temperatura de Curie-Weiss paramagnética é $\theta_{CW} = -21 \text{ K}$ e a constante de Curie $C = 23.96 \times 10^{-3} \text{ emuK/gOe}$.

o valor da constante de Curie, $C = 23.96 \times 10^{-3} \text{ emuK/gOe}$, e a temperatura de Curie-Weiss, $\theta_{CW} = -21 \text{ K}$, indicando a predominância de interações antiferromagnéticas no sistema. A constante de Curie se relaciona ao número efetivo de magnetons de Bohr p_{eff} pela equação [29]

$$C = \frac{N(p_{eff}\mu_B)^2}{3k_B} \quad (2.3)$$

onde N é o número de átomos magnéticos por grama, μ_B é o magneton de Bohr e k_B é a constante de Boltzmann. Esta expressão nos dá $p_{eff} = 7.2$ para uma fórmula unitária. p_{eff} se relaciona com o momento angular total, $J = L + S$, através da equação:

$$p_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (2.4)$$

Como temos 2 íons de cobalto divalentes e um trivalente por fórmula unitária, o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária devido exclusi-

vamente aos spins é dado pela equação:

$$p_S = 2 \times \sqrt{2 \times 3/2 \times (3/2 + 1) + 1 \times 2 \times (2 + 1)} = 7.4 \quad (2.5)$$

supondo $g = 2$ e $J = S$ na equação 2.4. Comparando p_{eff} com p_S verificamos que o momento angular orbital está *quenched*. Veja Tabela 2.5.

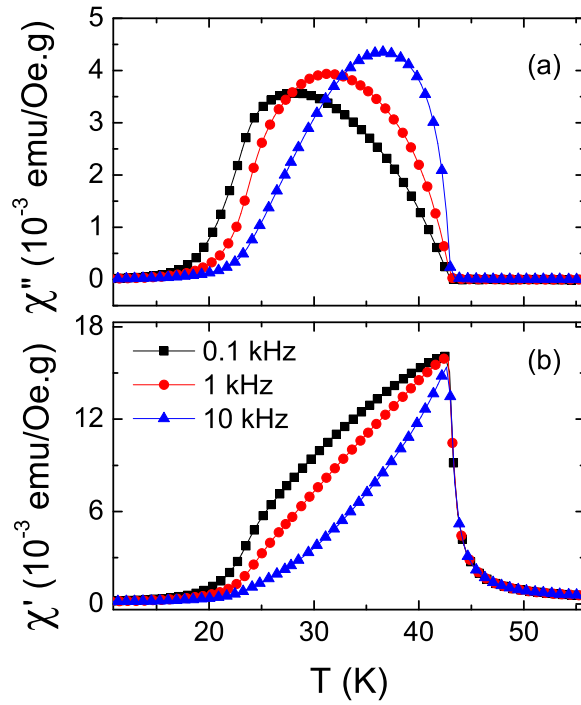


Figura 2.5: Partes real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade ac do $Co_3O_2BO_3$ para diferentes frequências. Ambas sob um campo aplicado de 10 Oe.

Na Figura 2.5 estão as curvas de susceptibilidade ac em função da temperatura para diferentes frequências. A parte real de χ_{ac} mostra um pico bem definido em $T_N = 43 K$ que identificamos como sendo a temperatura de Néel do material. Não existe dependência de T_N com a frequência, o que indica que neste material existe uma transição magnética bem definida como confirmada por um pico intenso na curva de calor específico (ver secção 2.4). A parte ima-

ginária de χ_{ac} mostra dependência com a frequência como esperado no caso da existência de paredes de domínios na fase ordenada.

As medidas magnéticas estáticas aparecem nas Figs. 2.6 e 2.7. A curva ZFC foi obtida utilizando um esfriamento sem campo aplicado, seguido de aquecimento com campo onde os valores da magnetização são tomados. No regime FC a amostra é esfriada com o campo aplicado. A presença magnetização espontânea sob baixos campos indica que o material não é um antiferromagneto clássico. No esfriamento sem campo o sistema magnético ordenado se quebra em domínios magnéticos, como evidenciado pela queda da curva de magnetização e consistente com a observação de dissipação em χ''_{ac} abaixo de T_N . Note na Fig. 2.6 que, em campos pequenos ($H = 100 \text{ Oe}$), a transição é abrupta e bem definida, semelhante a uma transição de primeira ordem. Esta hipótese é excluída, entretanto, pela ausência de descontinuidade na curva da entropia em função da temperatura, veja Figura 2.9. Para campos moderados ($H = 0.1 \text{ T}$) a transição é ainda bem definida, tornando-se suave somente para campos da ordem de 1 T . Note que a temperatura de transição magnética T_N é independente do campo. Isto será confirmado mais adiante por medidas de calor específico. A temperatura da transição magnética observada, $T_N \approx 43 \text{ K}$, está em acordo com os resultados de Ivanova et al [30]. Porém estes autores se referem a uma segunda transição, a mais baixas temperaturas, que não foi encontrada em nossas medidas. Acreditamos que esta última seja devido a fases espúrias.

Os dados de magnetização versus campo a baixas temperaturas (2 e 10 K) para esta ludwigita aparecem na Fig. 2.7. A existência de uma magnetização remanente indica ordenamento ferrimagnético dos momentos. Devemos notar, que a magnetização para o valor máximo do campo aplicado é ao menos uma ordem de magnitude maior que o do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [2]. Isto indica que as interações ferromagnéticas são mais importantes no composto de cobalto. Entretanto a

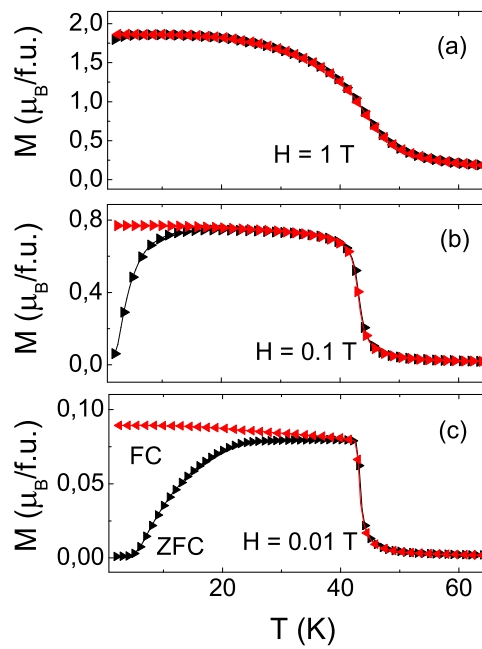


Figura 2.6: Magnetização estática do $Co_3O_2BO_3$ em cristais aleatoriamente orientados em regimes ZFC e FC para vários campos magnéticos aplicados.

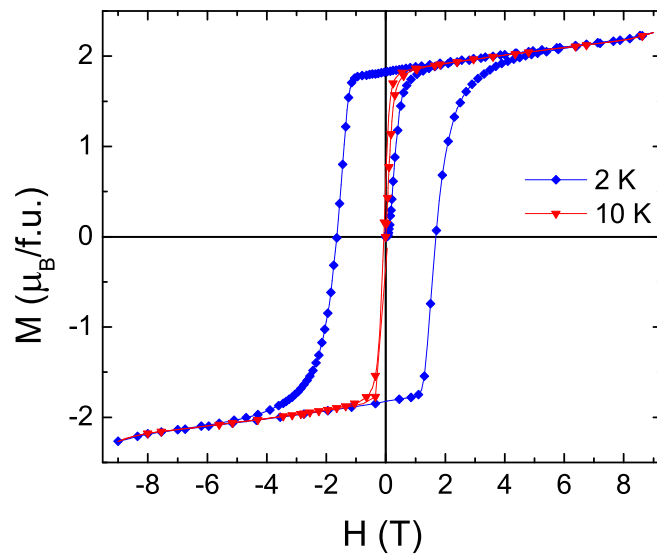


Figura 2.7: Ciclo de histerese da magnetização do $Co_3O_2BO_3$ em cristais aleatoriamente orientados a 2 K e 10 K.

Tabela 2.5: Parâmetros magnéticos para as ludwigitas $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [13] e $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [2, 4]. C é a constante de Curie em 10^{-3}emuK/gOe , θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss, T_{C1} e T_{C2} são respectivamente as temperaturas de ordenamento dos íons Fe^{3+} e do sistema inteiro, obtidas das medidas de calor específico, $T_{\chi'}$ é o valor da temperatura do pico da parte real da susceptibilidade ac, p_{eff} representa o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária no estado paramagnético (eq. 2.3), p_{ord} a mesma grandeza no estado ordenado a 2 K e p_S é o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária exclusivamente devido aos spins. Temperaturas são dadas em Kelvin.

	C	θ_{CW}	T_{C1}	T_{C2}	$T_{\chi'}$	p_{eff}	p_{ord}	p_S
$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	42.15	-485	112	70	70	9.3	$0.2(20K)^1$	9.1
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	23.96	-21	--	43	43	7.2	$2.3(2K)$	7.4

¹valor estimado.

presença de um ciclo de histerese somente ocorre a temperaturas muito baixas mostrando que as paredes dos domínios são bastante móveis, ou seja, a anisotropia magneto-cristalina é pequena. Esta é mais uma evidência de que o momento angular está quase completamente *quenched*.

2.4 Medidas de calor específico

Medidas de calor específico para a ludwigita homometálica de cobalto foram realizadas utilizando a técnica de relaxação, com e sem campo magnético aplicado. Utilizamos o mesmo equipamento PPMS citado na secção anterior. Os cristais analisados possuíam 5 *mg* de massa total e encontravam-se orientados em direções aleatórias. Os resultados aparecem nas Figuras 2.8 a 2.11.

A Figura 2.8 mostra as curvas de calor específico por nós obtidas para o $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ e aquelas do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ obtidas por Fernandes et al. [3]. Na última dois picos são claramente observados e identificados como transições magnéticas distintas. Uma, a $T_{C1} = 112\text{ K}$, é devida ao ordenamento parcial

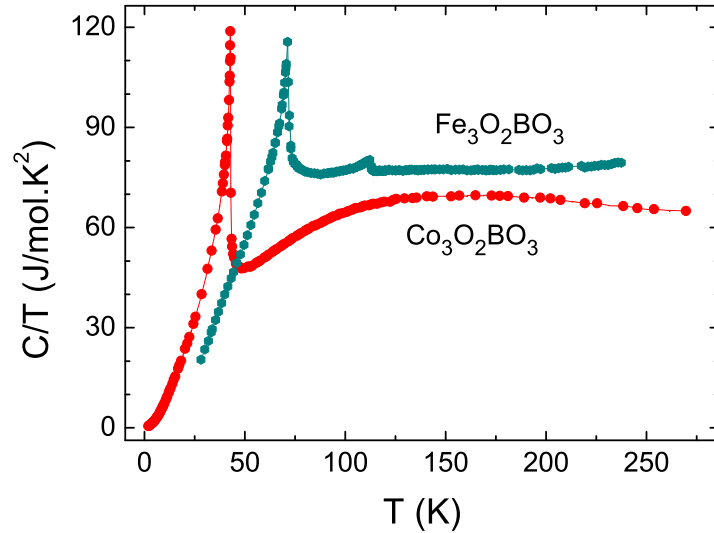


Figura 2.8: Calor específico em função da temperatura para as ludwigitas $Co_3O_2BO_3$ e $Fe_3O_2BO_3$. Na curva da ludwigita de ferro encontramos dois picos a 112 K e 70 K que correspondem a duas transições magnéticas [3]. Na de cobalto existe uma única transição a 43 K.

dos momentos do Fe^{3+} ao longo das escadas 4-2-4 como confirmado por espectroscopia Mössbauer[2, 31] e espalhamento de neutrons[5]. A outra, a $T_{C2} = 70$ K, marca o ordenamento magnético do sistema inteiro. Esta é, portanto, a temperatura de Néel, T_N , do sistema. A ludwigita homometálica de cobalto não apresenta ordenamento parcial. A temperatura do pico presente na curva de calor específico, $T = 43$ K, coincide com a temperatura das singularidades que aparecem nas diversas medidas magnéticas. Por isso foi identificado como a transição de Néel do sistema. A grande intensidade deste pico se assemelha a uma transição de primeira ordem. Entretanto a curva de entropia exclui definitivamente a existência de uma possível transição de primeira ordem neste material já que esta não exibe nenhuma descontinuidade. Veja Figura 2.9. A curva de entropia foi calculada a partir da integral da curva da fig. 2.8 através da expressão:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C(T')}{T'} dT'. \quad (2.6)$$

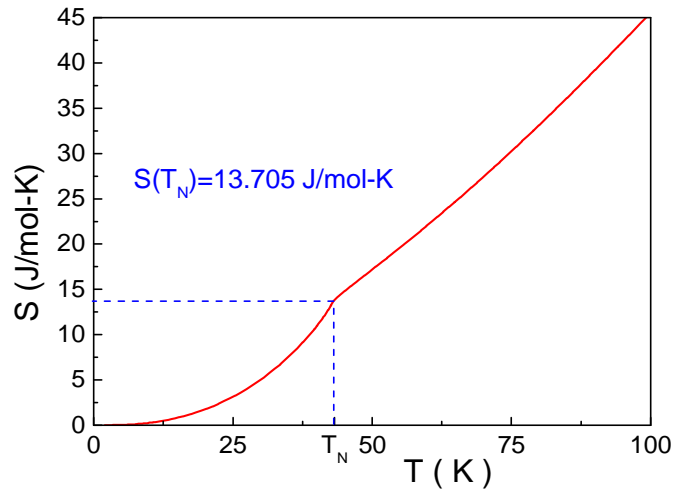


Figura 2.9: Entropia do $Co_3O_2BO_3$ em função da temperatura obtida pela equação 2.6 a partir da curva experimental que aparece na Figura 2.8.

A T_N a entropia liberada é $S(T_N) = 13.7$ J/(mol K), que é menor que a metade da entropia magnética completa a altas temperaturas $S = R\{2\ln[2(3/2) + 1] + \ln[2(2) + 1]\} = 36.43$ J/(mol K) esperada para um Co^{3+} ($S=2$) e dois Co^{2+} ($S=3/2$) por fórmula química. A entropia magnética acima da transição já existe a partir da ordem de curto alcance.

A baixas temperaturas, o calor específico exibe uma dependência com a temperatura, como visto na Figura 2.10, que é descrita pela seguinte lei de potência:

$$C/T = \gamma + \beta T^2 \quad (2.7)$$

O termo T^3 em sólidos é geralmente devido a excitações da rede. Em sólidos magnéticos como materiais antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos, ele pode surgir de ondas de spin em 3D com relação de dispersão linear. A origem da contribuição βT^3 pode ser esclarecida se compararmos o resultado dos

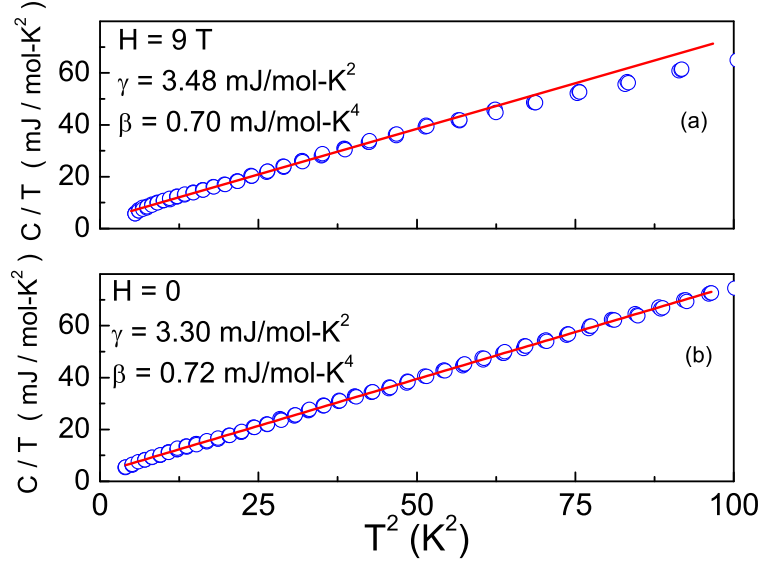


Figura 2.10: Calor específico para $Co_3O_2BO_3$ a baixas temperaturas representado como C/T versus T^2 para (a) $H = 9 T$ e (b) $H = 0$. O comportamento linear mostra a região de temperatura onde os dados são bem descritos pela expressão $C/T = \gamma + \beta T^2$. O valor de γ e β para cada campo são mostrados na figura.

ajustes do calor específico para $H = 0$ e $H = 9 T$. O último campo deveria mostrar significativo bloqueio das excitações magnéticas abaixo da temperatura $T_Q = (g\mu_B\bar{S}H)/k_B \approx 9 K$ calculada para o valor $\bar{S} = p_{ord}/3$. As Figuras 2.10(a) e 2.10(b) mostram o ajuste da equação 2.7 para um campo magnético de $9 T$ e para campo nulo. Os resultados deste ajuste aparecem na Tabela 2.6. Este ajuste produz valores para γ e β praticamente independentes do campo. A partir de $8 K$ o calor específico a $9 T$ fica ligeiramente reduzido em relação aos valores de campo nulo mostrando que existe uma pequena contribuição magnética devido as ondas de spin na curva sem campo aplicado. A partir do coeficiente β podemos extrair a temperatura de Debye efetiva θ_D supondo que o mesmo é exclusivamente devido às excitações da rede. Assim:

$$\theta_D^3 = 234R/\beta \quad (2.8)$$

onde R é a constante universal dos gases perfeitos[29]. Como resultado obtemos $\theta_D \approx 140 K$. Esta temperatura é bem menor do que a de uma estrutura rígida como aquela de um oxiborato com forte ligações boro-oxigênio. Por outro lado, é consistente com a transição estrutural observada na ludwigita homometálica de ferro [4, 31], a qual requer a ocorrência de modos elásticos suaves para poder deformar.

Tabela 2.6: Os parâmetros γ e β para o ajuste linear do gráfico de $C/T \times T^2$ das medidas de calor específico para a ludwigita $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [13]. A faixa de temperatura do ajuste pode ser vista na Figura 2.10. θ_D representa a temperatura de Debye obtida através da equação 2.8.

