



**INSTITUTO DE FÍSICA**  

---

**Universidade Federal Fluminense**

Propriedades Estruturais e Magnéticas da  
ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

Cynthia Paola Contreras Medrano

Niterói

Março 2013



Cynthia Paola Contreras Medrano

# Propriedades Estruturais e Magnéticas da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Física da Universidade Federal  
Fluminense como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre em  
Física

Orientador:

Professor Dalber Ruben Sánchez Candela

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

INSTITUTO DE FÍSICA

Niterói

Março 2013



# Agradecimentos

A CAPES-REUNI pelo apoio financeiro no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu amigo e orientador, Dalber R. S. Candela, pela paciência, apoio, dedicação e motivação no desenvolvimento da tese.

Ao professor João Carlos Fernandes pelos ensinamentos tanto na preparação das amostras quanto no entendimento da estrutura, e pelos conselhos.

Ao professor Frank R. de Boer da UVA-Holanda e ao professor Mucio A. Continentino do CBPF pelas discussões sobre magnetismo e pela motivação para continuar trabalhando.

Ao professor Luiz Ghivelder do IF-UFRJ pelas medidas de magnetização e calor específico, e ao professor Carlos Basílio Pinheiro pelas medidas de raios-X.

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 Gabriel Eslava pelas medidas de magnetização e calor específico no IF-UFRJ, a Julian Munevar pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer realizadas no CBPF e a Aracelis Pamphile pelo apoio nas medidas de EDX realizadas no IQ-UFF.

A Marcelo Wagner, Anderson Tomaz e Cleidson Castro pela ajuda na correção do português.

Aos meus amigos Diego Gonzales, Enrique Arias e Juan Pablo Cajahuanca, por me acolherem nos primeiros dias da minha estância nesta cidade e pelo apoio constante durante este período.



A todos meus amigos da pós-graduação do IF-UFF. Em especial ao meu grande amigo Richard com quem compartilhei a sala durante todo este período, e Raquel com quem compartilhei a moradia, pela amizade sincera.

A toda minha família, pelos conselhos e o carinho, em forma especial às minhas irmãs Evelyn e Giovana e à minha prima Amelia, por acreditarem em mim e darem a coragem e o apoio para chegar até aqui.

Aos meus pais Isidro e Rosa, por tudo o que me deram. Rosita, embora não possa te ver mais, sempre te levo em meus pensamentos. Pai obrigada por compreender minha ausência.

Ao meu namorado Carlos Enrique, por ter ficado ao meu lado todo este período, mesmo sendo desvantajoso para ele. Pelo amor, a colaboração, e o incentivo para seguir adiante. Por alegrar todos os dias longe da família.



## Resumo

Os oxiboratos exibem uma grande variedade de propriedades magnéticas e de transporte como resultado de fortes efeitos de correlação e baixa dimensionalidade.

Nesta tese apresentamos um estudo detalhado das propriedades estruturais e magnéticas da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Conseguimos sintetizar monocristais de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  de alta qualidade com o objetivo de obter informações relevantes sobre suas propriedades físicas. Este estudo foi realizado através de medidas magnéticas, termodinâmicas, de difração de raios-X e de espectroscopia Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$  numa ampla faixa de temperatura.

A estrutura do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é composta por duas subunidades na forma de escadas de 3 pernas. Um subsistema é constituído por íons de Co nos sítios 3-1-3 e o outro constituído por íons de Co nos sítios 4-2-4.

Os dados cristalográficos e aqueles obtidos por espectroscopia Mössbauer mostraram que os átomos de Sn ocupam o sítio cristalográfico mais simétrico (sítio 4) e exibem um estado de oxidação 4+.

Cálculos do número de oxidação, usando o método de soma de ligações de valência, permitiram-nos atribuir a valência 2+ para *todos* os íons de Co. Assim, a fórmula química de nossa amostra, obtida a partir de experimentos de raios-X e espectroscopia Mössbauer, é  $\text{Co}_5^{2+}\text{Sn}_1^{4+}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Estes resultados tornam o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  único entre as ludwigitas estudadas até hoje. Esta é a única ludwigita dopada num único sítio (sítio 4) com todos os íons de Co possuindo o mesmo estado de oxidação (2+).



Medidas de raios-X em monocristais de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  não mostraram nenhuma transição estrutural até 110 K. Este composto mostra um ordenamento magnético de longo alcance a baixas temperaturas. As medidas de espectroscopia Mössbauer, susceptibilidade *ac* e calor específico em função da temperatura mostraram claramente o início de um ordenamento magnético em  $T_N=81,5$  K.

Embora uma temperatura de Curie-Weiss negativa,  $\theta_{CW} = -32,5$  K, indique a presença de interações antiferromagnéticas no composto, as curvas de histerese abaixo de  $T_N$  mostram uma magnetização remanescente apontando para uma ordem ferro-, ferri-magnética ou de ferromagnetismo fraco.

Os resultados dos experimentos de espectroscopia Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$  evidenciam um acoplamento ferromagnético entre os íons de Co nos sítios 2 ao longo do eixo *c*, com os momentos magnéticos apontando na direção da componente principal do gradiente de campo elétrico do octaedro. A partir dos dados de espectroscopia Mössbauer e magnetização, uma estrutura tipo ferromagnética é proposta para o estado magnético fundamental do composto.

Este modelo é consistente com um cálculo simplificado de interações de supertroca realizado para o  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  que resulta numa orientação tipo ferromagnética dos momentos magnéticos do Co no plano *a-b*. O coeficiente  $\gamma$  (da contribuição linear à baixas temperaturas nas medidas de calor específico) do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  pode ser atribuído aos efeitos de frustração causados por uma competição entre interações de supertroca e dupla troca que ocorrem nas subunidades de baixa dimensão. O coeficiente  $\gamma$  observado para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é uma ordem de magnitude menor que o do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Este resultado indica que a diluição diamagnética do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  pelo íon não magnético do Sn reduz os efeitos de frustração. As interações de duplatroca parecem não existir no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em concordância com a ausência de íons com diferentes valências e com o baixo valor de  $\gamma$ . Estes resultados indicam que as interações de supertroca tornam-se o principal mecanismo responsável pelas propriedades magnéticas do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

Assim, o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  aparece como um composto ideal para estudar a relação entre os diferentes tipos de interações de troca e os efeitos de frustração.



# Abstract

Oxyborates exhibit a large variety of magnetic and transport properties resulting from strong correlations and low-dimensional effects.

In this thesis we present an extensive study of the structural and magnetic properties of the ludwigite  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . We have synthesized high-quality single crystals of  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  in order to get relevant information of their physical properties. This study has been carried out through x-ray diffraction, magnetic, thermodynamic and  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopy experiments in a large temperature range.

The structure of  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  is composed of two subunits in the form of three-leg ladders. One subsystem consists of Co ions in sites 3–1–3 and another one of Co ions in sites 4–2–4.

The crystal and Mössbauer spectroscopy data have shown that Sn atoms occupy the most symmetric crystallographic site 4, exhibiting an oxidation state 4+. Calculations of the oxidation number, using the bond valence sums method, allowed us to ascribe valence 2+ for *all* the Co ions. So the chemical formula of our sample, obtained from x-ray and Mössbauer spectroscopy analysis, is  $\text{Co}_5^{2+}\text{Sn}_1^{4+}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . These results make the  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  unique among the ludwigites studied until now. It is the only one to be doped in a unique equivalent site (site 4) with all the Co ions having the same oxidation state (2+).