H(T)	γ (mJ/molK ²)	β (mJ/molK ⁴)	θ_D (K)
0	3.30	0.72	139
9	3.48	0.70	140

Uma característica surpreendente no presente experimento é a existência de uma importante contribuição de dependência linear a baixas temperaturas do calor específico com um coeficiente γ proximamente independente do campo (veja Tabela 2.6). Em materiais isolantes este termo linear pode ser atribuído à desordem ou frustração. No caso presente a excelente cristalização da amostra verificada pelo experimento de raios-X reduz esta possibilidade. Contagem eletrônica ao longo da escada de três pernas leva a um elétron extra para cada degrau da escada o qual pode ter um caráter itinerante. Uma alternativa mais realista é que o presente oxiborato tem um caráter metálico e o termo linear do calor específico surge destes elétrons intinerantes nas escadas 4-2-4. O valor de γ que nós obtemos é da ordem daquele para metais simples, como K [$\gamma_K = 2.08 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$] ou Pb [$\gamma_{Pb} = 2.98 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$][29]. Desde que Kazak et al. [15] encontraram uma resistividade muito alta neste material atribuímos o valor de γ da ordem deste metais a existência de interações de dupla troca. A resistividade alta é provavelmente devida a natureza unidimensional

da estrutura.

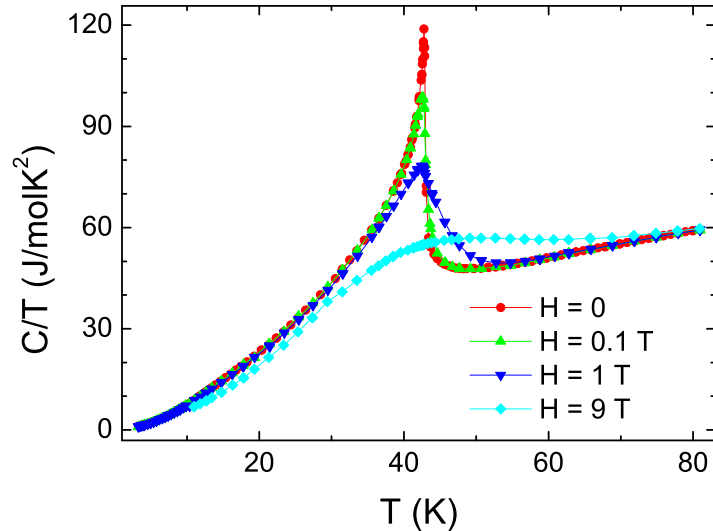


Figura 2.11: Calor específico em função da temperatura para $Co_3O_2BO_3$ em diferentes campos magnéticos aplicados.

Finalmente, a Figura 2.11 mostra medidas de calor específico para diferentes campos magnéticos aplicados. A intensidade do pico a 43 K é reduzida com o aumento do campo. Isso acontece também nos materiais ferromagnéticos como é o caso do ferro metálico [32]. A explicação para este fato é a polarização dos spins pelo campo aplicado nos dois lados da transição reduzindo assim a diferença de entropia.

2.5 Discussão

A ludwigita $Co_3O_2BO_3$ não apresenta transição estrutural entre temperatura ambiente e 105 K. Neste trabalho ficou claro que existe um ordenamento magnético em 43 K na ludwigita homometálica de cobalto. Como os ciclos de histerese se abrem apenas abaixo de 10 K e como θ_{CW} é negativo com módulo pequeno, preferimos acreditar que em 43 K a transição é ferrimagnética.

Ao comparar as propriedades desta ludwigita com as da ludwigita homometálica de ferro [4, 2], verificamos que estes materiais têm propriedades bem distintas apesar de possuírem distâncias praticamente iguais entre os sítios 2-4. Enquanto no $Fe_3O_2BO_3$ a escada 4-2-4 torna-se distorcida em zigue zague abaixo de 283 K, esta transição não ocorre no $Co_3O_2BO_3$. Além disso na ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ duas transições magnéticas foram observadas [2]. A 112 K existe uma transição magnética parcial confirmada em medidas de calor específico [3], Mössbauer [2] e difração de neutrons [5]. Esta transição corresponde ao ordenamento dos momentos dos íons Fe^{3+} que se encontram ao longo das escadas 4-2-4. Somente abaixo de $T_N = 70$ K o conjunto de todos os íons magnéticos se ordena como claramente observado em todas as medidas magnéticas. Esta última transição corresponde à que existe no $Co_3O_2BO_3$ a 43 K. A existência de uma única transição magnética é aqui confirmada pelas medidas de magnetização e susceptibilidade. Devemos notar, para entender as temperaturas das transições no $Fe_3O_2BO_3$, que as distâncias entre os íons dos sítios 2-4 são menores que as distâncias entre os íons dos sítios 3-1 o que em princípio corresponde a uma interação de troca mais intensa no interior das escadas 4-2-4. Ver Figura 2.3.

As interações magnéticas existentes nos óxidos podem ser devidas a três tipos de interações: a super troca (SE)[33], em geral antiferromagnética, envolvendo os oxigênios nos vértices dos octaedros contendo íons de mesma valência, a dupla troca (DE) [34], sempre ferromagnética, devido a um salto eletrônico entre dois íons de valência diferentes e a troca direta devido a uma superposição dos orbitais dos íons metálicos. Na ludwigita homometálica de cobalto existem evidências concretas de interações ferromagnéticas que atribuiremos principalmente às interações de dupla troca como sugerido pelo valor de γ tirado das medidas de calor específico. O valor encontrado para esta grandeza é próximo àquelas dos metais alcalinos. A existência de DE na ludwigita homometálica de cobalto explicaria a quebra do sistema magnético em domínios como visto

nas curvas de magnetização. Esta é uma característica bem estabelecida de sistemas onde dupla troca é significativa [35]. Enquanto estes resultados esclarecem o magnetismo nas escadas, eles deixam uma questão sem resposta: por que a transição de dimerização não ocorre na ludwigita homometálica de cobalto?

3 Ludwigitas Heterometálicas de ferro trivalente $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$

As ludwigitas contendo Fe^{3+} como metal trivalente podem ter Mg, Fe, Co, Ni e Cu como metal divalente. As propriedades magnéticas das ludwigitas $Mg_2FeO_2BO_3$ [36, 37], $Fe_3O_2BO_3$ [2, 3, 4, 5, 31, 38, 39] e $Cu_2FeO_2BO_3$ [40] foram extensamente estudadas. Para a ludwigita $Ni_2FeO_2BO_3$ existem estudos preliminares [41]. Para ludwigitas mistas de cobalto e ferro existe um trabalho posterior [15] ao nosso [14]. No Capítulo anterior verificamos surpreendentemente que as propriedades estruturais e magnéticas da ludwigita $Co_3O_2BO_3$ são muito diferentes daquelas da ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ [4, 2]. Esta diferença nos levou a estudar a ludwigita $Co_2FeO_2BO_3$ e a revisitar a $Ni_2FeO_2BO_3$ utilizando medidas de difração de raios-X em monocristais, magnetismo e calor específico.

3.1 Síntese

Os cristais de ambos os compostos foram sintetizados seguindo caminhos muito similares. Uma mistura molar 4:1 de óxido do metal divalente e Fe_2O_3 com um excesso de ácido bórico, H_3BO_3 , e bórax foi aquecida a 1320 °C por 12 h e lentamente esfriada até 600 °C. Após o cozimento o bórax foi dissolvido em

água quente e os cristais lavados em ácido clorídrico diluído (HCl). Cristais pretos sob a forma de agulhas até 6.5 *mm* de comprimento foram obtidos para ambas as amostras.

3.2 Estrutura Cristalina

Cristais prismáticos de $Co_2FeO_2BO_3$ e de $Ni_2FeO_2BO_3$ foram usados para coleta de dados de difração de raios-X. As medidas foram realizadas em um difratômetro Kappa Enraf-Nonius com o mesmo procedimento experimental citado na Secção 2.2 para $Co_3O_2BO_3$. Dados cristalinos, parâmetros da coleta e do refinamento estrutural dos dados são mostrados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Nós resolvemos tal estrutura em 293 e 150 K, em condições experimentais análogas, com intenção de observar uma eventual mudança estrutural com a temperatura como foi feito para a ludwigita homometálica de Co. Nenhuma evidência de transição de fase estrutural foi encontrada. Por isso a partir de agora consideraremos apenas os resultados obtidos a temperatura ambiente. Vale destacar que em todos os compostos estudados neste trabalho os parâmetros de rede variam muito pouco com a temperatura.

Como resultado da análise de raios-X encontramos que os íons de ferro nestas ludwigitas ocupam os sítios 4 (veja Figuras 2.2 e 2.3) e os íons de cobalto ou de níquel os sítios 1, 2 e 3. Entretanto não podemos deixar de considerar que pequenos percentuais dos íons de ferro ocupam os outros sítios. Os comprimentos das ligações para $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$ são mostrados nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente. A média dos comprimentos B-O e o ângulo médio O-B-O estão em bom acordo com a geometria trigonal planar. É importante notar que os octaedros de oxigênios em volta dos sítios 1, 3 e 4 são distorcidos enquanto aquele em torno do sítio 2 é aproximadamente regular. Tabelas 3.5 e 3.6 mostram as coordenadas fracionárias e o fator de ocupação

Tabela 3.1: Dados cristalinos e refinamento estrutural do $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$.

	Fórmula empírica	Co_2FeBO_5	
	Peso molecular	264.52 g/mol	
	Comprimento de onda	0.717073 Å	
Temperatura	293(2) K	150.0 K	
Sistema cristalino	ortorrômbico	ortorrômbico	
Grupo espacial	Pbam (n° 55)	Pbam (n° 55)	
Dimensão da cela unitária $a=$	9.3249(3) Å	9.3149(4) Å	
$b=$	12.2684(6) Å	12.2600(6) Å	
$c=$	3.0308(2) Å	3.03550(10) Å	
Volume	347.54(3) Å ³	346.66(3) Å ³	
Z	4	4	
Densidade (calculada)	5.055 Mg/m ³	5.068 Mg/m ³	
Tamanho do cristal (μm^3)	$370 \times 94 \times 92$	$413 \times 159 \times 139$	
Coefficiente de absorção	13.442/mm	13.476/mm	
F(000)	500	500	
Faixa de θ (graus)	2.91 a 32.03	2.91 a 30.508	
Faixa dos índices $h=$	-13, 13	-12, 13	
$k=$	-18, 18	-17, 17	
$l=$	-4, 3	-3, 4	
Reflexões coletadas	3664	3451	
Reflexões independentes	708	603	
R(int)	0.0581	0.0545	
Completeza em θ_{max}	99.7%	96.9%	
Correção de absorção	gaussiana	gaussiana	
Transmissão Max./min.	0.283 / 0.639	0.0725 / 0.2542	
Método de refinamento: Matriz completa dos mínimos quadrados em F^2			
Número de dados/restrições/parâmetros	708 / 0 / 58	603 / 0 / 58	
S (Goodness-of-fit) em F^2	1.064	1.078	
Índices R finais [$I > 2 \sigma(I)$]	R1=0.0325	R1=0.0301	
	wR2=0.0844	wR2=0.0771	
Índices R (todos os dados)	R1=0.0355	R1=0.0326	
	wR2=0.0862	wR2=0.0783	
Coefficiente de extinção	0.032(3)	0.025(5)	
Pico de densidade eletrônica residual	1.90 e.Å ⁻³	1.313 e.Å ⁻³	
Buraco de densidade eletrônica residual	- 1.32 e.Å ⁻³	-1.121 e.Å ⁻³	

Tabela 3.2: Dados cristalinos e refinamento estrutural do $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$.

Fórmula empírica	Ni_2FeBO_5	
Peso molecular	264.08 g/mol	
Comprimento de onda	0.717073 Å	
Tamanho do cristal	$0.284 \times 0.145 \times 0.118 \text{ mm}^3$	
Temperatura	293(2) K	150.0 K
Sistema cristalino	ortorrômbico	ortorrômbico
Grupo espacial	Pbam (n° 55)	Pbam (n° 55)
Dimensões da cela unitária $a=$	9.2000(9) Å	9.1924(6) Å
$b=$	12.2261(8) Å	12.2156(9) Å
$c=$	3.0018(4) Å	2.9982(2) Å
Volume	337.64(6) Å ³	336.62(4) Å ³
Z	4	4
Densidade (calculada)	5.195 Mg/m ³	5.211 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	15.163/mm	15.209/mm
F(000)	508	508
Faixa de θ (graus)	2.91 a 29.575	3.34 a 26.34
Faixa de índices $h=$	-11, 11	-11, 11
$k=$	-15, 15	-15, 15
$l=$	-3, 3	-3, 3
Reflexões coletadas	2216	2199
Reflexões independentes	439	414
R(int)	0.0566	0.0603
Completeza em θ_{max}	99.1%	99.8%
Correção de absorção	gaussiana	gaussiana
Transmissão Max./min.	0.255 / 0.086	0.2626 / 0.1003
Método de refinamento: Matriz completa dos mínimos quadrados em F^2		
Número de dados/restrições/parâmetros	439 / 0 / 58	414 / 0 / 58
S (Goodness-of-fit) em F^2	1.168	1.106
Índices R finais [$I > 2 \sigma(I)$]	R1=0.0282	R1=0.0279
	wR2=0.0710	wR2=0.0727
Índices R (todos os dados)	R1=0.0285	R1=0.0295
	wR2=0.0712	wR2=0.0740
Coefficiente de extinção	0.05065	0.04584
Pico de densidade eletrônica residual	1.41 e.Å ⁻³	1.09 e.Å ⁻³
Buraco de densidade eletrônica residual	- 1.13 e.Å ⁻³	-1.15 e.Å ⁻³

Tabela 3.3: Comprimentos de ligação selecionados em Å para $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$.
 Códigos de simetria: (i) x,y,z ; (ii) $-x,-y,z$; (iii) $x+1/2,-y+1/2,-z$; (iv) $-x+1/2,y+1/2,-z$; (v) $-x,-y,-z$; (vi) $x,y,-z$; (vii) $-x-1/2,y-1/2,z$; (viii) $x-1/2,-y-1/2,z$; (ix) $x,y,1+z$; (x) $x-1/2,-y+1/2,-z$.

Co1 – O1	2.023(2)	B – O2 ^{vii}	1.377(4)
Co1 – O5	2.1444(17)	B – O4 ^v	1.396(4)
Co2 – O2 ⁱⁱⁱ	2.068(2)	Co1 – Co1 ^{ix}	3.0380(2)
Co2 – O3 ⁱⁱⁱ	2.0876(17)	Co1 – Fe4 ⁱⁱ	3.0400(5)
Co3 – O1	1.950(2)	Co2 – Fe4	2.8248(5)
Co3 – O3	2.059(3)	Co2 – Co2 ^{ix}	3.0380(2)
Co3 – O2 ⁱ	2.1527(18)	Co2 – Co3 ⁱⁱⁱ	3.1022(5)
Co3 – O4 ⁱ	2.1568(16)	Co3 – Co3 ^{ix}	3.0380(2)
Fe4 – O1	1.9780(17)	Co3 – Co1	3.4292(5)
Fe4 – O4 ⁱⁱⁱ	2.073(2)	Co3 – Fe4 ^x	3.1465(6)
Fe4 – O5	2.095(2)	Fe4 – Fe4 ^{ix}	3.0380(2)
Fe4 – O3 ⁱⁱⁱ	2.0977(17)	Fe4 – Co3	3.3630(6)
B – O5	1.364(4)		

Tabela 3.4: Comprimentos de ligação selecionados em Å para $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$.
 Os códigos de simetria são os mesmos da Tabela 3.3

Ni1 – O1 ⁱⁱⁱ	2.011(3)	B – O2	1.390(5)
Ni1 – O3	2.1005(19)	B – O3	1.368(5)
Ni2 – O4	2.0523(19)	Ni1 – Ni1 ^{ix}	3.0018(4)
Ni2 – O5	2.071(3)	Ni1 – Fe4	3.0024(6)
Ni3 – O1 ⁱⁱⁱ	1.942(3)	Ni2 – Fe4 ^x	2.7953(7)
Ni3 – O4 ^{vii}	2.059(3)	Ni2 – Ni2 ^{ix}	3.0018(4)
Ni3 – O2	2.1114(18)	Ni2 – Ni3	3.0654(6)
Ni3 – O5 ⁱⁱⁱ	2.117(2)	Ni3 – Ni3 ^{ix}	3.0018(4)
Fe4 – O1	1.9960(2)	Ni3 – Ni1	3.4402(7)
Fe4 – O4 ^{vi}	2.085(2)	Ni3 – Fe4 ^x	3.1120(8)
Fe4 – O2	2.076(2)	Fe4 – Fe4 ^{ix}	3.0018(4)
Fe4 – O3 ^{vi}	2.093(3)	Fe4 – Ni3	3.3396(8)
B – O5	1.375(5)		

Tabela 3.5: Coordenadas fracionárias, fatores de ocupação do sítio (SOF) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($10^{-3} \times \text{Å}^2$) para $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado. Os valores SOF devem ser multiplicados pelo fator 8 para obter o número de íons do respectivo sítio na cela unitária [27].

sítio	x/a	y/b	z/c	SOF	$U(\text{eq})$
Co(1)	0	0	0	1/4	8(9)
Co(2)	1/2	0	1/2	1/4	9(2)
Co(3)	-0.00075(4)	0.27952(4)	0	1/2	8(8)
Fe(4)	0.23798(5)	0.11555(4)	1/2	1/2	8(3)
O(1)	0.1072(3)	0.14339(18)	0	1/2	10(7)
O(2)	0.3762(3)	-0.13986(19)	1/2	1/2	11(5)
O(3)	-0.1154(3)	0.4230(2)	0	1/2	11(7)
O(4)	0.1548(2)	-0.2364(2)	1/2	1/2	10(4)
O(5)	0.1524(3)	-0.0424(2)	1/2	1/2	10(4)
B	0.2286(4)	-0.1373(3)	1/2	1/2	8(8)

Tabela 3.6: Coordenadas fracionárias, fatores de ocupação do sítio (SOF) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($10^{-3} \times \text{Å}^2$) para $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado. Os valores SOF devem ser multiplicados pelo fator 8 para obter o número de íons do respectivo sítio na cela unitária [27].

sítio	x/a	y/b	z/c	SOF	$U(\text{eq})$
Ni(1)	1/2	0	1/2	1/4	7(1)
Ni(2)	1/2	1/2	0	1/4	8(2)
Ni(3)	0.50010(5)	0.28138(4)	1/2	1/2	7(4)
Fe(4)	0.73757(6)	0.11522(5)	0	1/2	5(7)
O(1)	0.6059(3)	0.1439(2)	1/2	1/2	8(4)
O(2)	0.3497(3)	0.2374(2)	0	1/2	8(2)
O(3)	0.3506(3)	0.0426(2)	0	1/2	8(3)
O(4)	0.3861(3)	0.4240(2)	1/2	1/2	8(8)
O(5)	0.6251(3)	0.3592(2)	0	1/2	7(7)
B	0.2745(5)	0.1387(4)	0	1/2	6(4)

dos sítios (SOF) para cada composto.