Single crystal x-ray measurements in  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  show no structural transition down to 110K. The compound displays long-range magnetic order at low temperatures. Mössbauer spectroscopy, *ac* susceptibility and specific heat as a



function of temperature clearly shown the onset of a magnetic ordering below  $T_N = 81.5 \text{ K}$ . Although a negative Curie-Weiss temperature,  $\theta_{CW} = -32.5 \text{ K}$ , indicate the presence of antiferromagnetic interactions in the compound, the hysteresis curves below  $T_N$  show remanent magnetization indicating a ferro-, ferri-magnetic ordering or weak ferromagnetism.

$^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopy results give us evidence of a ferromagnetic coupling between Co ions in sites 2 along the  $c$ -axis with the Co magnetic moments pointing in the same direction of the main component of the EFG of the octahedra. From Mössbauer and magnetization data a ferromagnetic type structure is proposed for the magnetic ground state of the compound. This model is consistent with a simplified calculations of superexchange interactions performed for the parent  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  that resulted in a ferromagnetic type orientation of Co magnetic moments in the  $a$ - $b$  plane.

The  $\gamma$  coefficient (of the low-temperature linear-dependent contribution for the specific heat) of  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  can be attributed to frustration effects caused by a competition between superexchange and double exchange interactions occurring in the low-dimensional subunits. The  $\gamma$  coefficient observed for  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  is one order of magnitude smaller than that of  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . This result indicates that magnetic dilution of  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  by non-magnetic Sn, where only superexchange interaction seem to take place, reduces the frustration effects.

Furthermore, the superexchange interactions become the main mechanism responsible for the magnetic properties of  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

Hence, the  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  appears as an ideal counterpart compound to study the relation between different types of exchange interaction and frustration effects.



# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>3</b>
<b>Resumo</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>11</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>15</b>
<b>Capítulo 1</b>	<b>17</b>
<i>Introdução</i>	17
<b>Capítulo 2</b>	<b>21</b>
<i>Boratos Anidros</i>	21
2.1 Boratos	21
2.2 Classificação dos boratos anidros	21
2.3 Warwickitas	25
2.4 Ludwigitas	29
2.5 Ludwigita homometálica de Fe.	32
2.6 Ludwigita homometálica de Co.	37
2.7 Ludwigitas de Co dopadas com íons não magnéticos.	42
2.7.1 Ludwigita $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)$	42
2.7.2 Ludwigita de $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$	43
2.7.3 Ludwigita de $\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{BO}_3$	44
<b>Capítulo 3</b>	<b>46</b>
<i>Resultados</i>	46
3.1 Síntese da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	46
3.2 Caracterização Estrutural	50
3.2.1 Difração de raios-X em monocristais	50
3.2.2 Estado de oxidação dos íons de Co.	56
3.2.3 Distorção dos octaedros de oxigênio.	58
3.3 Medidas Magnéticas	60
3.4 Estudos por Espectroscopia Mössbauer do $^{119}\text{Sn}$ .	68
3.5 Medidas de Calor Específico	79
<b>Capítulo 4</b>	<b>85</b>
<i>Discussão</i>	85
<b>Capítulo 5</b>	<b>96</b>
<i>Conclusões</i>	96



<b>Apêndice</b> .....	<b>100</b>
Espectroscopia Mössbauer .....	100
A.1 Interações Hiperfinas. ....	103
A.2 Intensidade das linhas espectrais .....	106
<b>Referências</b> .....	<b>108</b>



## Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema da coordenação do boro com três oxigênios. ....	21
Figura 2.2: Representação esquemática do íon metálico, esfera azul, no centro do octaedro. Os íons de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas. A figura foi gerada pelo software Vesta [10]. ....	24
Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura da warwickita. a) Seção de uma fita ao longo do eixo $c$ , as bolinhas em azul claro e as de cor roxa indicam os sítios 2 e 1 respectivamente, os quais são ocupados pelos íons metálicos formando uma rede triangular com 3 comprimentos intermetálicos diferentes. b) Estrutura da warwickita no plano $a-b$ . Os eixos cristalográficos são indicados pelas setas em cada caso. As figuras foram geradas através do software Vesta [10]. ....	26
Figura 2.4: Esquema do ordenamento de carga na estrutura cristalina da warwickita homometálica de Fe. a) Configuração da fase ortorrômbica acima de 317K. b) Possível configuração na fase monocínica. Os círculos cheios representam os íons trivalentes e a linha pontilhada indica a fronteira de domínios ordenados [13]. ....	27
Figura 2.5: Projeção sobre o plano $bc$ ( $b$ horizontal, $c$ vertical) da warwickita homometálica de Fe, os momentos magnéticos são quase paralelos ao eixo $a$ , nas direções $+$ ou $-$ [13]. ....	27
Figura 2.6: Configuração de ordenamento de carga em $Fe_2OBO_3$ [13]. ....	28
Figura 2.7: Medida de $M(H)$ a 2, 5 e 150 K para o $Fe_2OBO_3$ [11]. ....	28
Figura 2.8: Estrutura da ludwigita projetada no plano $(a,b)$ , os sítios 2 e 4 são representados pelos octaedros de cor roxa e os sítios 1 e 3 pelos octaedros cor azul. As setas mostram a direção dos eixos cristalográficos. A figura foi gerada através do software Vesta [10]. ....	29
Figura 2.9: Estruturas esquemáticas das tríades ao longo do eixo $c$ . Do lado superior da figura a tríade 4-2-4, à direita mostra o esquema da escada (de cor marrom) formada pelos íons correspondentes. Do lado inferior da figura, a tríade 3-1-3, à direita, mostramos a escada formada pelos íons correspondentes. As setas indicam a direção dos eixos cristalográficos em cada caso. As linhas em preto delimitam as celas unitárias em cada caso. A figura foi gerada através do software Vesta [10]. ....	30
Figura 2.10: Transição estrutural da ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ , do lado esquerdo a estrutura a temperaturas maiores a 283K, do lado direito a estrutura a temperaturas menores. $C'=2c$ [3]. ....	32
Figura 2.11: Ordenamento de carga e formação de pares de valência mista dos íons de Fe a partir de 300 K [16]. ....	33
Figura 2.12: Transição antiferromagnética a 112K. Do lado esquerdo, a medida de Mössbauer de amostra em pó [22]. Do lado direito, as medidas de histerese na direção $a$ , onde o detalhe mostra a medida da susceptibilidade ao longo do eixo $a$ com pico nesta temperatura [30]. ....	33
Figura 2.13: Ordenamento da escada 3-1-3. Do lado esquerdo, a medida de magnetização com temperatura mostra um pico à 74 K. Do lado direito na medida da susceptibilidade, observa-se o pico na mesma temperatura[22]. ....	34
Figura 2.14: Dependência da temperatura nas medidas de Mössbauer. O intervalo de temperatura para cada tipo de ordenamento é delimitado. Do lado esquerdo, o campo hiperfino em função da temperatura. Do lado direito, os ângulos entre o campo magnético	