3.3 Medidas Magnéticas

Nós realizamos uma investigação das propriedades magnéticas das ludwigitas $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ (Co-Fe) e $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ (Ni-Fe) usando o mesmo equipamento *PPMS* citado no Capítulo anterior e um SQUID Quantum Design para medidas com campo orientado. Para medidas no *PPMS* a amostra era constituída por cristais aleatoriamente orientados com massas iguais a 60.0 mg e 218.5 mg para as ludwigitas Co-Fe e Ni-Fe, respectivamente. No SQUID utilizamos um cristal de 0.79 mg de $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. Os resultados das medidas de *PPMS* para ambos os compostos aparecem nas Figuras 3.1-3.6. Os resultados de SQUID estão nas Figuras 3.7-3.8.

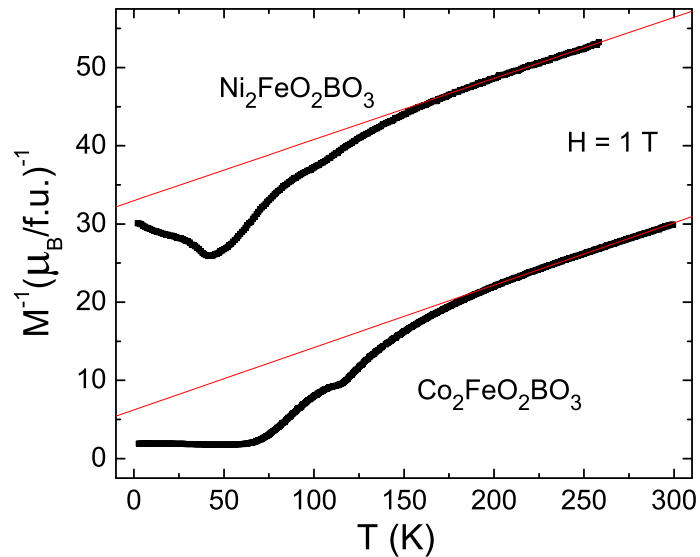


Figura 3.1: Inverso da magnetização versus temperatura para $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. O ajuste linear da região paramagnética, $1/M = (T - \theta_{CW})/(CH)$, produz os valores de θ_{CW} e da constante de Curie mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Parâmetros magnéticos para as ludwigitas $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ [14]. C é a constante de Curie em 10^{-3}emuK/gOe . θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss, T_{C1} é a temperatura de ordenamento dos íons Fe^{3+} obtida das medidas de calor específico, T_M é a temperatura do pico da magnetização ZFC a 0.1 T, $T_{\chi'}$ é o valor da temperatura do pico da parte real da susceptibilidade ac a 1 kHz, p_{eff} representa o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária no estado paramagnético calculado a partir da constante de Curie (eq. 2.3), p_S é o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária exclusivamente devido aos spins (eq. 3.1) e p_{ord} é o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária obtido através da curva de M vs H a 30 K. Temperaturas são dadas em Kelvins.

	C	θ_{CW}	T_{C1}	T_M	$T_{\chi'}$	p_{eff}	p_S	p_{ord}
$\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	26.49	-78	117	63	70	7.5	8.1	1.0
$\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	27.04	-422	105	42	42	7.6	7.1	0.4

A Figura 3.1 mostra o inverso da magnetização em função da temperatura para as duas ludwigitas heterometálicas. A região paramagnética pode ser ajustada através da lei de Curie-Weiss (veja equação 2.2) de onde podemos obter a temperatura θ_{CW} e a constante de Curie C de cada uma das ludwigitas. Os resultados estão na Tabela 3.7. O número efetivo de magnetons de Bohr, p_{eff} , que também é mostrado nesta mesma Tabela foi encontrado utilizando a equação 2.3 e o respectivo valor de C . Como temos em cada fórmula unitária 2 íons de cobalto ou níquel divalentes com $S = 3/2$ e $S = 1$ respectivamente e mais um íon de ferro trivalente com $S = 5/2$, o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária, devido exclusivamente aos spins é dado por:

$$p_S = 2 \times \sqrt{2 \times S(S+1) + 1 \times 5/2 \times (5/2 + 1)}. \quad (3.1)$$

De 3.1 tiramos $p_S = 8.1$ para $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $p_S = 7.1$ para $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$, supondo $g = 2$ e $J = S$ na equação 2.4. Comparando p_{eff} com p_S verificamos que o momento angular orbital está praticamente *quenched* nas duas ludwigitas.

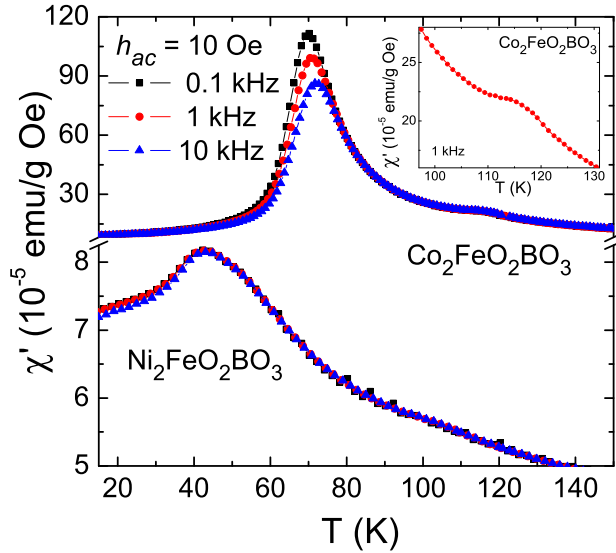


Figura 3.2: Parte real das susceptibilidades ac para $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ versus temperatura a diferentes frequências. Em detalhe está a vista expandida da susceptibilidade do $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ próximo a transição de fase magnética.

As pequenas anomalias observadas próximas de 110 K na curva de M^{-1} vs T também aparecem na curva de χ'_{ac} e se referem ao ordenamento dos íons Fe^{3+} [41] como na ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [2]. Esta anomalia também está presente nas medidas de calor específico apresentadas adiante. A parte real das susceptibilidades ac em função da temperatura aparecem na Figura 3.2 para as duas ludwigitas, $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. Nesta figura a curva da primeira ludwigita exibe um pico a $T_{\chi'} = 70\text{ K}$ e a da última $T_{\chi'} = 42\text{ K}$. Ver Tabela 3.7. Note que para a ludwigita $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ o pico da parte real da susceptibilidade ac se desloca ligeiramente em temperatura com a frequência enquanto a ludwigita $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ não exibe nenhum deslocamento. O deslocamento da susceptibilidade ac no Co-Fe somada a ausência de anomalias na curva de calor específico nesta região de temperatura sugere a existência de congelamento dos spins ou superparamagnetismo [42]. Porém o ajuste da lei de Arrhenius, veja Figura 3.3, fornece quantidades não físicas para a energia

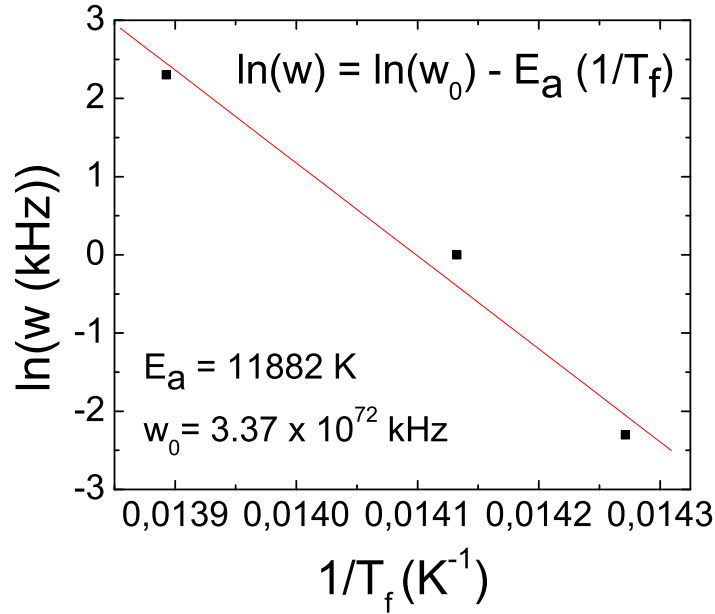


Figura 3.3: Ajuste da lei de Arrhenius para $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ obtida a partir da curva de susceptibilidade ac. w é a frequência de oscilação do campo utilizada na medida e T_f a temperatura do pico da parte real da suscetibilidade.

de ativação E_a e a frequência w_0 , excluindo superparamagnetismo neste material. A expressão $\delta T_f / (T_f \times \delta(\log w))$ nos dá valor de 0.014 para Co-Fe que é compatível com congelamento de spins.

Na Figura 3.4 aparecem as curvas de magnetização das ludwigitas Co-Fe e Ni-Fe em função da temperatura sob um campo aplicado de 0.1 T para regimes de esfriamento com e sem campo. A curva ZFC exibe um pico a $T_M = 63 \text{ K}$ para a ludwigita Co-Fe e a $T_M = 42 \text{ K}$ para a ludwigita Ni-Fe. Vale destacar que no Co-Fe a curva ZFC é praticamente nula até 30 K . A ludwigita Co-Fe possui valores para a magnetização bem maiores que a de Ni-Fe indicando que na primeira as interações ferromagnéticas são mais importantes. Isto está de acordo com o alto valor de $|\theta_{CW}|$ encontrado na ludwigita Ni-Fe (veja Tabela 3.7). A Figura 3.5 mostra a magnetização dos dois compostos em função do campo aplicado para diferentes temperaturas. A ludwigita Co-

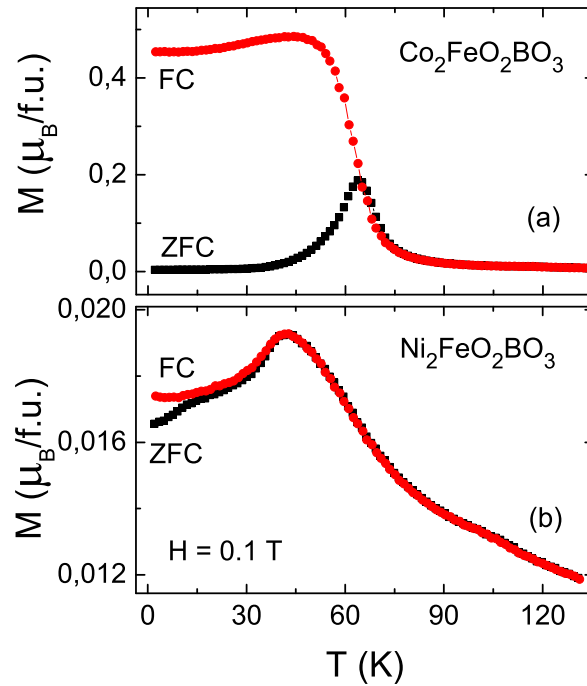


Figura 3.4: Curvas de magnetização de vários cristais $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e do $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ versus temperatura sob um campo de 0.1 T para esfriamento com (FC) e sem campo (ZFC).

Fe mostra, entre 15 K e 70 K , magnetização típica de um material ferro ou ferrimagnético. As curvas de magnetização entre 2 K e 8 K são características de um antiferromagneto, pois são praticamente lineares com o campo. As curvas do Ni-Fe são típicas de um antiferromagneto. A Figura 3.6 mostra no detalhe os ciclos de histerese que se abrem imediatamente abaixo de 70 K para a ludwigita Co-Fe. Nesta figura também podemos observar a curva do valor do campo coercitivo em função da temperatura. Verificamos que este campo apresenta um máximo a 15 K .

As Figuras 3.7 e 3.8 mostram as curvas de magnetização de um cristal de 0.79 mg do $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ com o campo aplicado paralelo ao eixo c do cristal medidas em um equipamento SQUID Quantum Design do IF-UFRJ. Na Figura 3.7 a magnetização é representada em função da temperatura para

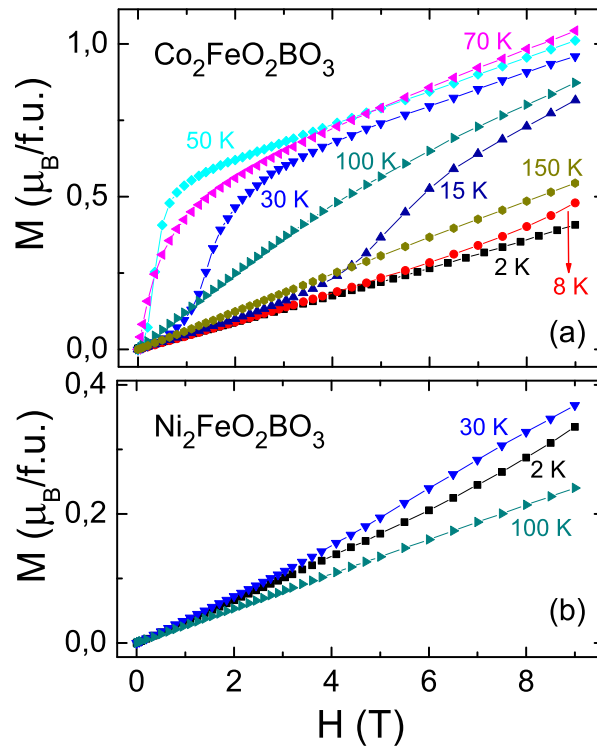


Figura 3.5: Curvas de magnetização de vários cristais de $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ versus campo a diferentes temperaturas.

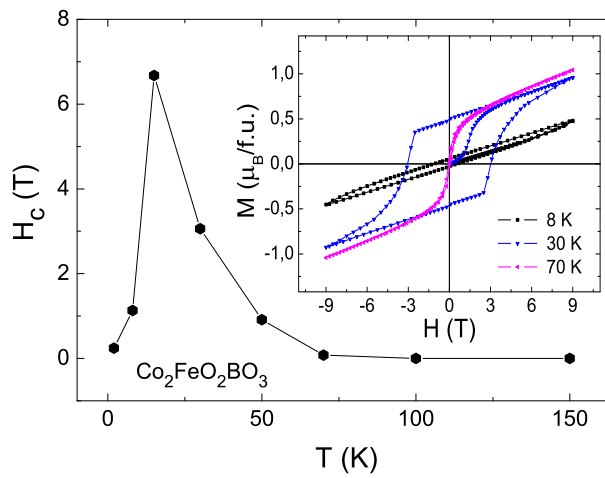


Figura 3.6: Valores do campo coercitivo do $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ versus temperatura. O detalhe mostra ciclos de histerese a diferentes temperaturas.

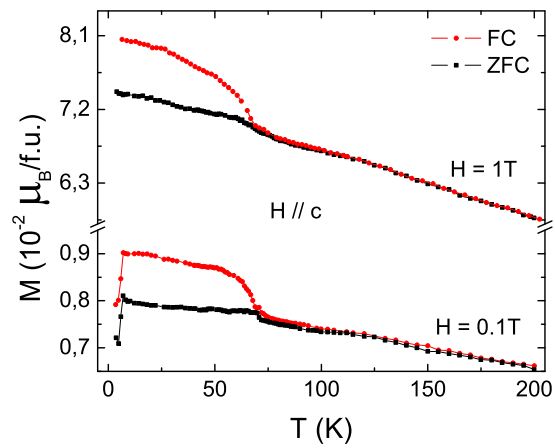


Figura 3.7: Magnetização em função da temperatura de um cristal de $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ sob campo aplicado de 0.1 T e 1 T orientado paralelo ao eixo c do cristal.

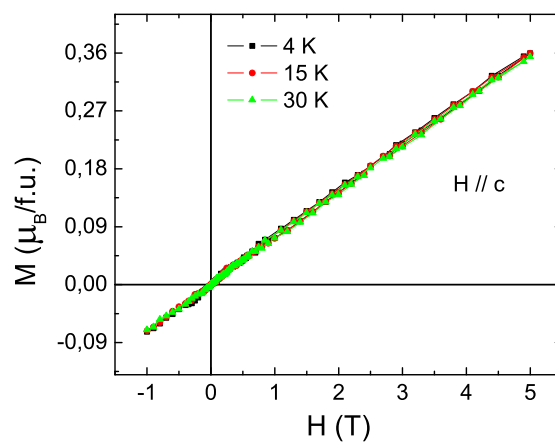


Figura 3.8: Magnetização de um cristal de $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ em função do campo aplicado paralelo ao eixo c do cristal a 4 K, 15 K e 30 K.

os regimes FC e ZFC e sob campo aplicado de 0.1 T e 1 T. A magnetização máxima atingida, para regime FC, é cerca de 50 vezes menor que na amostra policristalina medida no PPMS. Ver Fig. 3.4. Na Figura 3.8 a magnetização está em função do campo aplicado para 4 K, 15 K e 30 K. Nesta orientação (H paralelo a c) a magnetização tem um comportamento linear com o campo para estas temperaturas como em um antiferromagneto simples. Isso sugere que na direção c a configuração é antiferromagnética abaixo de 70 K.

3.4 Medidas de calor específico

Com o propósito de esclarecer o significado das anomalias nas curvas de magnetização e susceptibilidade realizamos medidas de calor específico nestes sistemas. As medidas foram realizadas usando técnica de relaxação no mesmo equipamento PPMS utilizado nas medidas de magnetização. Para a ludwigita Co-Fe empregamos três cristais de 1.4 mg, 2.1 mg e 3.3 mg colocados juntos enquanto para o Ni-Fe um único cristal de 10.2 mg foi usado.

Os resultados das medidas de calor específico são mostrados na Figura 3.9 à qual foram adicionadas as curvas correspondentes das ludwigitas homometálicas[13, 3]. Nas ludwigitas contendo Fe podemos ver claramente anomalias nas curvas de calor específico para $T_{C1} \approx 110$ K. Os valores exatos são dados na Tabela 3.7 para as ludwigitas heterometálicas e na Tabela 2.5 para as homometálicas. Essas anomalias podem ser definitivamente associadas ao ordenamento magnético dos íons Fe^{3+} ao longo das escadas 4-2-4 como confirmada por espectroscopia Mössbauer[2, 41] e também por espalhamento de neutrons[5] na ludwigita $Fe_3O_2BO_3$. Nenhuma outra anomalia foi encontrada nas curvas de calor específico destas duas ludwigitas heterometálicas.