hiperfino e a gradiente de campo elétrico. Os íons são diferenciados pela carga elétrica e o sítio cristalográfico [18].....	35
Figura 2.15: Projeção da magnetização na direção do campo aplicado $H = 50\text{kOe}$ . Observa-se a mudança na direção de magnetização do eixo $a$ ao eixo $b$ [30]. .....	35
Figura 2.16: Medidas de magnetização na direção $a$ , $M_a(T)$ , e na direção $b$ , $M_b(T)$ , da ludwigita homometálica de Fe [30]. .....	36
Figura 2.17 : Isotermas da magnetização versus campo magnético, acima e abaixo da transição a 74 K na ludwigita homometálica de Fe [22]. .....	36
Figura 2.18: Estrutura magnética a 82 K (esquerda) e 10 K (direita) da ludwigita homometálica de Fe. A 82 K: Fe1 e Fe3: branco (sem momento); Fe2: cinza, Fe4: preto. A 10 K: Fe1 e Fe3: cinza-claro, Fe2: cinza-escuro, Fe4: preto [16]. .....	37
Figura 2.19: $M(H)$ da ludwigita homometálica de Co. (a) Magnetização na direção $b$ , (b) magnetização na direção $c$ , (c) magnetização nas direções $a$ , $b$ , e $c$ a $T = 2\text{ K}$ [26]. .....	39
Figura 2.20: Ciclo de histerese da magnetização do $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em cristais aleatoriamente orientados a 2 K e 10 K [4]. .....	40
Figura 2.21: Medidas de calor específico das ludwigitas homometálicas de ferro e cobalto [4]. .....	41
Figura 2.22: Medidas de calor específico em diferentes campos da ludwigita homometálica de Co [4]. .....	41
Figura 2.23: Medidas magnéticas e de calor específico na ludwigita de $\text{Co}_5\text{TiO}_2\text{BO}_3$ . (a) Parte real da susceptibilidade, (b) parte imaginária da susceptibilidade, (c) Medidas de Calor específico de diferentes ludwigitas, (d) Medida de $M(H)$ [5]. .....	42
Figura 2.24: Medidas de $M$ versus $H$ da ludwigita de $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$ [6]. .....	43
Figura 2.25: Comparação da magnetização nas direções cristalográficas $a$ e $b$ à temperatura de 70 K e 4,2 K [7] .....	44
Figura 3.1: Micrografia de cristais de $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . .....	47
Figura 3.2: Difratoograma de raios-X à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Co}_5\text{SnO}_2\text{BO}_3$ em pó. Os pontos são os dados experimentais, a linha vermelha corresponde ao espectro calculado pelo método de Rietveld e as linhas verticais indicam os planos de reflexão. ....	48
Figura 3.3: Espectro de EDX da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os picos correspondentes ao Sn são indicados pelas setas. ....	49
Figura 3.4: Estrutura esquemática da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os números indicam os 4 sítios cristalográficos não equivalentes e o quadrado em linha preta corresponde à cela unitária. A figura foi gerada pelo software Vesta [10]. .....	50
Figura 3.5: Os sítios 1 e 3 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rodado gradualmente entorno do eixo $b$ de forma de exibir a escada de três pernas formada pelos íons metálicos nos sítios 3-1-3 ao longo do eixo $c$ . As figuras foram geradas com a ajuda do software Vesta. ....	52
Figura 3.6: Sítios 2 e 4 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rodado gradualmente entorno de um eixo particular de forma a exibir a escada de três pernas formada pelos íons metálicos nos sítios 4-2-4 ao longo do eixo $c$ . As figuras foram geradas com ajuda do software Vesta .....	52
Figura 3.7: Magnetização em função da temperatura sob campo aplicado de 0,1 e 1 T da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . .....	61



Figura 3.8: Inverso da magnetização em um campo magnético aplicado de 1T da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .....	63
Figura 3.9: Medida da susceptibilidade real em função da temperatura da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .....	65
Figura 3.10: Partes real ( $\chi'$ ) e imaginária ( $\chi''$ ) da susceptibilidade ac em função da temperatura para frequências de 0,1, 1 e 10 kHz da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .....	65
Figura 3.11: Ciclo de histerese da magnetização a 2K, 10K, 50 K e 100 K da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .....	67
Figura 3.12: Espectros Mössbauer a 300, 84, 82, 80, 60 e 4.2 K. Os pontos pretos correspondem aos dados experimentais, as linhas sólidas correspondem ao ajuste feito com o programa NORMOS. Todos os espectros foram ajustados com um único subespectro (correspondendo a um único sítio) com exceção do espectro a 82 K e 4.2K onde foram utilizados dois subespectros. ....	70
Figura 3.13: Campo magnético hiperfino versus temperatura. A linha tracejada é uma guia para o olho. ....	72
Figura 3.14: Campo magnético hiperfino transferido normalizado ( $B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)$ ) versus a temperatura reduzida ( $T/T_N$ ). Os quadrados são os valores experimentais e as linhas vermelha e azul correspondem as curvas de Brillouin para $J= 1/2$ e $J= 2,1$ . ....	73
Figura 3.15: Espectros Mössbauer a 4,2 K com campo magnético externo do $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os pontos pretos são os dados experimentais, as linhas sólidas correspondem aos ajustes. ....	75
Figura 3.16: Campo magnético efetivo $B_{eff}$ em função do campo magnético externo $B_{ext}$ para a ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os valores para a componente principal Sn(4) (~92,4% da área de absorção) estão indicado com símbolos cheios enquanto que os valores correspondentes à componente minoritária Sn(2) (~7,6%) estão indicados com símbolos abertos. As linhas cheias são uma guia para o olho. ....	77
Figura 3.17: $B_{eff} - B_{ext}$ versus $B_{ext}$ . As linhas pontilhadas são uma guia para o olho. ....	78
Figura 3.18: Calor específico do $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ representado como $C/T$ versus $T$ . As outras medidas de calor específico foram tomadas das referências [4], [5], [21]. ....	79
Figura 3.19: Entropia em função da temperatura obtida a partir da curva na ..... 81	81
Figura 3.20: Calor específico representado como $C/T$ versus $T^2$ para campo aplicado de 0 T, 1 T e 9 T. ....	82
Figura 3.21 : Calor específico do $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ representado como $C/T$ versus $T$ , para diferentes campos magnéticos aplicados. ....	84
Figura 4.1: Estrutura magnética proposta para o $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ considerando unicamente interações de supertroca [28]. ....	89
Figura 4.2: Campo magnético hiperfino normalizado ( $B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)$ ) versus a temperatura reduzida ( $T/T_N$ ) da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ e da escada 3-1-3 do $\text{Fe}_3(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (este último tomado da referência[18]). ....	92
Figura 4.3: Esquema do ordenamento dos spins a baixas temperaturas $T \ll T_N$ na escada 4-2-4. ....	94
Figura 4.4: Esquema do ordenamento dos spins a baixas temperaturas $T \ll T_N$ para a escada 3-1-3. ....	94
Figura 4.5: Modelo de spins para a ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . ....	95