O calor específico das nossas amostras a baixas temperaturas exibem dependências com a temperatura descrita pela lei de potência dada na equação

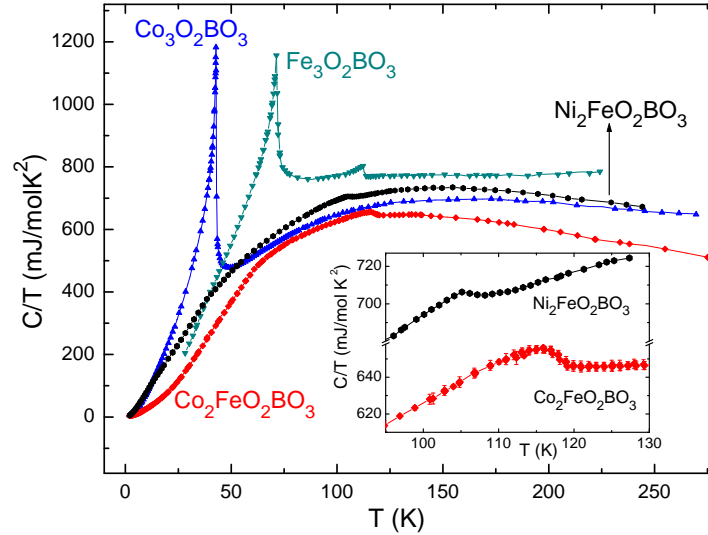


Figura 3.9: Medidas de calor específico das ludwigitas $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ [14] representadas como $C/T \times T$. Para efeito de comparação aparecem também os resultados das ludwigitas homometálicas $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [3] e $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [13]. O detalhe mostra segmentos de curvas de calor específico em torno de 110 K.

2.7, como vemos na Figura 3.10. A partir da equação 2.8 obtemos os valores da temperatura de Debye, θ_D , vistos na Tabela 3.8. Infelizmente não dispomos do valor desta grandeza para a ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ para efeito de comparação.

Os experimentos de calor específico mostram um valor de γ elevado para nossos materiais. Esta contribuição é da ordem daquela encontrada em sistemas metálicos onde este é devido à condução eletrônica. Kazak et al. [15] encontraram uma resistividade muito alta na ludwigita de Co-Fe e na homometálica de Co. Em materiais isolantes tal termo de dependência linear com a temperatura do calor específico é geralmente atribuído à frustração ou à desordem. Nas ludwigitas aqui estudadas a desordem é pequena pois não chegou a ser observada pela análise de difração de raios-X. Portanto o valor de γ na ludwigita $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ deve ser atribuído principalmente às interações de dupla troca como para ludwigita $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. No caso da ludwigita $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$,

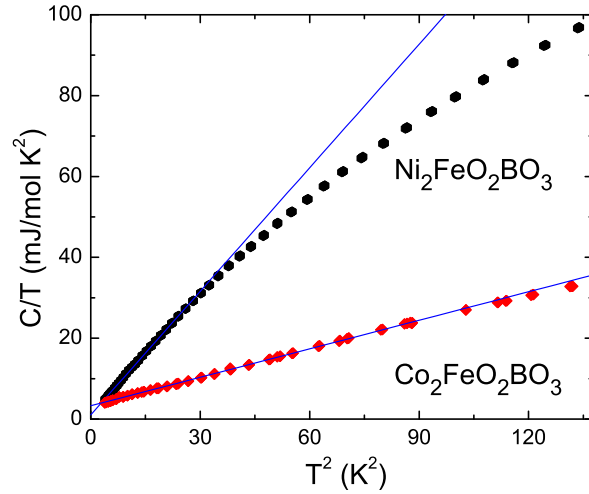


Figura 3.10: Medidas de calor específico representadas como $C/T \times T^2$ sem campo aplicado para as ludwigitas Co-Fe e Ni-Fe. Os parâmetros para o ajuste linear desta curva na extremidade de baixas temperaturas são mostrados na Tabela 3.8.

desde que as interações são essencialmente antiferromagnéticas, o valor de γ é a terça parte daqueles encontrados para as duas outras ludwigitas de cobalto. Veja Tabelas 2.6 e 3.8.

Tabela 3.8: Os parâmetros γ e β para o ajuste linear do gráfico de $C/T \times T^2$ das medidas de calor específico das ludwigitas Co-Fe e Ni-Fe [14]. A faixa de temperatura do ajuste pode ser vista na Figura 3.10. θ_D representa a temperatura de Debye obtida através da equação 2.8.

	γ (mJ/molK ²)	β (mJ/molK ⁴)	θ_D (K)
Co ₂ FeO ₂ BO ₃	3.28	0.23	204
Ni ₂ FeO ₂ BO ₃	1.04	1.02	124

3.5 Discussão

Nós mostramos, utilizando difração de raios-X, que os íons divalentes e trivalentes ocupam sítios específicos na estrutura das ludwigitas heterometálicas $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. Em particular os íons Fe^{3+} ocupam as pernas externas das escadas 4-2-4 como no $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Nenhuma dimerização ocorre em ambos os compostos estudados neste Capítulo bem como na ludwigita homometálica de cobalto apresentada no Capítulo anterior. Esta parece ser uma propriedade exclusiva da ludwigita homometálica de ferro. As medidas de calor específico das ludwigitas Co-Fe e Ni-Fe mostram a existência de uma única transição magnética à qual está associada o ordenamento dos íons Fe^{3+} . As propriedades magnéticas específicas serão discutidas abaixo.



O pico a 42 K nas curvas de M vs T e χ'_{ac} vs T indica um ordenamento magnético da sub-rede de níquel. A sub-rede de ferro se ordena a $T_{C1} \approx 110$ K e não interage com a sub-rede de níquel [41]. O alto valor do $|\theta_{CW}|$ e as curvas de M vs H , ver Fig.3.5, nos permitem concluir que o ordenamento a 42 K é do tipo antiferromagnético simples, i.e., sem momento residual. Abaixo de 15 K as curvas de M vs T e χ'_{ac} vs T apresentam uma anomalia que Fernandes et al. [41] interpretaram como um acoplamento das sub-redes do ferro e do níquel.



Os picos nas curvas M vs T e χ'_{ac} vs T , ambos próximos a 70 K somados a ausência de anomalia na curva de calor específico nesta região de temperatura, indicam um congelamento dos spins que, polarizados, apresentam propriedades de um material ferrimagnético. As curvas de M vs T (Fig.3.4) e de M vs H (Figs.3.5 e 3.6), indicam a existência de domínios magnéticos abaixo de 70 K e antiferromagnetismo ao longo dos três eixos dos cristais abaixo de 8 K.

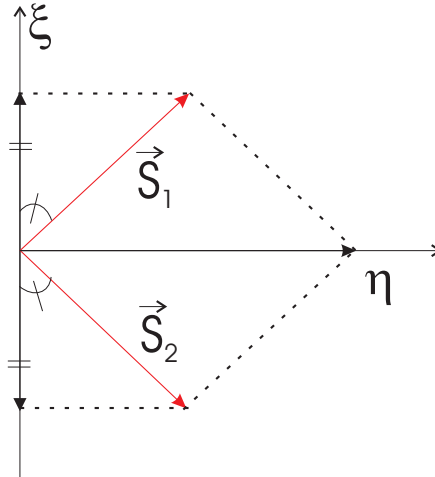


Figura 3.11: Esquema de uma possível configuração da magnetização na ludwigita $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$ é a magnetização resultante das quatro sub-redes correspondentes aos quatro sítios cristalográficos. Esta soma é nula na direção c . O eixo η representa a direção de fácil imantação no plano ab e o eixo ξ pode representar o eixo c ou uma direção no plano ab ortogonal ao eixo η .

A curva de M vs H com campo paralelo ao eixo c (Fig. 3.8) caracteriza um antiferromagneto simples. Esta é uma curva linear, passando pela origem, com valores do momento resultante menores que os obtidos na curva de magnetização para uma coleção de cristais. Podemos então supor que as componentes das magnetizações ao longo de c se anulam abaixo de 70 K e que existe uma magnetização resultante e uma direção de fácil imantação ao longo do plano ab . O desaparecimento da magnetização transversal a 2 K (ferromagnetismo reentrante) pode ser atribuído à compensação completa das magnetizações das quatro sub-redes ao longo do eixo c . Veja Figura 3.11. Vale destacar que na ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ todos os spins estão orientados no plano ab como mostrado por difração de neutrons [5]. A magnetização por fórmula unitária no pó da ludwigita Co-Fe tem a metade do valor obtido para magnetização da ludwigita $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em pó. Isto sugere que, no sítio 4, a orientação de Fe^{3+} nesta ludwigita é contrária à do Co^{3+} na ludwigita $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$.

4 Ludwigita Heterometálica

$Co_5Ti(O_2BO_3)_2$

Para melhor conhecer o comportamento magnético das ludwigitas de cobalto estendemos nosso trabalho e estudamos uma ludwigita contendo íons de titânio. Com este objetivo sintetizamos o composto inédito $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ e realizamos uma investigação de suas propriedades estruturais e magnéticas que estão descritas neste Capítulo.

4.1 Síntese

Cristais desta ludwigita foram sintetizados a partir de uma mistura molar 6:1:3:6 de $CoO : Li_2TiO_3 : H_3BO_3 : Na_2B_4O_7$ respectivamente. A mistura foi aquecida a 1100 °C por 24 h e resfriada até 600 °C em 48 h. O produto foi lavado em água quente e, em seguida, em ácido clorídrico diluído. Cristais pretos sob a forma de agulhas de até 4 *mm* de comprimento foram obtidos.

4.2 Estrutura Cristalina

Um cristal prismático foi empregado para a coleta de dados de difração de raios-X. As medidas foram realizadas utilizando um difratômetro Kappa Enraf-Nonius com o mesmo procedimento experimental citado na Seção 2.2

Tabela 4.1: Dados cristalinos e refinamento estrutural do $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$.

Fórmula empírica	$Co_{4.74}Ti_{1.26}B_2O_{10}$	
da análise de raios-X		
Peso molecular	521.30 g/mol	
Comprimento de onda	0.717073 Å	
Tamanho do cristal	$0.038 \times 0.047 \times 0.228 \text{ mm}^3$	
Temperatura	293 K	150 K
Sistema cristalino	ortorrômbico	ortorrômbico
Grupo espacial	Pbam (no.55)	Pbam (no.55)
Dimensões da cela $a=$	9.3300(14) Å	9.3215(5) Å
$b=$	12.2541(11) Å	12.2522(5) Å
$c=$	3.0424(3) Å	3.0440(2) Å
Volume	347.84(7) Å ³	347.63(3) Å ³
Z	2	2
Densidade (calculada)	4.977 Mg/m ³	4.980 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	12.471 /mm	12.478 /mm
F(000)	491	491
Faixa em θ (graus)	3.32 a 31.00	3.31 a 32.19
Faixa dos índices $h=$	-13, 13	-13, 13
$k=$	-17, 14	-18, 18
$l=$	-4, 4	-4, 4
Reflexões coletadas	2956	3215
Reflexões independentes	647	688
R(int)	0.0482	0.0635
Completeza em θ_{max}	99.8%	96.0%
Correção de absorção	gaussiana	gaussiana
Transmissão max./min.	0.6353 / 0.1616	0.6485 / 0.1236
Método de refinamento: Matriz completa dos mínimos quadrados em F^2		
Número de dados/restrições/parâmetros	647 / 0 / 60	688 / 0 / 65
S (Goodness-of-fit) em F^2	1.205	1.128
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0275	R1 = 0.0342
	wR2 = 0.0677	wR2 = 0.0797
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0314	R1 = 0.0400
	wR2 = 0.0690	wR2 = 0.0823
Coefficiente de extinção	0.036(3)	0.044(4)
Pico de densidade eletrônica residual	0.964 e.Å ⁻³	0.989 e.Å ⁻³
Buraco de densidade eletrônica residual	-1.329 e.Å ⁻³	-1.421 e.Å ⁻³

para a ludwigita $Co_3O_2BO_3$. Dados cristalinos, parâmetros da coleta de dados, e dados do refinamento estrutural são sumarizados na Tabela 4.1.

A estrutura foi resolvida a 293 K e 150 K, em condições experimentais análogas, com a finalidade de observar qualquer mudança devida à temperatura. Este procedimento tem sido o mesmo empregado no estudo de outros oxiboratos [13, 14, 4]. Nenhuma evidência de transição de fase foi encontrada.

Tabela 4.2: Coordenadas fracionárias, fatores de ocupação do sítio (SOF) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($10^{-3} \times \text{Å}^2$) para $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado. Para obter o número de íons na cela unitária os valores SOF devem ser multiplicados pelo fator 8 [27].

sítio	x/a	y/b	z/c	SOF	$U(eq)$
Co(1)	1	1	0	0.175	7(1)
Ti(1)	1	1	0	0.075	13(4)
Co(2)	1/2	1	1/2	1/4	7(1)
Co(3)	0.9982(1)	0.7197(1)	0	1/2	9(2)
Co(4)	0.7619(11)	1.1129(9)	1/2	0.26	9(1)
Ti(4)	0.7614(16)	1.1170(14)	1/2	0.24	8(1)
O(1)	0.8907(3)	1.1437(2)	1	1/2	13(1)
O(2)	0.8463(2)	0.4575(3)	1/2	1/2	10(1)
O(3)	0.8432(2)	0.7636(2)	1/2	1/2	10(1)
O(4)	0.8809(2)	0.5771(2)	1	1/2	13(1)
O(5)	0.6227(2)	0.8602(2)	1/2	1/2	9(1)
B	0.7703(4)	0.8623(3)	1/2	1/2	8(1)

A análise de raios-X mostrou que os sítios 4 (veja Figuras 3.1 e 3.4) na ludwigita de cobalto e titânio por nós sintetizada são quase igualmente ocupados por íons Ti e Co de um modo desordenado. Isto ocorre também nas ludwigitas de titânio e níquel naturais [44] e sintéticas [45, 46]. Os sítios 1 são ocupados por íons Ti e Co na proporção 0.075 : 0.175. A Tabela 4.2 mostra as coordenadas fracionárias e o fator de ocupação dos sítios (SOF).

Estes fatores de ocupação são os que dão melhor refinamento para o composto. Supondo a presença de íons Ti nos sítios 3 o refinamento fica instável não importando a ocupação dos outros sítios. Para íons Ti no sítio 2 os parâmetros de deslocamento anisotrópicos tornam-se inaceitavelmente grandes. Assim a composição química de nossa amostra, obtida por análise de raios-X, é $Co_{4.74}Ti_{1.26}(O_2BO_3)_2$. Supondo todos os íons de cobalto divalentes e os íons de titânio tetravalentes, esta fórmula implica um excesso de 0.52 elétrons fornecidos pelos metais. Por outro lado, supondo que todos os íons de titânio são trivalentes, teríamos a fórmula $Co_{4.0}^{2+}Co_{0.74}^{3+}Ti_{1.26}^{3+}(O_2BO_3)_2$. Esta composição nos dá exatamente 14 elétrons cedidos pelos metais. Um argumento que reforça esta última alternativa é o fato de que na warwikita $MgTiOBO_3$ [43] a totalidade dos íons de titânio é trivalente com $S=1/2$. Portanto esta nos parece ser a fórmula química correta. Este composto daqui por diante será denominado $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ ou simplesmente ludwigita Co-Ti.

Os maiores ângulos M-O-M são especificados para cada sítio metálico na Tabela 4.3. Estas ligações são as que mais contribuem para a interação de super-troca. Os comprimentos das ligações para este composto são mostrados na Tabela 4.4. A média dos comprimentos das ligações B-O e a média dos ângulos entre as ligações O-B-O estão em bom acordo com a geometria trigonal planar esperada. As distâncias atômicas e os ângulos das ligações são muito similares àqueles das outras estruturas do tipo ludwigitas de cobalto [13, 14] e ferro[4, 5].

Tabela 4.3: Os maiores ângulos entre as ligação M-O-M em graus para $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$.

Co2 - O5 - Ti4	166.2(3)	Co4 - O2 - Co3	154.6(3)
Co4 - O4 - Co2	164.8(3)	Co1 - O2 - Co2	128.2(5)
Ti4 - O3 - Co1	154.8(3)	Co3 - O1 - Co1	118.1(6)

Tabela 4.4: Comprimentos selecionados das ligações em Å para $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. Códigos de simetria: (i) $x, y, z + 1$; (ii) $x, y, z - 1$; (iii) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$; (iv) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; (v) $-x + 3/2, y + 1/2, z$; (vi) $-x + 3/2, y - 1/2, z$; (vii) $x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1$; (viii) $x - 1/2, -y + 3/2, -z + 1$.

Co1 – O1 _{ii}	2.035(2)	Co4 – O4 _v	2.069(7)
Co1 – O2	2.1548(15)	B – O2	1.365(4)
Co2 – O4 _v	2.1073(16)	B – O3	1.388(4)
Co2 – O5	2.060(2)	B – O5	1.377(4)
Co3 – O1 _{iii}	1.969(2)	Co1 – Ti1 _i	3.0424(3)
Co3 – O3	2.1666(16)	Co1 – Ti4	3.054(14)
Co3 – O4 _i	2.062(2)	Co2 – Co4 _{iv}	2.808(11)
Co3 – O5 _{vii}	2.1502(16)	Co3 – Ti4 _{vi}	3.125(13)
Co4 – O1	1.975(7)	Co3 – Co1	3.435(1)
Co4 – O2	2.061(12)	Co4 – Ti1 _i	3.027(9)
Co4 – O3 _v	2.091(12)	Co4 – Ti4 _i	3.0428(6)

4.3 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas em cristais orientados e amostras policristalinas da ludwigita Co-Ti foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Kyoto usando um equipamento SQUID MPMS Quantum Design sob campo aplicado na faixa de $-7 T$ a $+7 T$ a $2 K$. As medidas de magnetização a campos de até $55 T$ utilizaram o magneto pulsado e um equipamento SQUID do Instituto de Física do Estado Sólido da Universidade de Tokyo. As medidas de susceptibilidade magnética a.c. em cristais aleatoriamente orientados e de calor específico foram efetuadas no Instituto de Física da UFRJ utilizando um equipamento PPMS, Quantum Design. Os resultados aparecem nas Figuras 4.1 a 4.4.