Figura 5.1: Distribuição estatística do efeito do recuo nas energias dos fótons de emissão e absorção correspondentes a átomos livres. ....	100
Figura 5.2: Representação do experimento de Mössbauer. As barras de absorção indicam a intensidade da absorção ressonante, quando a linha de emissão é deslocada por modulação Doppler com velocidades $v_1$ , $v_2$ , até , $v_5$ .....	102
Figura 5.3: Esquema do decaimento nas fontes de $^{119}\text{Sn}$ . ....	102
Figura 5.4: Esquema do deslocamento dos níveis de energia e o deslocamento do espectro respectivo. ....	104
Figura 5.5: Deslocamento hiperfino devido à interação quadrupolar elétrica do nível $l=3/2$ e o espectro Mossbauer correspondente. O espectro se apresenta deslocado por $\delta$ . (Desdobramento característico do $^{119}\text{Sn}$ e do $^{57}\text{Fe}$ ). ....	105
Figura 5.6: Desdobramento dipolar magnético dos níveis nucleares no $^{119}\text{Sn}$ e $^{57}\text{Fe}$ e o espectro Mössbauer correspondente. ....	106



## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Classificação dos boratos anidros dada pela New Dana Classification na Mineralogy Database [9].	22
Tabela 2.2: Grupos espaciais das warwickitas.	25
Tabela 2.3: Ocupação dos íons divalentes e trivalentes nos sítios cristalográficos de 3 Warwickitas.	26
Tabela 2.4: Distância mínima entre íons em posições não equivalentes.	31
Tabela 2.5: Comparação das propriedades físicas das ludwigitas homometálicas de Co e Fe...	38
Tabela 3.1: Resultados semiquantitativos das medidas de EDX na amostra $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ mostrando a porcentagem de cada elemento presente na amostra.	49
Tabela 3.2: Dados cristalinos do refinamento estrutural dos espectros de raios-X a 110K.	53
Tabela 3.3: Distâncias entre os íons metálicos e os oxigênios nos octaedros dos sítios 1 e 2.	54
Tabela 3.4: Distâncias entre o íon metálico no sítio 4 (M(4)) e os oxigênios que formam o octaedro envolta.	55
Tabela 3.5: Distâncias entre o íon metálico no sítio 3 (M(3)) e os oxigênios que formam o octaedro envolta.	55
Tabela 3.6: Distâncias entre os íons metálicos contíguos.	55
Tabela 3.7: Distância entre íons vizinhos correspondentes a um mesmo sítio cristalográfico (ao longo do eixo c). O volume da cela unitária correspondente a cada composto é mostrado na última coluna ( $\text{Å}^3$ ).	56
Tabela 3.8: Números de oxidação para os íons de Co na ludwigita de $\text{Co}_5\text{SnO}_2\text{BO}_3$ .	57
Tabela 3.9: Valores da componente principal do GCE Vzz para diferentes ludwigita incluindo o $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .	59
Tabela 3.10: Valores de Vzz para os diferentes sítios e as correspondentes porcentagens de ocupação encontrados para diferentes amostras. Os dados de ocupação foram obtidos de [4,5,7, e. t.].	59
Tabela 3.11: Parâmetros Mössbauer da ludwigita de $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ para temperaturas entre 300 K e 4,2 K.	71
Tabela 3.12: Parâmetros Mössbauer obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer medidos à 4,2 K com diferentes campos magnéticos externos.	76
Tabela 3.13: Parâmetros $\gamma$ e $\beta$ obtidos do ajuste linear de $C/T$ versus $T^2$ (figura 3.20). $\theta_D$ é a temperatura de Debye obtida através da equação (16).	83
Tabela 5.1: Parâmetros magnéticos da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . $C$ é a constante de Curie em $10^{-3} \text{ emuK/gOe}$ , $\theta_{CW}$ é a temperatura de Curie-Weiss em graus Kelvin, $T_N$ é a temperatura de Néel também em graus Kelvin, $m_{\text{eff}}$ é o momento paramagnético efetivo por fórmula unitária ou por átomos em unidades de magnétons de Bohr, $m_0^{\text{calc}} = gS\mu_B$ é momento magnético de saturação à baixas temperaturas em unidades de magnétons de Bohr por fórmula unitária, e	



$m_0^{\text{exp}}$ é o momento magnético de saturação à baixas temperaturas observado experimentalmente em unidades de magnétons de Bohr por formula unitária.....	97
Tabela 5.2: Probabilidades da transições dipolar magnéticas 3/2, 1/2. [39].....	107

# Capítulo 1

---

## Introdução

---

Nos últimos anos os oxiboratos anidros com metais de transição  $3d$  tem chamado a atenção da comunidade científica devido à ampla variedade de propriedades estruturais, magnéticas e de transporte determinada pela combinação de correlações fortes e efeitos de baixa dimensionalidade. Eles formam uma família de compostos possuindo várias composições químicas com ao menos dez estruturas cristalinas diferentes conhecidas [1]. Aqueles com fórmula química geral  $M_2^{+2}M'^{+3}OBO_3$  cristalizam como *warwickitas*, enquanto que as *ludwigitas* têm a fórmula geral  $M_2^{+2}M'^{+3}O_2BO_3$ .

Particularmente as ludwigitas contendo o metal trivalente  $M' = Fe^{3+}$  têm como metais divalentes  $M = Mg, Fe, Co, Ni$  ou  $Cu$  [2]. Os diferentes sítios cristalográficos não equivalentes ocupados pelos íons metálicos e o caráter hierárquico das interações de intertroca, basicamente, complica e enriquece o comportamento magnético nestes compostos. Sítios cristalográficos não equivalentes podem ser ocupados por íons metálicos de diferentes valências e como consequência estas estruturas apresentam uma grande variedade de estruturas internas, o que provavelmente determina as respectivas propriedades físicas. Assim as ludwigitas são bons exemplos de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados de baixa dimensionalidade apresentando uma variedade extensa de propriedades magnéticas.

As duas únicas ludwigitas homometálicas ( $M = M'$ ) conhecidas até hoje são o  $Fe_3O_2BO_3$  e o  $Co_3O_2BO_3$ , embora elas sejam estruturalmente muito parecidas, elas apresentam propriedades físicas bem diferenciadas.



Na ludwigita homometálica  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  uma coexistência do ordenamento magnético do  $\text{Fe}^{3+}$  e paramagnetismo do  $\text{Fe}^{2+}$  foi observada entre 70 e 112 K. Além do mais, uma súbita mudança estrutural, a qual dimeriza pares de íons de Fe ao longo de unidades estruturais na forma de escada de três pernas “three-leg ladders” (3LL), ocorre neste composto [3].

Estas observações sugeriram uma pesquisa das propriedades magnéticas e estruturais de outra e única ludwigita homometálica conhecida, a ludwigita de cobalto:  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Surpreendentemente, um estudo cuidadoso mostrou que a ludwigita homometálica de cobalto não apresenta nenhuma das propriedades características da ludwigita de Fe [4]. A ludwigita de cobalto sofre somente uma transição magnética em vez de duas como acontece na ludwigita de Fe. Este composto se ordena magneticamente abaixo de  $T_N = 42$  K onde as interações ferromagnéticas parecem ser as mais importantes. Nenhuma transição estrutural foi observada neste composto, contrastando com a ludwigita de Fe.