A Figura 4.1 mostra curvas de magnetização em função da temperatura para regimes de esfriamento sem campo (ZFC) e com campo (FC) aplicado

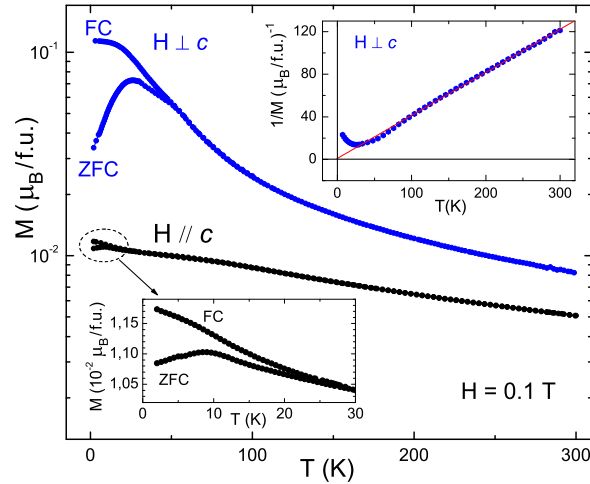


Figura 4.1: Magnetização versus temperatura para agulhas cristalinas de $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ sob um campo aplicado de $0.1 T$ nos regimes de esfriamento com campo (FC) e esfriamento sem campo (ZFC). O detalhe superior mostra o inverso da curva de magnetização ZFC para um campo aplicado perpendicular ao eixo c . O detalhe inferior mostra um aumento da curva de magnetização para um campo aplicado paralelo ao eixo c .

paralelo e perpendicular ao eixo c do monocristal. No detalhe inferior desta figura está uma vista expandida da magnetização na região de temperaturas onde as curvas FC e ZFC se separam. No detalhe superior aparece o inverso da magnetização no regime ZFC para um campo aplicado perpendicular ao eixo c . O ajuste desta curva com a lei de Curie 2.2 nos dá o valor da constante de Curie e da temperatura de Curie-Weiss. Assim encontramos $C = 29.9 \times 10^{-3} \text{ emuK/gOe}$ e $\theta_{CW} = -1.4 K$. Deste valor de C obtivemos, utilizando a equação 2.3, o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária: $p_{eff} = 11.2$.

A Figura 4.2 mostra a susceptibilidade complexa em função da temperatura deste material. A parte real apresenta um pico em torno de $27 K$ que se move ligeiramente em função da frequência. Verificamos que este pico está muito próximo daquele encontrado na curva de magnetização no regime ZFC. A lei de Arrhenius é ajustada com parâmetros para a energia de ativação E_a

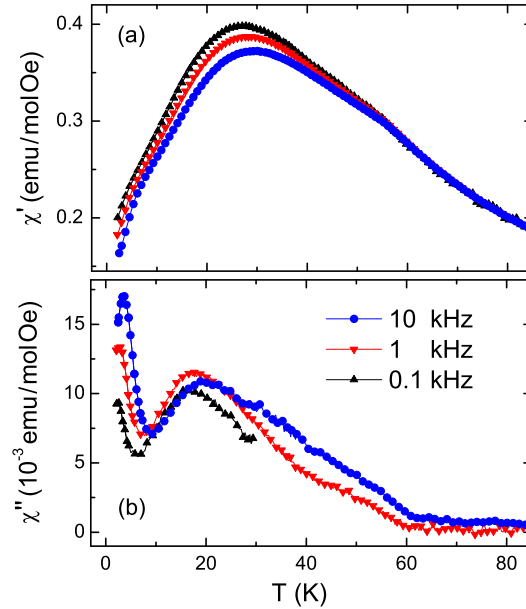


Figura 4.2: a) Curva da parte real da susceptibilidade magnética a.c. do $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ como função da temperatura para 0.1 kHz, 1 kHz e 10 kHz. b) Parte imaginária da mesma susceptibilidade magnética a.c. para as mesmas frequências. Ambas as curvas foram obtidas sob campo aplicado de 10 Oe.

e a frequência w_0 muito grandes como foi feito para a ludwigita $Co_2FeO_2BO_3$, veja Figura 3.3, excluindo superparamagnetismo. Assim ajustamos a lei de Vogel-Fulcher [42] válida para spin glasses, veja Figura 4.3. O parâmetro T_0 é incluído porque no caso de congelamento de spins existe mais do que uma energia de ativação no material, há frustração, cooperatividade e aleatoriedade, que pode ser tanto das posições atômicas quanto das interações.

A Figura 4.4 mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado para H perpendicular ao eixo c e para uma amostra em pó. O detalhe mostra a curva de magnetização para a amostra em pó em campos elevados até $55 T$. Podemos observar que a magnetização na direção perpendicular ao eixo c necessita de um campo magnético de $\approx 4 T$ para saturar em torno de $5.5 \mu_B/f.u.$, porém apresenta ciclo de histerese com campo coercitivo nulo. A

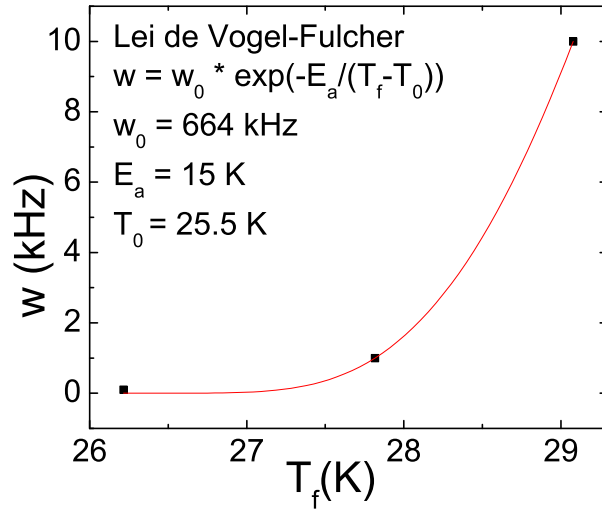


Figura 4.3: Ajuste da lei de Vogel-Fulcher para $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ obtida a partir da curva de susceptibilidade ac. w é a frequência de oscilação do campo utilizada na medida e T_f a temperatura do pico da parte real da suscetibilidade.

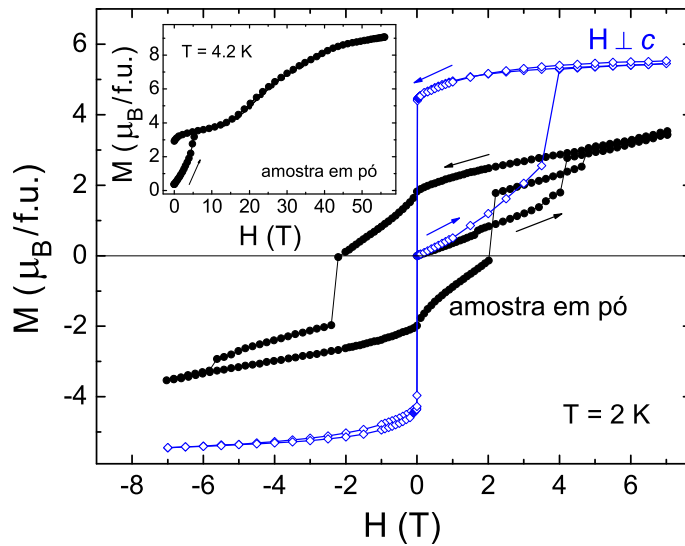


Figura 4.4: Curva de magnetização versus campo aplicado do $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ a 2 K para amostra em pó e para uma agulha cristalina com o campo perpendicular ao eixo da agulha. O detalhe mostra a magnetização versus campo aplicado para campos pulsados até 55 T a $T = 4.2 \text{ K}$ em amostras em pó.

curva de magnetização da amostra em pó, a 2 K, apresenta saltos que não existem acima de 5 K. Porém a histerese ainda aparece até temperaturas próximas às dos picos de M vs T e de χ'_{ac} vs T . A curva de magnetização a altos campos atinge o valor de $M \approx 9 \mu_B/f.u.$ sem apresentar sinais claros de saturação.

Supondo que todos os íons de cobalto estão no high spin state, o número efetivo de magnetons de Bohr na fórmula química $Co_{4.0}^{2+}Co_{0.74}^{3+}Ti_{1.26}^{3+}(O_2BO_3)_2$, devido exclusivamente aos spins, é dado por:

$$p_S = 2 \times \sqrt{4 \times 3/2(3/2 + 1) + 0.74 \times 2(2 + 1) + 1.26 \times 1/2(1/2 + 1)} = 9.0 \quad (4.1)$$

supondo $g = 2$ e $J = S$ na equação 2.4. Comparando p_{eff} com p_S verificamos que o momento angular orbital não está completamente *quenched*, o que justifica plenamente a anisotropia observada na Figura 4.4 e a dificuldade para saturar a magnetização no pó.

Tabela 4.5: Parâmetros magnéticos da ludwigita Co-Ti [16]. C é a constante de Curie em $10^{-3} emuK/gOe$, θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss, $T_{\chi'}$ é o valor da temperatura do pico da parte real da susceptibilidade ac a 1 kHz, p_{eff} representa o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária no estado paramagnético, p_{ord} a mesma grandeza a 2 K e p_S é o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária exclusivamente devido aos spins. Temperaturas são dadas em Kelvins.

	C	θ_{CW}	$T_{\chi'}$	p_{eff}	p_{ord}	p_S
$Co_5Ti(O_2BO_3)_2$	29.9	-1.4	27	11.2	5.5	9.0

4.4 Medidas de calor específico

As medidas de calor específico em função da temperatura e campo magnético foram realizadas empregando 8.5 mg de agulhas cristalinas aleatoriamente orientadas no equipamento PPMS do IF-UFRJ.

Os resultados são mostrados nas Figuras 4.5 e 4.6. Para comparação nós adicionamos os resultados das outras ludwigitas de cobalto. Nenhuma anomalia é observada na curva de calor específico do $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. Podemos também notar que os valores do calor específico da ludwigita $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ para temperaturas não muito baixas são bem maiores do que aqueles encontrados nas outras ludwigitas de cobalto estudadas neste trabalho. Veja Figura 4.5. Este valor elevado corrobora a existência de desordem estrutural verificada pela análise de raios-X.

A Figura 4.6 mostra que o calor específico abaixo de 10 K depende de T como $C/T = \gamma + \beta T^2$. Os valores de γ e β estão na Tabela 4.6 para diferentes valores de campo magnético externo. O valor de γ é muito elevado em relação ao das outras ludwigitas de cobalto. O coeficiente β nos fornece o valor de θ_D da rede obtido através da equação 2.8.

Tabela 4.6: Parâmetros γ e β obtidos do ajuste linear $C/T = \gamma + \beta T^2$ da extremidade de baixas temperaturas das medidas de calor específico [16]. Do coeficiente β nós podemos extrair a temperatura de Debye efetiva θ_D , usando a equação 2.8. H é o campo aplicado.

	H (T)	γ (mJ/molK ²)	β (mJ/molK ⁴)	θ_D (K)
$Co_5Ti(O_2BO_3)_2$	0	15.03	3.94	79
$Co_5Ti(O_2BO_3)_2$	3	6.88	2.78	89
$Co_5Ti(O_2BO_3)_2$	9	3.61	2.76	89

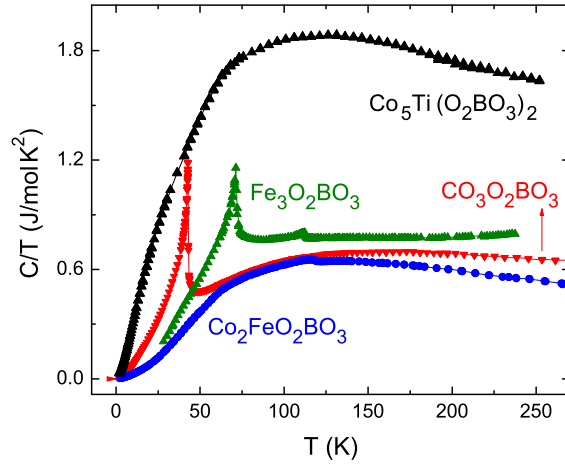


Figura 4.5: Calor específico do $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ representado como C/T versus T . As outras curvas de calor específico que aparecem nesta figura foram retiradas das Refs. [13, 14, 3].

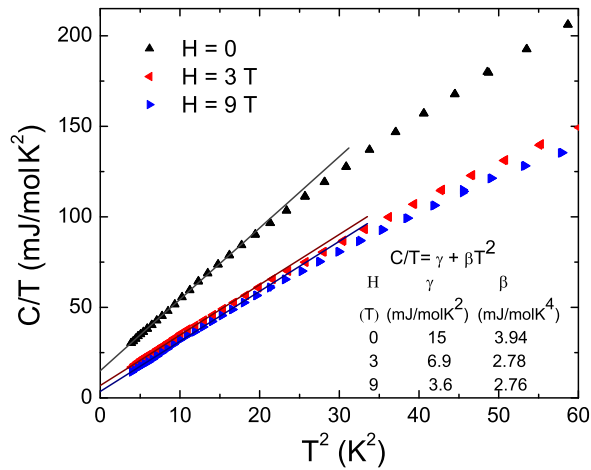


Figura 4.6: Calor específico do $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ representado como C/T versus T^2 para campo aplicado de 0 T, 3 T and 9 T. O comportamento linear abaixo de aproximadamente 6 K mostra que as curvas podem ser descritas pela equação $C/T = \gamma + \beta T^2$. Os valores de γ e β obtidos deste ajuste são também dados na figura.

4.5 Discussão

Este Capítulo mostrou o estudo de uma ludwigita heterometálica de cobalto contendo íons de titânio. A partir da composição dada pela análise de difração de raios-X e supondo todos os íons de titânio trivalentes, obtivemos a seguinte fórmula química: $Co_{4.0}^{2+}Co_{0.74}^{3+}Ti_{1.26}^{3+}(O_2BO_3)_2$.

Interpretamos os picos nas curvas de M vs T e χ'_{ac} vs T na ludwigita $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ como sinal de congelamento dos spins que, polarizados, apresentam propriedades de um ferrimagneto como na ludwigita $Co_2FeO_2BO_3$. Notamos que as duas ludwigitas heterometálicas de cobalto não apresentam anomalias na curva de calor específico a temperaturas próximas dos picos das curvas de M vs T e de χ'_{ac} vs T .

Ficou claramente mostrado em nossas medidas que existe um eixo de fácil imantação perpendicular à direção c do cristal da ludwigita $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ (veja Fig. 4.4). Ao longo do eixo c a magnetização é pequena em relação ao valor tomado com o campo aplicado perpendicular a este eixo e praticamente idêntica nos regimes ZFC e FC (veja Fig. 4.1) sugerindo a existência de antiferromagnetismo na direção c como observado na ludwigita $Co_2FeO_2BO_3$. Veja Figura 3.8. Porém os comportamentos magnéticos de cada uma destas ludwigitas são bem distintos. Enquanto a primeira apresenta histerese de largura nula para campo orientado paralelo ao plano ab e saltos na histerese abaixo de 5 K na curva em pó, a segunda apresenta histerese reentrante que podemos agora atribuir à presença de íons Fe^{3+} . O detalhe da Figura 4.4, onde se vê a magnetização da amostra em pó até altos valores do campo aplicado, mostra duas etapas da magnetização: a primeira, entre 0 T e 5 T, corresponde a ampliação dos domínios favoráveis à componente do campo aplicado ao longo do plano ab de cada grão cristalino. A segunda, acima de 5 T, corresponde ao desacoplamento entre os momentos acoplados antiferromagneticamente e ao

alinhamento destes com o campo aplicado.

A magnitude do calor específico da presente amostra é muito maior do que aquelas dos compostos de cobalto até aqui estudados. Atribuímos este fato à desordem estrutural. O valor de β obtido nos dá uma temperatura de Debye bem menor que a das ludwigitas anteriores. O valor de γ elevado obtido nesta ludwigita deve ser atribuído às frustrações magnéticas causadas pela desordem na ocupação da rede e pelas interações de dupla troca evidentes nas medidas de magnetização. Na Tabela 4.6 verificamos que o campo magnético reduz substancialmente o valor de γ confirmando o caráter magnético dos modos que dão origem a esta contribuição.

Não podemos deixar de notar as semelhanças impressionantes que existem entre o comportamento magnético desta ludwigita e o da manganita $La_{1.1}Sr_{0.9}Mn_2O_3$ que também não possui pico no calor específico [49]. Ambas apresentam saltos na curva de histerese obtida para amostra em pó a baixas temperaturas cuja explicação desconhecemos.

5 Hulsita $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$

As ludwigitas apresentam caráter fortemente unidimensional devido ao fato de sua estrutura ser formada por duas famílias de escadas de três pernas. Ao contrário destas, a hulsita é formada por duas famílias de planos paralelos que se alternam na estrutura o que deve conferir a estes materiais um caráter bidimensional. Nosso interesse em estudar um composto do tipo hulsita foi observar o comportamento dos íons magnéticos em tal estrutura. Para isso sintetizamos o composto inédito $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$ e realizamos uma investigação detalhada de suas propriedades estruturais e magnéticas que estão descritas neste Capítulo. De acordo com o nosso conhecimento, este é o primeiro estudo das propriedades magnéticas de uma hulsita.

5.1 Síntese

Os cristais foram sintetizados a partir de uma mistura molar 26.5 : 2.5 : 8 de $CoO : Sb_2O_5 : H_3BO_3$. Esta mistura foi aquecida em borax a 1150 °C por 24 h e lentamente esfriada até 600 °C. O borax foi dissolvido em água quente e os cristais foram lavados em ácido clorídrico diluído. Cristais pretos sob a forma de agulhas com até 0.3 mm de comprimento foram obtidos. Os cristais escolhidos para as medidas foram aqueles que apresentavam as faces mais brilhantes e planas vistas ao microscópio.

5.2 Estrutura Cristalina

Um monocristal prismático foi empregado para a medida de difração de raios-X realizada no Instituto de Física da UFMG. Foi utilizado um ultradi-
fratômetro Xcalibur Atlas Gemini com radiação K- α do Mo monocromatizada por filtro de grafite ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). A amostra foi refrigerada por um dispositivo Oxford Cryosystem. A coleta de dados, refinamentos de cela e redução de dados foram realizados usando o software CRYALISPRO [47]. Dados foram coletados até 69.6° em 2θ . Correção de absorção numérica analítica usando o modelo de cristal multifacetado foi aplicada [48]. A estrutura foi resolvida e refinada usando os softwares SHELXS-97 [23] e SHELXL-97 [24] respectivamente. Todos os átomos foram claramente resolvidos e o refinamento da matriz completa dos mínimos quadrados em F^2 com parâmetros térmicos anisotrópicos foi realizado usando SHELXL-97. Onde F representa o fator de estrutura. As Tabelas foram geradas pelo WINGX [25]. Dados cristalinos, parâmetros da coleta de dados e refinamento estrutural são resumidos na Tabela 5.1.

Nós resolvemos a estrutura a 290 K e 120 K sob as mesmas condições experimentais com a finalidade de observar uma eventual mudança estrutural em função da temperatura. Nenhuma evidência de transição de fase foi encontrada. A Figura 5.1 mostra a estrutura esquemática tridimensional da hulsita e os octaedros de oxigênio em volta dos íons metálicos. Os sítios 1 são ocupados por íons de Co e Sb desordenadamente e nenhum outro sítio metálico contém íons de Sb. A Tabela 5.2 mostra as coordenadas fracionárias e os fatores de ocupação dos sítios (SOF). Os painéis na Figura 5.2 mostram os planos formados pelos sítios metálicos. Vale destacar que o plano M2-M3 é formado por uma rede retangular enquanto o plano M1-M4 é formado por uma rede hexagonal. O refinamento das ocupâncias dos sítios produz a fórmula química $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ para nossa amostra que daqui por diante será

Tabela 5.1: Dados cristalinos e refinamento estrutural da hulsita de cobalto-antimônio

Composição química da análise de raios-X	$\text{Co}_{0.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	
Peso molecular	565.35 g/mol	
Comprimento de onda	0.717073 Å	
Tamanho do cristal	$0.1054 \times 0.0440 \times 0.0382 \text{ mm}^3$	
Temperatura	290(2) K	120(2) K
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P12/m1 (n ^o .10)	P12/m1 (n ^o .10)
Dimensões da cela unitária $a=$	5.4395(2) Å	5.43460(10) Å
$b=$	3.08050(10) Å	3.07710(10) Å
$c=$	10.6335(3) Å	10.6307(2) Å
$\beta=$	94.092(3) °	94.122(2) °
Volume	177.725(10) Å ³	177.315(7) Å ³
Z	1	1
Densidade (calculada)	5.282 Mg/m ³	5.294 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	14.433 /mm	14.466 /mm
F(000)	264	264
Faixa de θ (graus)	3.76 a 30.47	3.76 a 34.87
Faixa de índices $h=$	-7, 7	-8, 8
$k=$	-4, 4	-4, 4
$l=$	-15, 15	-16, 16
Reflexões coletadas	3691	8523
Reflexões independentes	634	865
R(int)	0.0346	0.0366
Completeza em θ_{max}	99.8%	98.2%
Correção de absorção	analítica	analítica
Transmissão Max./min.	0.6086 / 0.3115	0.6080 / 0.3109
Método de refinamento: matriz completa de mínimos quadrados em F^2		
Número de dados/restrições/parâmetros	634 / 0 / 61	865 / 0 / 61
S (Goodness-of-fit) em F^2	1.079	1.067
Índices R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0201	R1 = 0.0183
	wR2 = 0.0499	wR2 = 0.0433
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0235	R1 = 0.0228
	wR2 = 0.0509	wR2 = 0.0444
Coefficiente de extinção	0.0080(19)	0.0063(13)
Pico de densidade eletrônica residual	1.429 e.Å ⁻³	1.817 e.Å ⁻³
Buraco de densidade eletrônica residual	-0.797 e.Å ⁻³	-1.001 e.Å ⁻³

denominada hulsita Co-Sb. Os comprimentos das ligações e os maiores ângulos M-O-M aparecem nas Tabelas 5.3 e 5.4 respectivamente. Nesta última aparecem também os ângulos O-B-O.

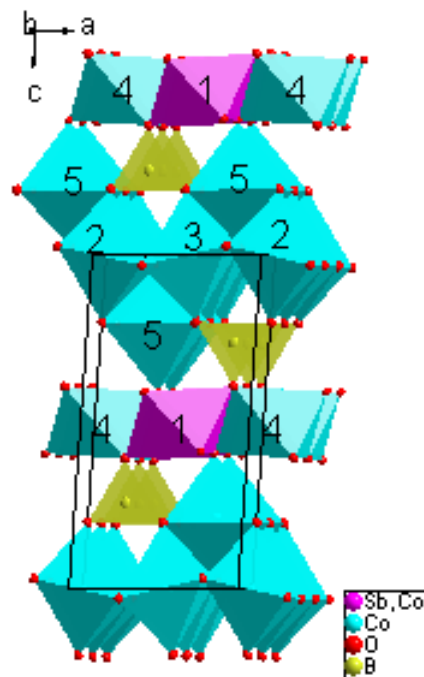


Figura 5.1: Estrutura esquemática tridimensional da hulsita. Os octaedros de oxigênio centrados nos íons metálicos são mostrados. Os números indicam os sítios metálicos e as linhas indicam a célula unitária. Os íons de boro tem coordenação trigonal. Esta figura foi gerada pelo software Diamond2.1e[26].

A menor distância entre os íons de cobalto no plano M2-M3 desta hulsita é praticamente a mesma que entre os sítios 4-2 nas ludwigitas homometálicas $Co_3O_2BO_3$ e $Fe_3O_2BO_3$ (veja Tabela 2.3 e Figura 5.2).

Tabela 5.2: Coordenadas fracionárias, fatores de ocupação do sítio (SOF) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($10^{-3} \times \text{Å}^2$) para a hulsita Co-Sb. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado. Os valores SOF devem ser multiplicados pelo fator 4 com a finalidade de obter o número de íons na cela unitária [27].

sítio	x/a	y/b	z/c	SOF	$U(\text{eq})$
Co1	1/2	0	1/2	0.13	9(1)
Co2	0	0	1	1/4	5(1)
Co3	1/2	0	1	1/4	8(1)
Co4	0	-1/2	1/2	1/4	9(1)
Co5	0.718210	-1/2	0.780730	1/2	8(1)
Sb1	1/2	0	1/2	0.12	3(1)
O1	0.443397	0	0.801737	1/2	10(1)
O2	0.193968	0	0.608032	1/2	9(1)
O3	-0.000835	0	0.800747	1/2	10(1)
O4	0.680676	-1/2	0.591530	1/2	10(1)
O5	0.745994	-1/2	0.970733	1/2	13(1)
B	0.213893	0	0.741004	1/2	7(1)

Tabela 5.3: Comprimentos selecionados das ligações M – O e B – O em Å para a hulsita Co-Sb. Códigos de simetria: (i) $x - 1, y, z$; (ii) $x, y + 1, z$; (iii) $x, y - 1, z$; (iv) $x + 1, y, z$; (v) $-x + 1, -y, -z + 1$; (vi) $-x + 1, -y, -z + 2$; (vii) $-x, -y - 1, -z + 1$; (viii) $-x + 1, -y - 1, -z + 1$; (ix) $-x, -y, -z + 2$. As distâncias inter-metálicas são encontradas na Fig. 5.2.

M1 – O2	2.089(3)	M4 – O4 _i	2.051(3)
M1 – O4	2.0369(18)	M5 – O1	2.1690(19)
M2 – O3	2.118(3)	M5 – O3 _{iv}	2.1695(19)
M2 – O5 _i	2.0777(18)	M5 – O4	2.008(3)
M3 – O1	2.109(3)	M5 – O5	2.015(3)
M3 – O5	2.0782(17)	B – O1	1.364(5)
M3 – O5 _{ii}	2.0782(18)	B – O2	1.410(5)
M4 – O2	2.152(2)	B – O3	1.369(5)
M4 – O2 _{iii}	2.1523(19)		

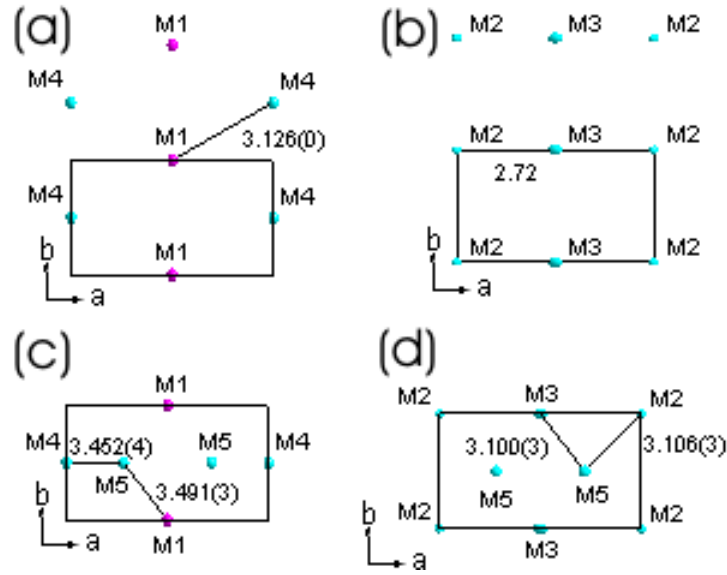


Figura 5.2: Os sítios metálicos no plano ab da hulsita $\text{Co}_{0.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ a: (a) $z/c = 0.5$ e (b) $z/c = 0$. Nos painéis (c) e (d) os mesmos planos aparecem com as projeções dos sítios M5 mais próximos. As distâncias são dadas em angstrom e os lados a e b da cela unitária são mostrados em cada painel. Seus valores estão na tabela 5.1. A distância M2-M3 é praticamente a mesma que nas ludwigitas. Estes painéis foram gerados pelo software Diamond 2.1e [26].

Tabela 5.4: Os maiores ângulos entre as ligação M-O-M e O – B – O em graus para a hulsita Co-Sb. Estas ligações M-O-M são as que mais contribuem para a interação de super troca dos íons metálicos.

Co5 - O4 - Co1	119.32(10)	Co5 - O4 - Co4	116.52(14)
Co2 - O5 - Co3	162.80(17)	O3 - B - O2	117.3(3)
O1 - B - O3	124.2(4)	O1 - B - O2	118.5(3)

5.3 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas da hulsita Co-Sb foram realizadas no Instituto de Física da UFRJ utilizando um magnetômetro comercial PPMS Quantum Design. A amostra era composta por um conjunto de cristais aleatoriamente orientados cuja massa total valia 36.08 mg. Os resultados das medidas magnéticas são mostrados nas Figs. 5.3-5.6.

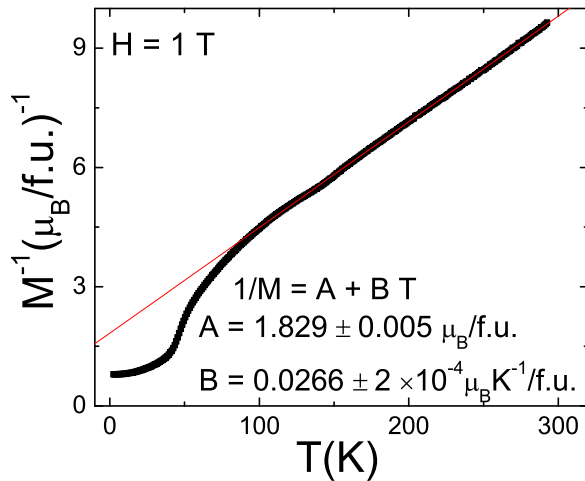


Figura 5.3: Inverso da magnetização versus temperatura para hulsita Co-Sb. Os parâmetros do ajuste linear são mostrados.

A Figura 5.3 mostra a curva do inverso da magnetização versus temperatura. Acima de 100 K esta curva é ajustada através da função $1/M = 1.829 + 0.0266 \times T$. Deste ajuste obtemos a temperatura de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -69$ K e o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária $p_{eff} = 12.9$ através da equação 2.3. Como os íons de antimônio são pentavalentes, o refinamento das ocupâncias através da difração de raios-X implica em 4.96 íons de Co^{2+} e 0.56 íons de Co^{3+} por fórmula unitária. Assim, o número efetivo de magnetons de Bohr devido exclusivamente aos spins é dado por:

$$p_S = 2 \times \sqrt{4.96 \times 3/2 \times (3/2 + 1) + 0.56 \times 2 \times (2 + 1)} = 9.4 \quad (5.1)$$

supondo $g = 2$ e $J = S$ na equação 2.4. Comparando este valor de p_S com p_{eff} obtido verificamos que o momento angular orbital não está totalmente *quenched*. Veja Tabela 5.5.

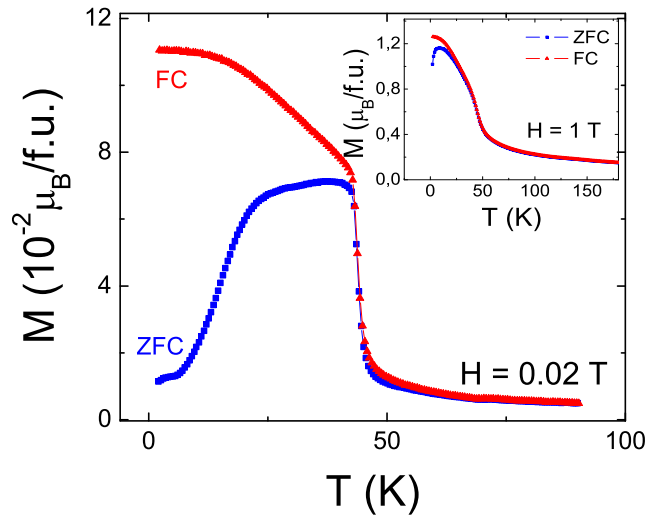


Figura 5.4: Magnetização versus temperatura da hulsita Co-Sb sob um campo aplicado de 0.02 T para os regimes FC e ZFC. O detalhe mostra a curva de magnetização para um campo aplicado de 1 T sob os mesmos regimes.

A Figura 5.4 exhibe a curva de magnetização em função da temperatura para os campos aplicados de 0.02 T e 1 T em ambos os regimes: esfriamento com (FC) e sem (ZFC) campo aplicado. Próximo de 43 K as curvas de baixo campo se separam e a curva ZFC mostra uma mudança abrupta na derivada. A Figura 5.5 mostra a susceptibilidade ac em função da temperatura. Esta curva também apresenta um pico em 43 K que não se desloca com a frequência. Estes resultados mais o pico que aparece na curva de calor específico a esta mesma temperatura (veja próxima Secção) indicam que abaixo de 43 K existe uma fase magnética ordenada. Nesta fase os acoplamentos inter-íons são principalmente antiferromagnéticos desde que a temperatura de Curie-Weiss é negativa. A Figura 5.6 mostra a curva de magnetização em função do campo aplicado para diferentes temperaturas. Abaixo de 20 K todas estas curvas nos

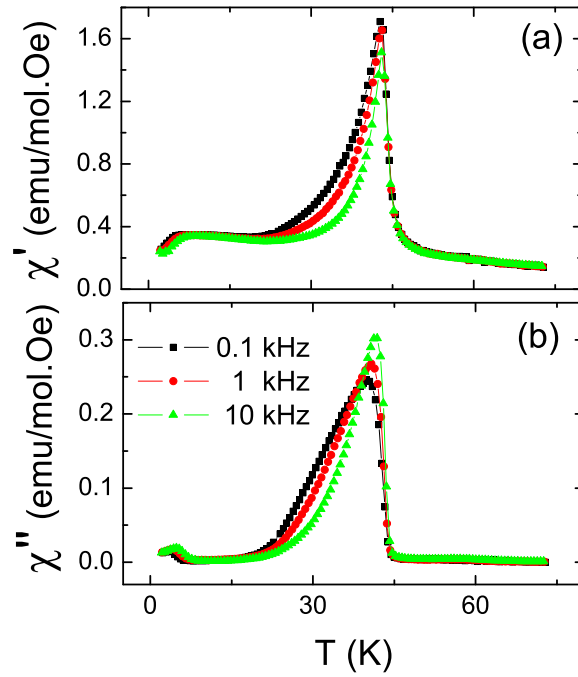


Figura 5.5: (a) Parte real da susceptibilidade ac versus temperatura da hulsita Co-Sb a 0.1 kHz, 1 kHz e 10 kHz. (b) Parte imaginária da mesma susceptibilidade às mesmas frequências. Ambas as curvas foram medidas sob um campo aplicado de 10 Oe.

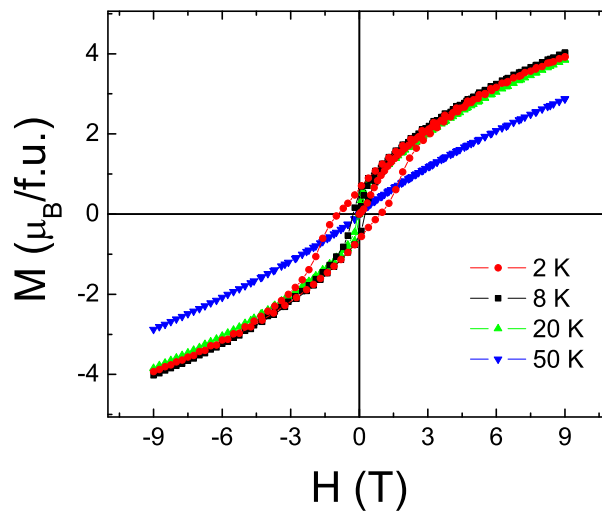


Figura 5.6: Magnetização da hulsita Co-Sb em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas.

dão um momento magnético de $4 \mu_B$ por fórmula unitária a 9 T. Isto significa que a contribuição média por íon magnético nestas condições é $4/5.52 = 0.72 \mu_B$. Na Tabela 5.5 estão reunidos todos os parâmetros magnéticos desta hulsita.

Tabela 5.5: Parâmetros magnéticos da hulsita Co-Sb [17]. Temperaturas são dadas em Kelvins. C é a constante de Curie em $10^{-3} \times emuK/gOe$, θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss, T_C é a temperatura de ordenamento magnético do sistema inteiro, obtida das medidas de calor específico, $T_{\chi'}$ é o valor da temperatura onde a parte real da susceptibilidade ac a $1 kHz$ maximiza. p_{eff} é o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária no estado paramagnético (eq. 2.3), p_S é o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária exclusivamente devido aos spins (eq. 5.1) e p_{ord} é o número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária sob campo aplicado de 9 T abaixo de 20 K.

	C	θ_{CW}	T_C	$T_{\chi'}$	p_{eff}	p_S	p_{ord}
$Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$	37.1	-69	43	43	12.9	9.4	4

5.4 Medidas de calor específico

As medidas de calor específico foram realizadas empregando 4.39 mg de cristais no mesmo equipamento PPMS utilizado para medidas de magnetização. Os resultados aparecem nas Figs. 5.7-5.8.