Assim, o estudo foi estendido às ludwigitas contendo íons de Fe, Co e Ni tais como o  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  [2]. Nestes compostos, os íons trivalentes ocupam os sítios nas pernas laterais das 3LL como acontece nas ludwigitas homometálicas. Observou-se que estas ludwigitas se comportam, em alguns aspectos, de forma similar às ludwigitas homometálicas de ferro. Resfriando estes sistemas os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  se ordenam antiferromagneticamente enquanto os íons divalentes permanecem paramagnéticos. O ordenamento magnético dos íons trivalentes  $\text{Fe}^{3+}$  acontece à temperaturas muito próximas daquela em que eles se ordenam no  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Porém, à temperaturas mais baixas, eles apresentam um comportamento mais complexo. Apesar da ausência de desordem posicional indicado pelos resultados de raios-X, os íons divalentes simplesmente se congelam sem um sinal termodinâmico verdadeiro de uma transição magnética. Isto é mostrado através de medidas de susceptibilidade magnética e experimentos de calor específico realizado nestes sistemas acima de 2K. A ludwigita de cobalto  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  apresenta um ferromagnetismo reentrante, com um forte campo coercitivo, na faixa de temperatura na qual os spins do  $\text{Co}^{2+}$  se congelam. Por sua vez, o  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  apresenta apenas uma histerese muito fraca à temperaturas muito baixas.



Resultados de difração de raios-X em monocristais de  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  à temperatura ambiente e 150 K mostraram que não há transições de fase estrutural nesta faixa de temperatura. Além do mais, estes resultados forneceram evidência da ausência de qualquer desordem cristalográfica para a ocupação dos sítios metálicos[2].

Por outro lado, na tentativa de entender melhor o comportamento magnético complexo destes materiais passou-se ao estudo da diluição diamagnética do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  com metais não magnéticos tais como o Ti, Mg e Ga. Assim foi sintetizada a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  e os resultados mostraram que este composto não apresenta uma ordem magnética de longo alcance e o sistema vai para um estado de vidro-spin à baixas temperaturas [5]. Devemos ressaltar que neste composto o íon não magnético Ti ocupa os sítios 1 e 4. Os sítios 4 estão igualmente ocupados por íons de Ti e Co de uma forma aleatória, enquanto que 30 % dos sítios 1 são ocupados por íons de Ti. Quer dizer, neste composto o íon não magnético Ti substitui íons de Co nas duas sub-redes formadas pelas escadas de três pernas 3-1-3 e 4-2-4 criando uma “desordem magnética” em todo o sistema.

Analogamente, a substituição dos íons não magnéticos  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$  por uma fração dos íons de Co (formando o composto  $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$ ) leva ao desaparecimento da ordem magnética de longo alcance e a formação de um estado de vidro-spin [6].

Na ludwigita diluída diamagneticamente  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{BO}_3$  o Ga ocupa sítios correspondentes a uma única sub-rede, a 4-2-4. Os sítios 4 e 2 contêm 54,4% e 15,5 % de  $\text{Ga}^{3+}$ , respectivamente [7]. O fato do  $\text{Ga}^{3+}$  substituir o  $\text{Co}^{3+}$  no sítio 4 e o  $\text{Co}^{2+}$  no sítio 2, possibilita a presença de íons de  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios 4 (além de íons  $\text{Co}^{3+}$ ). Assim, com a presença de íons de Co em diferentes estados de oxidação (3+ e 2+) é de se esperar que as interações de supertroca e dupla troca determinem as propriedades magnéticas deste composto. A introdução do Ga no  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  leva a um enfraquecimento das interações magnéticas e conseqüentemente a uma diminuição da temperatura de transição magnética. O caráter da ordem magnética parece continuar sendo ferrimagnético (similar a da ludwigita de Co) com os momentos magnéticos orientados no plano cristalográfico  $a-b$  [7].



Ainda continua um problema desafiador entender exatamente a razão do comportamento físico diferenciado destas ludwigitas. Neste trabalho nós dopamos a ludwigita de Co com íons não magnéticos de Sn, formando o composto  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , com o objetivo estudar os efeitos da diluição diamagnética nas propriedades físicas.

Os resultados de difração de raios-x, magnetização, calor específico e espectroscopia Mössbauer, mostraram que as propriedades físicas do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  são completamente diferentes das outras ludwigitas onde a diluição diamagnética é feita com outros íons não magnéticos (Ti, Mg, Ga).

O metal não magnético Sn substitui majoritariamente os íons de Co no sítio 4 adotando um estado de oxidação 4+. A introdução de Sn homogeneiza os estados de oxidação dos Co, fazendo com que todos eles assumam o mesmo estado de oxidação ( $\text{Co}^{2+}$ ) e de spin ( $S = 3/2$ ), fortalece as interações magnéticas e eleva a temperatura de transição magnética ( $T_N = 81,5$  K). Os resultados das medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer permitem propor um modelo de estrutura de spin tipo ferromagnético para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Esta estrutura de spin proposta para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  concorda plenamente com um modelo de spin proposto para o  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  baseado unicamente em interações de supertroca. Estes resultados indicam que as interações de supertroca tornam-se o principal mecanismo responsável pelas propriedades magnéticas do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Medidas de calor específico sugerem que a diluição diamagnética da ludwigita de Co com íons de Sn reduzem os efeitos de frustração ou desordem magnética devido muito provavelmente ao desaparecimento das interações de dobletroca.

Com estas características a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  torna-se um composto único, não somente entre as ludwigitas heterometálicas senão também entre as homometálicas, já que é a única onde todos os íons metálicos 3d (Co) possuem o mesmo estado de oxidação.

# Capítulo 2

---

## Boratos Anidros

---

### 2.1 Boratos

Os boratos, em geral, são minerais com química e estrutura complexa principalmente devido ao fato do boro ser um íon de tamanho pequeno e de natureza trivalente (veja Figura 2.1) que permite a formação de estruturas tipo cadeias, camadas ou grupos múltiplos isolados. Os mineralogistas têm identificados muitos minerais com boro, mas a maior parte se encontra raramente na natureza [8].

Os boratos são ordenados em 4 classes: boratos anidros (sem água na composição), boratos anidros contendo hidroxila ou halogênio (ex. *Boracite*  $Mg_3B_7O_{13}Cl$ ), boratos hidratados contendo hidroxila ou halogênio (ex. *Bórax*  $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ ) e boratos compostos.

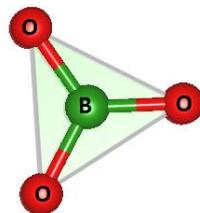


Figura 2.1: Esquema da coordenação do boro com três oxigênios.

### 2.2 Classificação dos boratos anidros

Os boratos anidros são classificados de muitas maneiras, mas na área de mineralogia são ordenados por classes baseadas na composição [9]. Cada classe é subdividida em tipos



de minerais com características atômicas comuns. Os tipos são subdivididos em grupos de minerais com semelhanças estruturais. Nesta ordem os boratos anidros estão classificados como se mostra na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Classificação dos boratos anidros dada pela New Dana Classification na Mineralogy Database [9].