No painel *a* da Fig. 5.7 a curva de calor específico é representada como C/T versus T para diferentes oxiboratos de cobalto: a hulsita $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$ e as ludwigitas $Co_3O_2BO_3$ e $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. Podemos notar que o valor do calor específico da hulsita é muito maior do que aquele da ludwigita homometálica e que ambas as curvas apresentam um pico próximo de 43 K indicando um ordenamento magnético abaixo desta temperatura. Este ordenamento é também sugerido pelas medidas magnéticas, as quais apresentam uma anomalia a esta mesma temperatura. No painel *b* da mesma figura a curva de

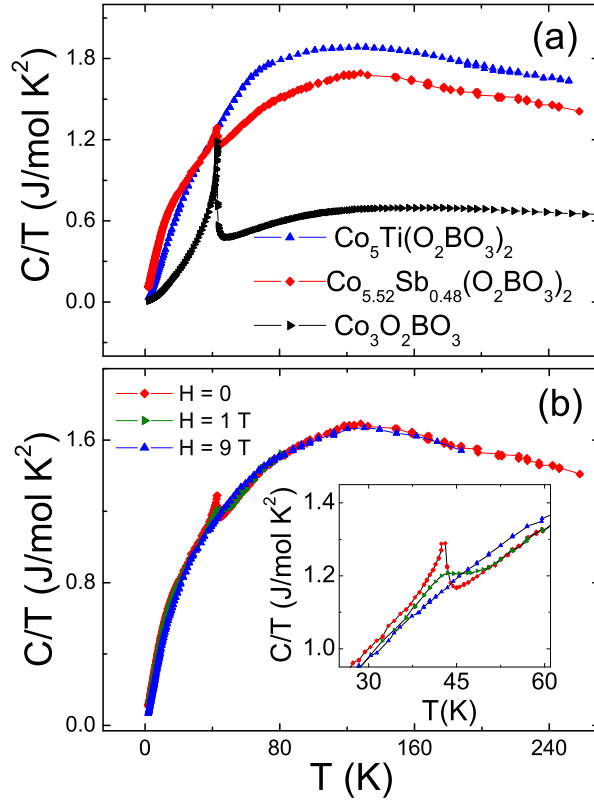


Figura 5.7: (a) Curva de calor específico representada como C/T versus T para $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ([17]). As curvas para ludwigitas $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ e $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ foram retirados da Refs. [13] e [16], respectivamente. (b) Curvas de calor específico para três diferentes campo aplicados para o oxiborato $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. O detalhe mostra um zoom no pico próximo de 43 K.

calor específico da hulsita é também representada como C/T versus T para diferentes campos. A intensidade do pico a 43 K diminui com o aumento do campo aplicado como ocorre na ludwigita $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$.

O ajuste da curva de calor específico mostra claramente uma dependência em T^2 na região de baixa temperatura com um pequeno gap de 0.75 K para um campo magnético de 9 T (veja Fig. 5.8). Isto é uma clara indicação de magnons antiferromagnéticos bidimensionais propagando-se neste campo provavelmente no plano M2-M3 com um momento de $0.124 \mu_B$ por par ($k_B b =$

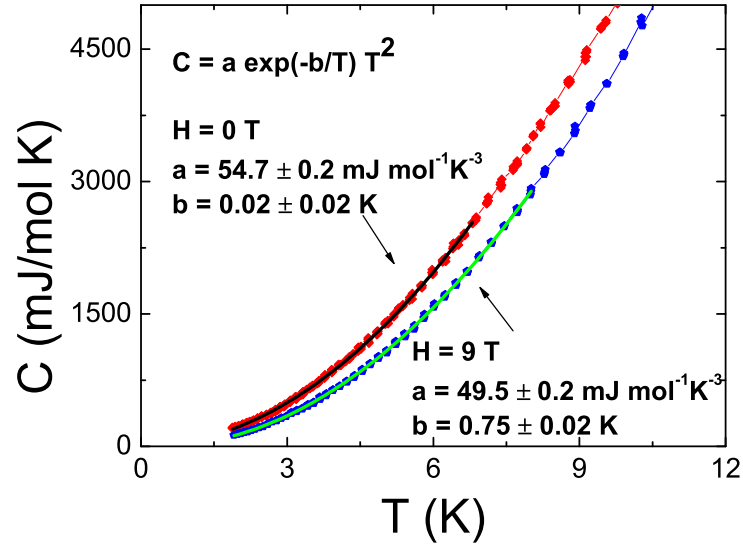


Figura 5.8: Faixa de baixa temperatura das curvas de calor específico do oxiborato do tipo hulsita $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ sob diferentes campos aplicados. Ajuste pela função $C = a \exp(-b/T)T^2$ é também mostrado.

μH). Assim, cada momento magnético associado a cada subrede contribui com $0.062 \mu_B$ para o par. Este valor é bem menor do que aquele de $0.72 \mu_B/f.u.$ encontrado acima para magnetização a baixas temperaturas pois este último inclui os momentos magnéticos dos outros íons da fórmula química.

A velocidade dos magnons, e consequentemente o valor médio da integral de troca, podem ser calculados através do ajuste do calor específico a baixas temperaturas. A energia devido aos magnons por mol no plano M2-M3 é dada pela integral

$$E = \frac{AN_A}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \frac{2\pi k c k}{\exp(\beta c k) - 1} \quad (5.2)$$

onde $A = a \times b$ é a área do plano M2-M3 na cela unitária, N_A é o número de Avogadro e $\beta = (k_B T)^{-1}$, desde que neste composto existem N_A células unitárias por mol. A energia do estado k é suposta ser do tipo $\epsilon_k = ck$ porque temos antiferromagnetismo e $c = \hbar v$ onde v é a velocidade dos magnons. Chamando $x \equiv \beta c k$ nós obtemos:

$$E = \frac{AN_A}{(2\pi)} \frac{1}{c^2\beta^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} \propto T^3. \quad (5.3)$$

O calor específico molar é dado por

$$c_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3AN_A}{2\pi} 2.4 \frac{k_B^3}{c^2} T^2 = aT^2. \quad (5.4)$$

Os valores de a aparecem na Figura 5.8. Estes resultados levam a

$$v^2 = \frac{7.2AN_A}{2\pi a\hbar^2} k_B^3. \quad (5.5)$$

Substituindo valores obtemos $v = 710 \text{ m/s}$ sem campo aplicado e $v = 747 \text{ m/s}$ para $H = 9 \text{ T}$. Se o espectro dos magnons tem um gap b , devido a anisotropia ou a campo magnético externo, o calor específico tem uma dependência exponencial extra requerida para ativação térmica destas excitações acima do gap (veja Fig. 5.8).

Alternativamente, da rigidez das ondas de spin em campo magnético nulo, podemos obter uma interação de troca média nos planos M2-M3 mostrados na Fig. 5.2. Para um antiferromagneto planar com uma relação de dispersão linear para magnons, $\epsilon_k = ck$, a rigidez das ondas de spin é dada por $c = 8JSd/\sqrt{2}$ onde d é a distância média entre os íons locais. Usando os resultados acima e $d = 2.9 \times 10^{-10} \text{ m}$ para os planos M2-M3 obtemos uma constante de troca $|J| = 0.19 \times 10^{-3} \text{ eV}$, onde usamos $S = 3/2$. Por outro lado podemos calcular J a partir da temperatura de Curie-Weiss $|\theta_{CW}| = 69 \text{ K}$ e da equação $\theta_{CW} = S(S+1)zJ/3k_B$. Sendo $z = 4$ o número de vizinhos mais próximos, obtemos $J = 1.21 \times 10^{-3} \text{ eV}$. Ambos os valores de J são da ordem correta de magnitude e consistentes com o valor da temperatura de ordenamento $T_N = 43 \text{ K}$. A temperatura paramagnética de Curie a altas temperaturas fornece uma média sobre os acoplamentos magnéticos na rede inteira tridimensional, alguma das quais podem ser frustradas em planos hexagonais desordenados. É

razoável então que o acoplamento de troca médio obtido do parâmetro θ_{CW} seja maior do que aquele associado com as excitações a baixas temperaturas no plano M2-M3.

5.5 Discussão

A existência de planos na estrutura onde os metais estão localizados é claramente caracterizada no presente estudo de difração de raios-X. Abaixo de 43 K existe ordem antiferromagnética. O comportamento magnético desta hulsita é muito semelhante ao da ludwigita de cobalto a menos do comportamento do calor específico a baixas temperaturas que, neste caso, depende de T^2 . Este termo é compatível com a existência de magnons antiferromagnéticos propagando em planos, o que é uma evidência da natureza bidimensional das interações magnéticas. Os planos da família M2-M3 são muito provavelmente os planos portadores destas ondas de spin porque não contém íons de antimônio e também porque nestes planos a rede metálica é retangular. No plano M1-M4 a rede de metais é hexagonal o que impede a ordem antiferromagnética. O espectro das excitações de magnons sem campo aplicado tem um pequeno gap que garante a orientação dos spins na rede cristalina. Este gap é devido a uma anisotropia que pode ser gerada por uma interação spin órbita. O campo magnético aplicado aumenta o gap. A possibilidade de estudar um fenômeno bidimensional em oxiboratos magnéticos abre novas perspectivas que são certamente válidas de continuar a explorar.

6 Conclusões

Verificamos que nenhum dos oxiboratos estudados neste trabalho apresenta transição estrutural apesar das menores distâncias entre os íons magnéticos serem muito próximas ou mesmo menores do que as menores distâncias encontradas na ludwigita homometálica de ferro [4].

Os principais parâmetros magnéticos dos compostos estudados estão resumidos na Tabela 6.1. Somente nos compostos de cobalto com pequena quantidade ou sem metais estranhos, $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$ e $Co_3O_2BO_3$, observamos uma transição termodinâmica bem definida para os íons de cobalto, ou seja, um pico na curva de calor específico. Os materiais com quantidades maiores de metais estranhos não apresentam pico no calor específico correspondente ao ordenamento dos íons de cobalto. De qualquer forma todos apresentam histerese na curva de magnetização a baixas temperaturas sendo que apenas a do $Co_2FeO_2BO_3$ é reentrante. Um fato curioso é que nas ludwigitas heterometálicas $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$ existe o ordenamento parcial dos íons Fe^{3+} próximo a 110 K como na ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ [2] mostrando que existe interação de troca entre os íons de ferro situados em cada uma das diferentes escadas.

Nos quatro oxiboratos de cobalto estudados observamos a existência de interações de troca ferromagnéticas e antiferromagnéticas o que faz com que os módulos dos θ_{CW} sejam baixos, as configurações dos momentos magnéticos

são complexas e os valores de p_{ord} menores que os respectivos p_{eff} , veja Tabela 6.1. Na ludwigita $Ni_2FeO_2BO_3$ as interações de troca são essencialmente antiferromagnéticas o que é evidenciado pelo andamento quase linear da curva de M vs H, módulo de θ_{CW} elevado e o valor de p_{ord} quase nulo.

As características mais notáveis encontradas em cada um dos compostos estão descritas abaixo.

1 - Ludwigita homometálica $Co_3O_2BO_3$

Apresenta transição de fase ferrimagnética a 43 K com pico intenso no calor específico. Infelizmente não temos medidas de anisotropia magnética neste material o que nos permitiria ter idéia da configuração de spins.

2 - Ludwigitas $Co_2FeO_2BO_3$ e $Ni_2FeO_2BO_3$

Em ambas os íons de ferro trivalentes ordenam-se em torno de 110 K como na ludwigita homometálica de ferro. Este fato mostra que estes íons formam uma rede tridimensional nesta estrutura com interações que independem de qual seja o outro metal magnético em sua composição.

A ludwigita $Co_2FeO_2BO_3$ apresenta congelamento dos spins a 70 K determinado por picos nas curvas de M vs T e χ'_{ac} vs T e comportamento ferrimagnético sob campo aplicado. A curva de magnetização versus campo aplicado apresenta comportamento reentrante com máximo de largura da curva de histerese em torno de 15 K. Não foi observado, a 70 K, um pico correspondente no calor específico. Um reordenamento antiferromagnético abaixo de 15 K é o provável responsável pelo desaparecimento da magnetização resultante.

A ludwigita $Ni_2FeO_2BO_3$ apresenta um pico na curva de M vs T e outro na curva de χ'_{ac} vs T ambos a 42 K. A magnetização é quase linear em função do campo em qualquer temperatura. Interpretamos estes resultados como sendo um ordenamento antiferromagnético abaixo de 42 K, apesar de não

observarmos um pico correspondente na curva de calor específico. O valor de γ é baixo em relação às outras ludwigitas, veja Tabela 6.1, porque nesta ludwigita a desordem ocupacional é pequena e a interação de dupla troca é desprezível.

Tabela 6.1: Valores dos principais parâmetros magnéticos, do coeficiente γ e da temperatura de Debye θ_D , obtidos para os compostos estudados.

	Co_3BO_5	Co_2FeBO_5	Ni_2FeBO_5	$Co_5TiB_2O_{10}$	Co-Sb ¹
Estrutura	ludwigita	ludwigita	ludwigita	ludwigita	hulsita
Grupo	Pbam	Pbam	Pbam	Pbam	P2/m
T_N	43 K	70 K	42 K	27 K	43 K
Ordem Fe^{3+}	—	117 K	105 K	—	—
Pico $\chi(T)$	43 K	70 K	42 K	27 K	43 K
Pico $M(T)$ ²	43 K	63 K	42 K	27 K	43 K
Histerese	10 K ³	15 K ⁴	∅	2 K ⁵	8 K ³
p_{eff} ⁶	7.2	7.5	7.6	11.5	12.9
p_S ⁷	7.4	8.1	7.1	8.7	9.4
p_{ord} ⁸	2.3	1.0	0.4	5.5 ⁹	4.0
θ_{CW}	-21 K	-78 K	-422 K	-1.4 K	-69 K
γ (H=0) ¹⁰	3.30	3.28	1.04	15.03	—
θ_D (H=0)	139 K	204 K	124 K	79 K	—

¹ $Co_{5.52}Sb_{0.48}B_2O_{10}$

²sob H = 0.01 T.

³apresenta histerese abaixo da temperatura referida.

⁴apresenta histerese reentrante com máximo na temperatura descrita.

⁵apresenta salto na histerese para medida realizada em pó e histerese sem largura para $H \perp c$ na temperatura descrita.

⁶número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária no estado paramagnético.

⁷número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária exclusivamente devido aos spins.

⁸número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária obtido da curva de M vs H. Ver capítulo respectivo.

⁹este valor é o único tomado em monocristal.

¹⁰ γ é representado em (mJ/molK²).

3 - Ludwigita $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$

Nesta ludwigita existe um pico na curva de M vs T e outro na de χ'_{ac} vs T ambos a 27 K. Interpretamos estes resultados como um congelamento dos spins dos íons de cobalto. A 2 K observamos uma curva de histerese de largura nula para o campo aplicado perpendicular ao eixo c e outra com largura próxima de 2 T no pó. Isto implica que existe um eixo de fácil imantação perpendicular à direção c do cristal. Não foi observado pico na curva de calor específico como nas outras ludwigitas heterometálicas. Nesta ludwigita o valor de γ é bem mais elevado do que nas outras, ver Tabela 6.1, porque nesta existe desordem estrutural além de interação de dupla troca. Não podemos deixar de notar as semelhanças impressionantes que existem entre o comportamento magnético desta ludwigita e o da manganita $La_{1.1}Sr_{0.9}Mn_2O_3$ que também não possui pico no calor específico [49] apesar da física de ambas serem completamente diferentes.

4 - Hulsita $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$

Apresenta transição de fase antiferromagnética a 43 K com pico bem nítido na curva de calor específico. A baixas temperaturas o calor específico apresenta uma dependência em T^2 o que indica, como esperávamos, a presença de magnons antiferromagnéticos bidimensionais neste sistema. Abaixo de 8 K aparece uma curva de histerese que atribuímos a um reordenamento dos spins dos sítios M1, M4 e M5. Não temos medidas de anisotropia em cristais pois nossos cristais eram muito pequenos.

APÊNDICE A – Hulsita de Ferro

Com a finalidade de obter uma hulsita condutora resolvemos tentar a síntese de uma hulsita de ferro contendo estanho e magnésio pois esta é a composição das hulsitas naturais. Para tanto adotamos o método hidrotermal de síntese utilizado por Diman e Nekrasov [12] que realizaram a síntese da hulsita de ferro e estanho. A hulsita de ferro não se forma seguindo o método utilizado para os outros boratos de ferro. Este trabalho se estendeu por todo o último ano da tese sem que conseguíssemos obter uma amostra de boa qualidade e livre de outras fases. Vale notar que nossa autoclave está limitada ao ponto crítico da água ($T = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $p = 218\text{ atm}$). O que conseguimos obter foi uma hulsita de ferro, sob a forma de pó, contendo estanho e magnésio em sua composição. A presença do estanho tetravalente na composição da hulsita foi confirmada por Espectroscopia Mössbauer realizada no CBPF. A síntese hidrotermal foi realizada a partir dos seguintes precursores: $Fe(CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, SnO, MgO e B_2O_3 . Nas diversas tentativas de síntese realizadas com diferentes dopagens de MgO e SnO verificamos, por difratometria de raios-X, que o pó obtido continha principalmente hulsita de ferro e SnO_2 . Em medidas puramente qualitativas verificamos que cerca de 1 grama do pó resultante comprimido entre duas placas de alumínio mostrava resistência elétrica da ordem de 10 k Ω . Este resultado mostra boa condutividade em relação a todos os outros oxiboratos que sintetizamos pois estes, em medidas semelhantes, mostravam resistência pelo menos 2 ordens de grandeza maior. Não podemos esquecer que

a fase SnO_2 agregada é isolante. Realizamos medidas preliminares de magnetização em função da temperatura utilizando um equipamento PPMS Quantum Design no Instituto de Física da UFF. Estas medidas aparecem nas Figuras A.1 a A.3.