**Classe: Boratos Anidros**

<i>Tipo: Estruturas com fórmula (A)2 XO4</i>			
Espécie	Fórmula química	Grupo espacial *	
		Símbolo reduzido	Símbolo completo
Grupo: Sem nome			
<i>Sinhalite</i>	MgAlBO <sub>4</sub>	Pbmm	2/m 2/m 2/m
Grupo: Sem nome			
<i>Behierite</i>	(Ta,Nb)BO <sub>4</sub>	I 4 <sub>1</sub> /amd	4/m 2/m 2/m
<i>Schiavinitoite</i>	(Nb,Ta)BO <sub>4</sub>	I 4 <sub>1</sub> /amd	4/m 2/m 2/m
<i>Tipo: Estruturas com fórmula (A)2 BO2 [XO3]</i>			
Grupo: Ludwigite			
Espécie	Fórmula química	Grupo espacial *	
		Símbolo reduzido	Símbolo completo
<b>Ludwigite</b>	Mg <sub>2</sub> Fe <sup>+++</sup> BO <sub>5</sub>	Pbam	2/m 2/m 2/m
<i>Vonsenite</i>	Fe <sup>++</sup> <sub>2</sub> Fe <sup>+++</sup> BO <sub>5</sub>	Pbam	2/m 2/m 2/m
<i>Azoproite</i>	(Mg,Fe <sup>++</sup> ) <sub>2</sub> (Fe <sup>+++</sup> ,Ti,Mg)BO <sub>5</sub>	Pbam	2/m 2/m 2/m
<i>Bonaccordite</i>	Ni <sub>2</sub> Fe <sup>+++</sup> BO <sub>5</sub>	Pbam	2/m 2/m 2/m
<i>Chestermanite</i>	Mg <sub>2</sub> (Fe <sup>+++</sup> ,Mg,Al,Sb <sup>++++</sup> )BO <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Pbam	2/m 2/m 2/m
<i>Fredrikssonite</i>	Mg <sub>2</sub> (Mn <sup>+++</sup> ,Fe <sup>+++</sup> )O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )	Pbam	2/m 2/m 2/m
Grupo: Sem nome			
<b>Warwickite</b>	Mg(Ti,Fe <sup>+++</sup> ,Al)(BO <sub>3</sub> )O	Pnam	2/m 2/m 2/m
<i>Yuanfuliite</i>	(Mg,Fe <sup>++</sup> ) <sub>2</sub> (Fe <sup>+++</sup> ,Al,Mg,Ti,Fe <sup>++</sup> )(BO <sub>3</sub> )O	Pnam	2/m 2/m 2/m
Grupo: Sem nome			
<b>Hulsite</b>	(Fe <sup>++</sup> ,Mg) <sub>2</sub> (Fe <sup>+++</sup> ,Sn)O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )	P2/m	2/m
<i>Magnesiophulsite</i>	(Mg,Fe <sup>++</sup> ) <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>+++</sup> ,Sn <sup>++++</sup> )O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )	P2/m	2/m
<i>Aluminomagnesiophulsite</i>	Mg <sub>2</sub> (Al,Mg,Sn)(BO <sub>3</sub> )O <sub>2</sub>	P2/m	2/m
Grupo: Sem nome			
<i>Pinakiolite</i>	Mg <sub>2</sub> Mn <sup>+++</sup> O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )	C2/m	2/m
Grupo: Sem nome			
<i>Orthopinakiolite</i>	(Mg,Mn <sup>++</sup> ) <sub>2</sub> Mn <sup>+++</sup> BO <sub>5</sub>	Pnnm	2/m 2/m 2/m
Grupo: Sem nome			
<i>Takeuchiite</i>	Mg <sub>2</sub> Mn <sup>+++</sup> O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )	Pnnm	2/m 2/m 2/m



<i>Tipo: Estruturas com fórmula (A)m(B)n BO2 [XO3]p</i>			
Espécie	Fórmula química	Grupo espacial *	
		Símbolo reduzido	Símbolo completo
Grupo: Sem nome			
<i>Sassolite</i>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	P-1	-1
Grupo: Sem nome			
<i>Kotoite</i>	Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Pnmn	2/m 2/m 2/m
<i>Yuanfuliite</i>	Mn <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Pnmn,Pmmn	2/m 2/m 2/m
Grupo: Sem nome			
<i>Nordenskiöldine</i>	CaSnB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	R -3	-3
<i>Tusionite</i>	MnSn <sup>+++</sup> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R -3	-3
Grupo: Sem nome			
<i>Peprossiite-(Ce)</i>	(Ce,La)(Al <sub>3</sub> O) <sub>2/3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	P-62m	-62m
Grupo: Sem nome			
<i>Takedaite</i>	Ca <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R -3c	2/m
<i>Tipo: Estruturas com fórmula (A)2 (X2O5)</i>			
Espécie	Fórmula química	Grupo espacial *	
		Símbolo reduzido	Símbolo completo
Grupo: Sem nome			
<i>Suanite</i>	Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub> /a	2/m
Grupo: Sem nome			
<i>Kurchatovite</i>			
Grupo: Sem nome			
<i>Clinokurchatovite</i>	Ca(Mg,Fe <sup>++</sup> ,Mn)B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub> /b	2/m
<i>Tipo: Estruturas com fórmulas variadas</i>			
Espécie	Fórmula química	Grupo espacial *	
		Símbolo reduzido	Símbolo completo
Grupo: Sem nome			
Grupo: Sem nome			
<i>Metaborite</i>	HBO <sub>2</sub>	P-43m	-43m
Grupo: Sem nome			
<i>Calciborite</i>	CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pccn	2/m 2/m 2/m
<i>Santarosaite</i>	CuB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	I-42d	-4 2m
Grupo: Sem nome			
<i>Johachidolite</i>	CaAlB <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Cmma	2/m 2/m 2/m



Os boratos anidros onde o boro forma grupos aniônicos ortoborato  $(\text{BO}_3)^{3-}$  são chamados de oxiboratos e onde forma grupos aniônicos piroborato  $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$  são chamados simplesmente de piroboratos. Os oxiboratos são compostos que se caracterizam por apresentar alta anisotropia estrutural que é revelada pela morfologia dos cristais que crescem sob a forma de agulhas ou plaquetas, eles são chamados assim já que possuem um ou dois íons de oxigênio por fórmula química não ligados ao boro. Nos piroboratos, ao contrário, todos os íons de oxigênio estão ligados aos íons de boro e por isso são chamados de piroboratos mesmo [1].

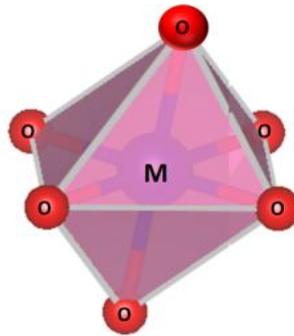


Figura 2.2: Representação esquemática do íon metálico, esfera azul, no centro do octaedro. Os íons de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas. A figura foi gerada pelo software Vesta [10].

Nos últimos anos se observaram propriedades físicas muito interessantes nos oxiboratos das espécies warwickita e ludwigita. As fórmulas químicas associadas a estas espécies são geralmente:  $\text{M}^{2+}\text{M}'^{3+}\text{OBO}_3$  para as warwickitas e  $\text{M}_2^{2+}\text{M}'^{3+}\text{O}_2\text{BO}_3$  para as ludwigitas, onde M e M' representam íons metálicos, se  $M = M'$  o oxi-borato é chamado de homometálico, mais se  $M \neq M'$  o oxiborato é chamado de heterometálico. Em ambas as espécies os íons metálicos M e M' se encontram localizados no centro de octaedros de oxigênio, como se representa na Figura 2.2. Estes íons metálicos em geral são metais de transição  $3d$  o que lhes confere propriedades físicas interessantes tais como: onda de densidade de carga e spin, cadeias magnéticas desordenadas, coexistência de paramagnetismo e ordem magnética, ordenamento de cargas, magnetismo não convencional entre outras.



## 2.3 Warwickitas

As warwickitas têm, na maior parte, estrutura cristalina com grupo espacial  $Pnam$  (N°62), onde  $a \neq b \neq c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Os lados  $a$  e  $b$  da cela unitária medem aproximadamente 10 Å enquanto o lado  $c$  mede em torno de 3 Å. As warwickitas apresentam também outras estruturas como se mostra na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Diferentes warwickitas e seus respectivos grupos espaciais.

Composto	Grupo Espacial
MgScOBO <sub>3</sub> [11]	$Pnam$
Mn <sub>2</sub> OBO <sub>3</sub> [12]	$P2_1/n$
Fe <sub>2</sub> OBO <sub>3</sub> [13]	$Pmcn$ acima de 317K
Fe <sub>2</sub> OBO <sub>3</sub> [13]	$P2_1/c$ abaixo de 317K

Nas warwickitas, os íons metálicos se encontram em dois sítios cristalográficos (sítio 1 e sítio 2), que ao longo do eixo  $c$  formam fitas de quatro colunas de octaedros com arestas comuns. Os sítios 1 estão localizados nas colunas internas das fitas e os sítios 2 estão localizados nas colunas externas, como mostrado na Figura 2.3(a). Nesta figura podemos observar que as fitas formam redes triangulares de íons metálicos que podem ser divalentes ou trivalentes. As fitas adjacentes estão unidas pelos íons de boro e pelos vértices comuns dos respectivos octaedros ( Figura 2.3(b)).

A ocupação dos metais na estrutura varia de acordo com a composição química, podendo ter ou não íons com diferentes valências em um mesmo sítio. A Tabela 2.3 mostra três exemplos disto.

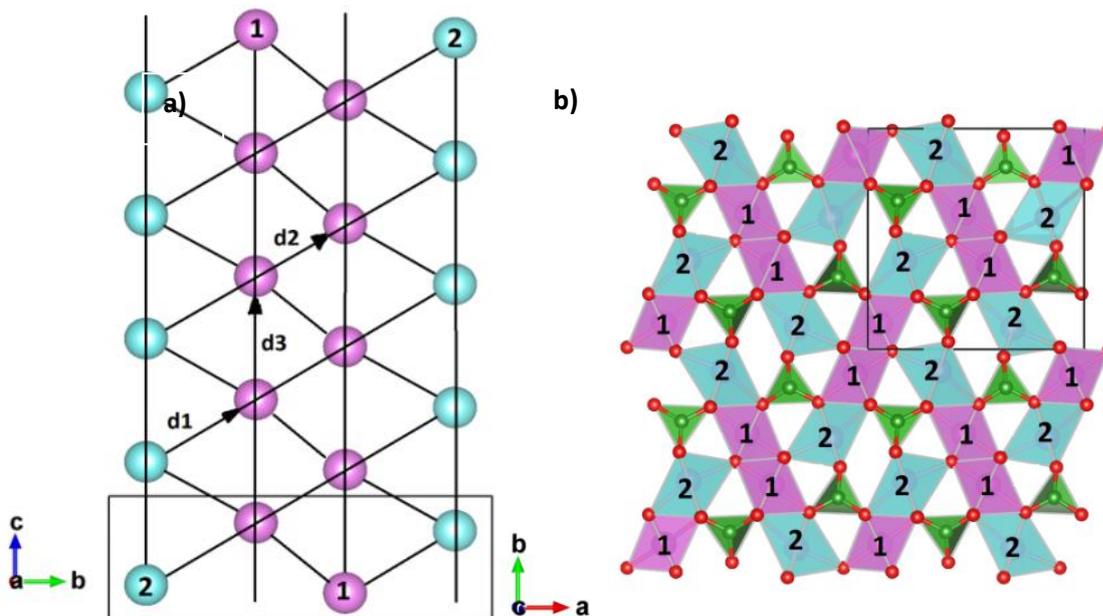


Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura da warwickita. a) Seção de uma fita ao longo do eixo  $c$ , as bolinhas em azul claro e as de cor roxa indicam os sítios 2 e 1 respectivamente, os quais são ocupados pelos íons metálicos formando uma rede triangular com 3 comprimentos intermetálicos diferentes. b) Estrutura da warwickita no plano  $a-b$ . Os eixos cristalográficos são indicados pelas setas em cada caso. As figuras foram geradas através do software Vesta [10].

Na Warwickita homometálica de manganês, os íons  $Mn^{3+}$  ocupam quase que exclusivamente o sítio 1, enquanto os íons  $Mn^{2+}$  ocupam o sítio 2 à temperatura ambiente e, portanto, cada sítio tem um estado de oxidação diferenciado. Na Figura 2.3 cada cor representa também um estado de oxidação neste material.

Tabela 2.3: Ocupação dos íons divalentes e trivalentes nos sítios cristalográficos de 3 Warwickitas.

Warwickita	Sítio 1	Sítio 2	Referência
$MgScOBO_3$	24% $Mg^{2+}$ + 76% $Sc^{3+}$	76% $Mg^{2+}$ + 24% $Sc^{3+}$	[11]
$Mn_2OBO_3$	100% $Mn^{3+}$	100% $Mn^{2+}$	[12]
$Fe_2OBO_3$	50% $Fe^{2+}$ + 50% $Fe^{3+}$	50% $Fe^{2+}$ + 50% $Fe^{3+}$	[13]

Na warwickita homometálica de ferro  $Fe_2OBO_3$  a probabilidade de ocupação dos sítios 1 e 2 é a mesma para os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , veja Tabela 2.3. Acima de 317 K a estrutura está na fase ortorrômbica e os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  estão desordenados; abaixo 317 K está na fase monoclinica e os íons se ordenam alternativamente, como se mostra na Figura 2.4.

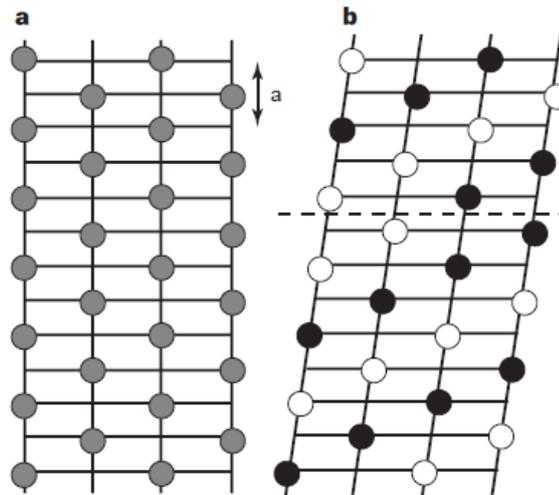


Figura 2.4: Esquema do ordenamento de carga na estrutura cristalina da warwickita homometálica de Fe. a) Configuração da fase ortorrômbica acima de 317K. b) Possível configuração na fase monoclínica. Os círculos cheios representam os íons trivalentes e a linha pontilhada indica a fronteira de domínios ordenados [13].