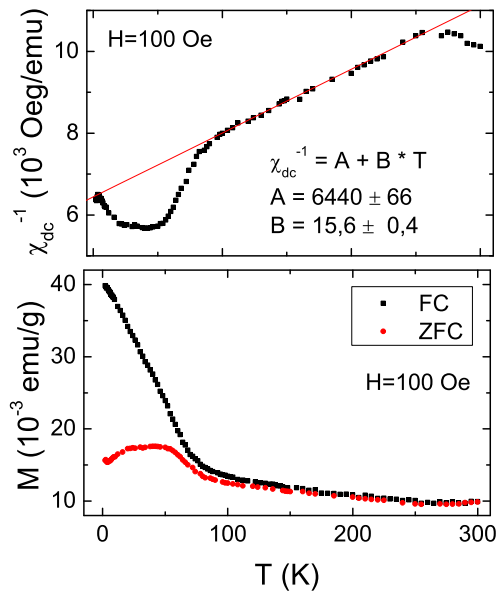


Figura A.1: a) Inverso da susceptibilidade dc em função da temperatura para hulsita de ferro sob um campo aplicado de 100 Oe para o regime de esfriamento sem campo. b) Magnetização em função da temperatura para hulsita de ferro sob campo aplicado de 100 Oe nos regimes de esfriamento com (FC) e sem campo aplicado (ZFC).

O painel *a* da Figura A.1 mostra o inverso da susceptibilidade dc em função da temperatura para um campo aplicado de 100 Oe em regime de esfriamento sem campo. A região de alta temperatura é ajustada pela lei de Curie-Weiss de onde obtemos $\theta_{CW} = -413 \text{ K}$ e $C = 64,1 \times 10^{-3} \text{ emuK/gOe}$. Podemos observar que acima de 260 K a susceptibilidade se afasta da lei de Curie-Weiss. Fato semelhante ocorre com a ludwigita homometálica de ferro que também se afasta desta lei em torno de 250 K [4]. Nesta temperatura ocorre o início de sua transição estrutural. Isso pode ser uma indicação de que a hulsita também

sofra algum tipo de transição próximo à temperatura ambiente. O painel *b* mostra as curvas de magnetização em função da temperatura sob uma campo aplicado de 100 Oe nos regimes FC e ZFC. Podemos observar que estas curvas apresentam picos próximo a 50 K.

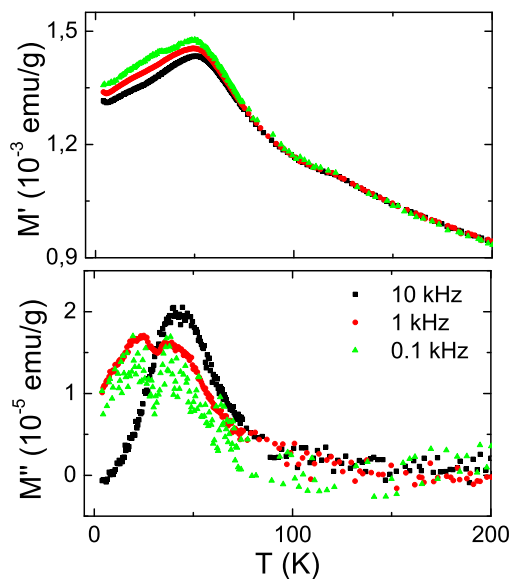


Figura A.2: a) Parte real da magnetização a.c. em função da temperatura da hulsita de ferro para três frequências 0.1 kHz, 1 kHz e 10 kHz. b) Parte imaginária da mesma magnetização com as mesmas frequências. Ambas as curvas foram medidas sob campo aplicado de 0.1 Oe.

Os painéis a e b da Figura A.2 mostram respectivamente a parte real e imaginária da magnetização ac em função da temperatura para diferentes frequências. O pico a 50 K na parte real desta curva, que também aparece na curva de M vs T , não se desloca em temperatura com a frequência. Em torno de 120 K verificamos nesta curva uma anomalia que indica o ordenamento dos íons Fe^{3+} .

Por último, na Figura A.3 mostramos as curvas de magnetização da hulsita de ferro em pó fino em função do campo aplicado para 5 K, 50 K e 60 K. Nenhuma histerese foi encontrada e a magnetização varia muito pouco de uma

curva para outra. Nestas temperaturas observamos claramente um comportamento antiferromagnético nas direções dos três eixos desde que a amostra é um pó. Este resultado está de acordo com o alto valor do módulo de θ_{CW} . Para podermos entender completamente o comportamento magnético deste material necessitamos de uma amostra de boa qualidade e sem impurezas o que até o presente momento não foi possível conseguir.

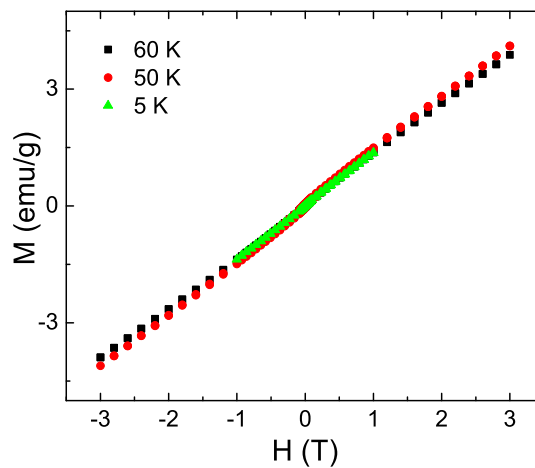


Figura A.3: Magnetização em função do campo da hulsita de ferro em pó fino para 5 K, 50 K e 60 K.

APÊNDICE B – Significado dos Parâmetros da Tabela de Cristalografia

Volume da cela unitária = $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \equiv v$, onde \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} são os vetores da cela unitária.

Densidade do material, ρ :

$$\rho = \frac{PM \times Z}{N_A \times v}, \quad (\text{B.1})$$

sendo PM o peso molecular, N_A o número de Avogadro e Z é o número de fórmulas empíricas por cela unitária.

Coefficiente de absorção, μ :

$$\mu = \rho \sum_i g_i (\mu_m)_i, \quad (\text{B.2})$$

onde a soma é realizada para todos os átomos da fórmula empírica, g_i é a fração de massa de elemento i e $(\mu_m)_i$ é o coeficiente de atenuação de massa do elemento i que consta na Tabela Internacional de Cristalografia [50].

F(000): número efetivo de elétrons na cela.

Reflexões independentes são aquelas que não são geradas por simetria. Estas reflexões determinam a unidade assimétrica.

Cálculo de R(int). As reflexões não independentes são agrupadas e passam

a representar uma única reflexão independente. Esta união consiste na conversão dos índices (h,k,l) de cada uma para a simetria equivalente do grupo. O coeficiente $R(int)$ verifica se o grupo escolhido está de acordo com a medida. O valor de $R(int)$ é obtido através da fórmula:

$$R(int) = \frac{\sum |F_{obs}^2 - \langle F_{obs}^2 \rangle|}{\sum |F_{obs}^2|}, \quad (B.3)$$

onde a soma envolve todas as reflexões coletadas, $\langle F_{obs}^2 \rangle$ é o valor médio da intensidade das reflexões agrupadas pela simetria equivalente e F_{obs}^2 é a intensidade de cada reflexão coletada.

Completeza para θ_{max} representa a fração da totalidade das reflexões da esfera de Ewald que foram coletadas até o θ_{max} .

Correção de absorção corrige a intensidade das reflexões considerando que cada uma percorre uma distância diferente no interior do cristal. A fração de atenuação da reflexão é dada pela transmissão.

No refinamento em F^2 minimiza-se $\sum (w\Delta^2)$, onde w é o peso da reflexão que leva em consideração se a reflexão é forte ou fraca e $\Delta = |F_{obs}^2 - F_{calc}^2|$, sendo F_{calc} o fator de estrutura dado pela equação:

$$F_{calc} = \sum_i f_i \exp[-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)]. \quad (B.4)$$

f_i representa o fator de forma do átomo i , (x_i, y_i, z_i) as posições do átomo i na cela e (h,k,l) os índices das reflexões. Este tipo de refinamento exclui o problema de intensidades negativas que pode ocorrer ao realizar o refinamento em F para reflexões fracas.

Número de dados corresponde ao número de reflexões independentes medidas.

Restrições são realizadas para diminuir o número de parâmetros refinados

no processo de mínimos quadrados. Ex: restringe a distância ou ângulo entre os átomos, supõe que os átomos são pertencentes a um mesmo plano, entre outras. Devem ser utilizadas com muita cautela, somente quando se tem certeza de que a restrição utilizada realmente é correta.

S(Goodness-of-fit) em F^2 , R e w_R : são parâmetros que qualificam o refinamento.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{h,k,l} (w\Delta^2)}{m-n}}, \quad (\text{B.5})$$

onde m e n representam respectivamente o número de reflexões e de parâmetros.

$$R = \frac{\sum (|F_{obs}| - |F_{calc}|)}{\sum |F_{obs}|}, \quad (\text{B.6})$$

e

$$w_R = \sqrt{\frac{\sum_{h,k,l} w\Delta^2}{\sum_{h,k,l} w(F_{obs}^2)^2}}. \quad (\text{B.7})$$

Os índices com $[I > 2\sigma(I)]$ utilizam apenas as reflexões mais intensas.

A correção de extinção é dependente da amostra e leva em conta dois efeitos: o tamanho real dos blocos cristalinos na amostra, mosaicidade, e efeitos de difrações múltiplas. É o último estágio do refinamento e é somente relevante para reflexões intensas. O efeito de difrações múltiplas ocorre para cristais de faces perfeitas. O raio difratado por um plano mais interno é refletido no plano superior e novamente difratado, fazendo com que a intensidade da reflexão seja reduzida, ou seja, $I_{hkl} \neq |F_{hkl}|^2$. Mosaicidade: os cristais reais somente mostram uma estrutura de rede ideal sobre um volume relativamente pequeno. Os cristais podem ser formados por blocos mosaicos desorientados um em relação ao outro por 0.1° - 0.2° . Cristais ruins mostram uma estrutura mosaica exagerada o que implica na ampliação da largura dos picos e na forma ruim dos picos o que leva a uma dificuldade na determinação da posição do

pico.

Pico/buraco de densidade eletrônica residual: $F_{obs}^2 - F_{calc}^2$. Para átomos pesados é normal até $\pm 10\%$ do número atômico Z a $0.6-1.2 \text{ \AA}$ distantes dele.

Para maiores detalhes veja a referência [51].

APÊNDICE C – Trabalhos publicados durante a preparação desta dissertação

- Structure and magnetism of homometallic ludwigites: $Co_3O_2BO_3$ versus $Fe_3O_2BO_3$; D. C. Freitas, M.A. Continentino, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, J. Ellena and L. Ghivelder, *Physical Review B* 77, 184422 (2008).
- Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites $CoFe_2O_2BO_3$ and $NiFe_2O_2BO_3$; D. C. Freitas, M.A. Continentino, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, E. P. Oliveira and R. E. Santelli, J. Ellena, G. G. Eslava and L. Ghivelder, *Physical Review B* 79, 134437 (2009).
- Structural and magnetic properties of oxyborate $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$; D. C. Freitas, R. B. Guimarães, D. R. Sanchez, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, J. Ellena, A. Kitada, H. Kageyama, G. G. Eslava and L. Ghivelder. *Physical Review B* 81, 024432 (2010).
- Planar magnetic interactions in the hulsite-type oxyborate $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$; D. C. Freitas, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, C. B. Pinheiro, J. A. L. C. Resende, G. G. Eslava and L. Ghivelder. *Physical Review B* 81, 174403 (2010).

Referências Bibliográficas

- [1] Continentino M.A., Fernandes J.C., Guimarães R.B., Boechat B. and Saguia A. (2005) *Frontiers in Magnetic Materials*, Ed.: A.V. Narlikar, Publisher: Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 385-413, ISBN-10 3-540-24512-X.
- [2] R.B. Guimarães, M. Mir, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fontes, D.R.S. Candela and E. Baggio-Saitovitch *Physical Review B* 60, 6617 (1999).
- [3] J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino, L. Ghivelder, and R. S. Freitas, *Physical Review B* 61, R850 (2000).
- [4] M. Mir, R.B. Guimarães, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, A.C. Dorignetto, Y.P. Mascarenhas, J. Ellena, E.E. Castellano, R.S. Freitas and L. Ghivelder *Physical Review Letters* 87, 147201 (2001).
- [5] P. Bordet and E. Suard, *Physical Review B* 79, 144408 (2009).
- [6] A. Latgéand M.A. Continentino, *Physical Review B* 66, 094113 (2002).
- [7] M.H. Whangbo, H.J. Koo, J Dumas and M.A. Continentino, *Inorganic Chemistry* 41, 2193 (2002).
- [8] E. Vallejo and M. Avignon, *Physical Review Letters* 97, 217203 (2006).
- [9] N.A. Yamnova, M.A. Simonov and N.V. Belov *Doklady Akademii Nauk SSSR* 238, 1094 (1978).
- [10] J.A. Konnert, D.E. Appleman, J.R. Clark, L.W. Finger, T. Kato, and Y. Miura, *Am. Mineral* 61, 116 (1976).
- [11] K. Bluhm, K. Müller-Buschbaum, and L. Walz, *Journal of Less Common Metals* 158, 339 (1990).

- [12] Ye.N. Diman and I.Ya. Nekrasov, Doklady Akademii Nauk SSSR 189, 1351 (1969).
- [13] D. C. Freitas, M.A. Continentino, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, J. Ellena and L. Ghivelder, Physical Review B 77, 184422 (2008).
- [14] D. C. Freitas, M.A. Continentino, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, E. P. Oliveira and R. E. Santelli, J. Ellena, G. G. Eslava and L. Ghivelder, Physical Review B 79, 134437 (2009).
- [15] N.V. Kazak, N.B. Ivanova, O.A. Bayukov, S. G. Ovchinnikov, A.D. Vasiliev, V.V. Rudenko, J. Bartolomé, A. Arauzo and Yu.V. Knyazev, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323, 521 (2011).
- [16] D. C. Freitas, R. B. Guimarães, D. R. Sanchez, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, J. Ellena, A. Kitada, H. Kageyama, G. G. Eslava and L. Ghivelder. Physical Review B 81, 024432 (2010).
- [17] D. C. Freitas, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, C. B. Pinheiro, J. A. L. C. Resende, G. G. Eslava and L. Ghivelder. Physical Review B 81, 174403 (2010).
- [18] R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofte and N. Thorup Zeitschrift fur Kristallographie 189, 33 (1989).
- [19] J.L.C. Rowsell, N.J. Taylor and L.F. Nazar Journal of Solid State Chemistry 174, 189 (2003).
- [20] Enraf-Nonius COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands, (1997 - 2000).
- [21] Z. Otwinowski, W. Minor, in *Methods in Enzymology*, 276; C.W. Carter Jr. and R.M. Sweet eds., Academic Press, New York (1997).
- [22] P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, Acta Cryst. 18, 1035 (1965).
- [23] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Germany (1997).
- [24] G.M. Sheldrick, SHELXL-97 Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Germany (1997).
- [25] L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 32, 837 (1999).

- [26] G. Bergherhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 101, 221 (1996).
- [27] International Tables for Crystallography, vol. A, p. 161, edited by Theo Hahn, fifth edition, published for The International Union of Crystallography by SPRINGER, Dordrecht, The Netherlands (2005).
- [28] Richard M. Wood and Gus J. Palenik Inorg. Chem. 37, 4149 (1998).
- [29] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th ed. (Wiley, New York, 1976, p. 167 , 444.
- [30] N. B. Ivanova, A. D. Vasiliév, D. A. Velikanov, N. V. Kazak, S. G. Ovchinnikov, G. A. Petrakovskii, and V. V. Rudenko, Phys. Solid State 49, 651 (2007).
- [31] J. Larrea, D. R. Sánchez, F. J. Litterst, E. M. Baggio-Saitovitch, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino, Physical Review B 70, 174452 (2004).
- [32] M. Braun and E.R. Kohlhaas, Physica Status Solidi, 12, 429 (1965).
- [33] S. V. Vonsovskii, Magnetism, cap. 22 Editor:John Wiley (1994).
- [34] Clarence Zenner,Physical Review B 82, 403 (1951).
- [35] D. J. Garcia, K. Hallberg, C. D. Batista, M. Avignon, and B. Alascio, Physical Review Letters 85, 3720 (2000); H. Aliaga, B. Normand, K. Hallberg, M. Avignon, and B. Alascio, Physical Review B 64, 024422 (2001).
- [36] A. Wiedenmann, P. Burlet and R. Chevalier, J. Magn. Mater. 15-18, 216 (1980).
- [37] H. Neuendorf and W. Gunsser, J. Magn. Mater. 173, 117 (1997).
- [38] P. Bordet, B. Anterion, M. Mir, R.B. Guimarães, J.C. Fernandes, M. Continentino, Acta Crystallogr. A58 (suplemento), C363 (2002). P. Bordet, E. Suard, Acta Crystallogr. A61, C57 (2005).
- [39] J. P. Attfield, J. F. Clarke and D. A. Perkins Physica B 180 181, 581 (1992).

- [40] G.A. Petrakovskii, L.N. Bezmaternykh, D.A. Velikanov, A.M. Vorotynov, O.A. Bayukov and M. Schneider, *Physics of the Solid State* 51, 2077 (2009).
- [41] J.C. Fernandes, R.B. Guimarães, M.A. Continentino, H.A. Borges, H.A.Sulpice, J-L. Tholence, J.L. Siqueira, L.I. Zawislak, J.B.M. Cunha and C.A. dos Santos *Physical Review B* 58, 287 (1998).
- [42] J.A. Mydosh, *Spin Glasses An Experimental Introduction*, 5th ed. (Wiley, New York, 1976, p. 67.
- [43] J.C. Fernandes, R.B. Guimarães, M.A. Continentino, H.A. Borges, J.V. Valarelli and Alex Lacerda, *Physical Review B* 50, 16754 (1994).
- [44] A. A. Brovkin, I. V. Rozhdestvenskaya, and E. A. Rykova, *Crystallogr. Rep.* 47, 412 (2002).
- [45] Th. Armbruster and G. A. Lager, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 41, 1400 (1985).
- [46] C. G. F. Stenger, G. C. Verschoor, and D. J. W. Ijdo, *Mater. Res. Bull.* 8, 1285 (1973).
- [47] CRYVALISPRO, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.41 (release 06-05-2009 CrysAlis 171.NET).
- [48] R.C. Clark and J.S. Reid, *Acta Crystallogr., Section A: Found. Crystallogr.* 51, 887 (1995).
- [49] Sunil Nair, A. K. Nigam, A. V. Narlikar, D. Prabhakaran, and A. Boothroyd, *Physical Review B* 74, 132407 (2006).
- [50] *International Tables for Crystallography*, vol. C, p. 230, edited by E. Prince, third edition, published for The International Union of Crystallography by SPRINGER, Dordrecht, The Netherlands (2004).
- [51] Wener Massa, *Crystal Structure determination*, second edition, Springer. *Crystal Structure Refinement*, edited by P. Müller, published by International Union Of Crystallography, Oxford University Press.