As medidas de difração de nêutrons [13] na warwickita homometálica de Fe indicam que as cadeias têm ordem ferromagnética nas direções indicadas com sinais + e - na Figura 2.5, este ordenamento ocorre abaixo de 155 K. As medidas de espectroscopia Mössbauer indicam que a delocalização começa a ocorrer acima de 270 K, veja Figura 2.6.

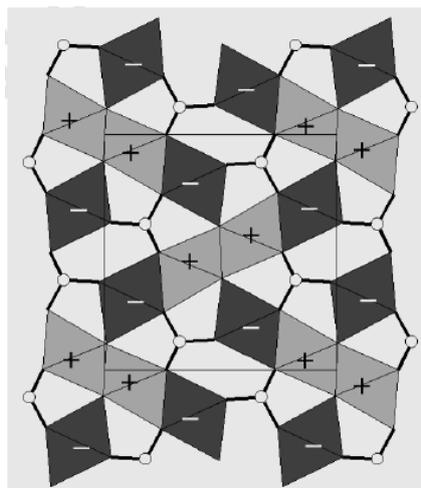


Figura 2.5: Projeção sobre o plano  $bc$  ( $b$  horizontal,  $c$  vertical) da warwickita homometálica de Fe, os momentos magnéticos são quase paralelos ao eixo  $a$ , nas direções + ou - [13].

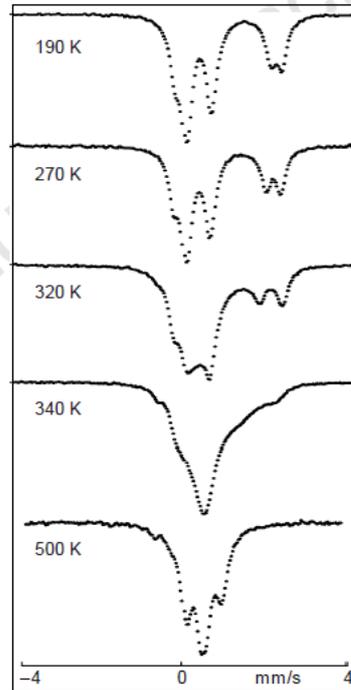


Figura 2.6: Espectros Mössbauer da warwickita homometálica de Fe em função da temperatura. Uma deslocalização de carga ocorre acima de 270 K [13].

As propriedades magnéticas mais significativas das warwickitas homometálicas são o ferromagnetismo fraco e a alta temperatura de ordenamento de carga em relação às heterometálicas [11]. A warwickita homometálica de ferro ( $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ ) apresenta ferromagnetismo fraco entre 155 K e 40 K [13], como evidenciado pelas curvas de histerese em varias temperaturas (Figura 2.7).

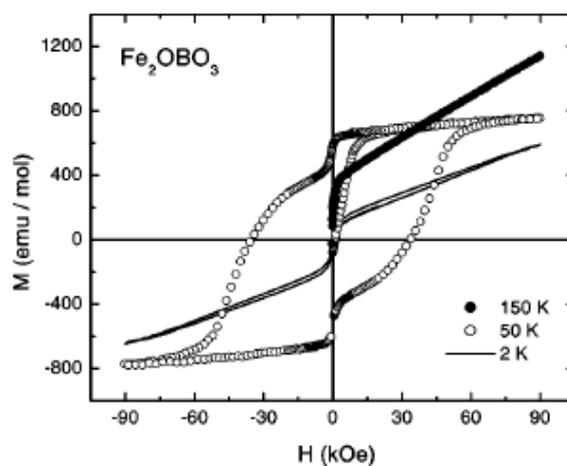


Figura 2.7: Medida de  $M(H)$  a 2, 5 e 150 K para o  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ [11].



## 2.4 Ludwigita

As ludwigitas têm estrutura cristalina com grupo espacial  $Pbam$  (N°55), e parâmetros cristalinos  $a \approx 9 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 12 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 3 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . A estrutura apresenta 4 sítios cristalográficos não equivalentes correspondentes aos íons metálicos, localizados no centro de octaedros de oxigênio. Os íons metálicos se ordenam formando paredes de octaedros em forma de zigue-zague que se estendem ao longo do eixo  $c$ . As paredes estão unidas pelos íons de boro em coordenação trigonal com oxigênios, de maneira que cada boro une 2 paredes adjacentes (veja Figura 2.8). Estas estruturas se caracterizam por serem altamente anisotrópicas.

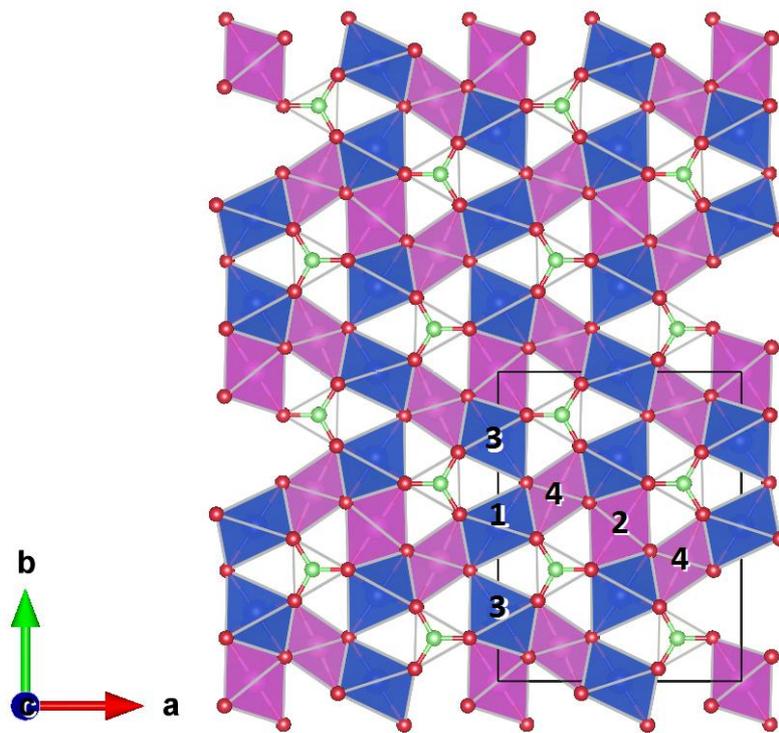


Figura 2.8: Estrutura da ludwigita projetada no plano (a,b), os sítios 2 e 4 são representados pelos octaedros de cor roxa e os sítios 1 e 3 pelos octaedros cor azul. As setas mostram a direção dos eixos cristalográficos. A figura foi gerada através do software Vesta [10].

Nesta estrutura a menor distância entre íons metálicos corresponde à distância entre os íons nos sítios 2 e 4, cujo valor é aproximadamente  $2,8 \text{ \AA}$ . Todas as outras distâncias



interiônicas são maiores que 3 Å (ver Tabela 2.4). As principais propriedades físicas observadas nestes materiais são atribuídas a estas curtas distâncias, e é por este motivo que as ludwigitas também são representadas por duas subestruturas, formadas por tríades de octaedros nos sítios 4-2-4 e 3-1-3 respectivamente, as tríades se estendem ao longo do eixo  $c$  formando as chamadas escadas de três pernas. Esta representação é mostrada na Figura 2.9.

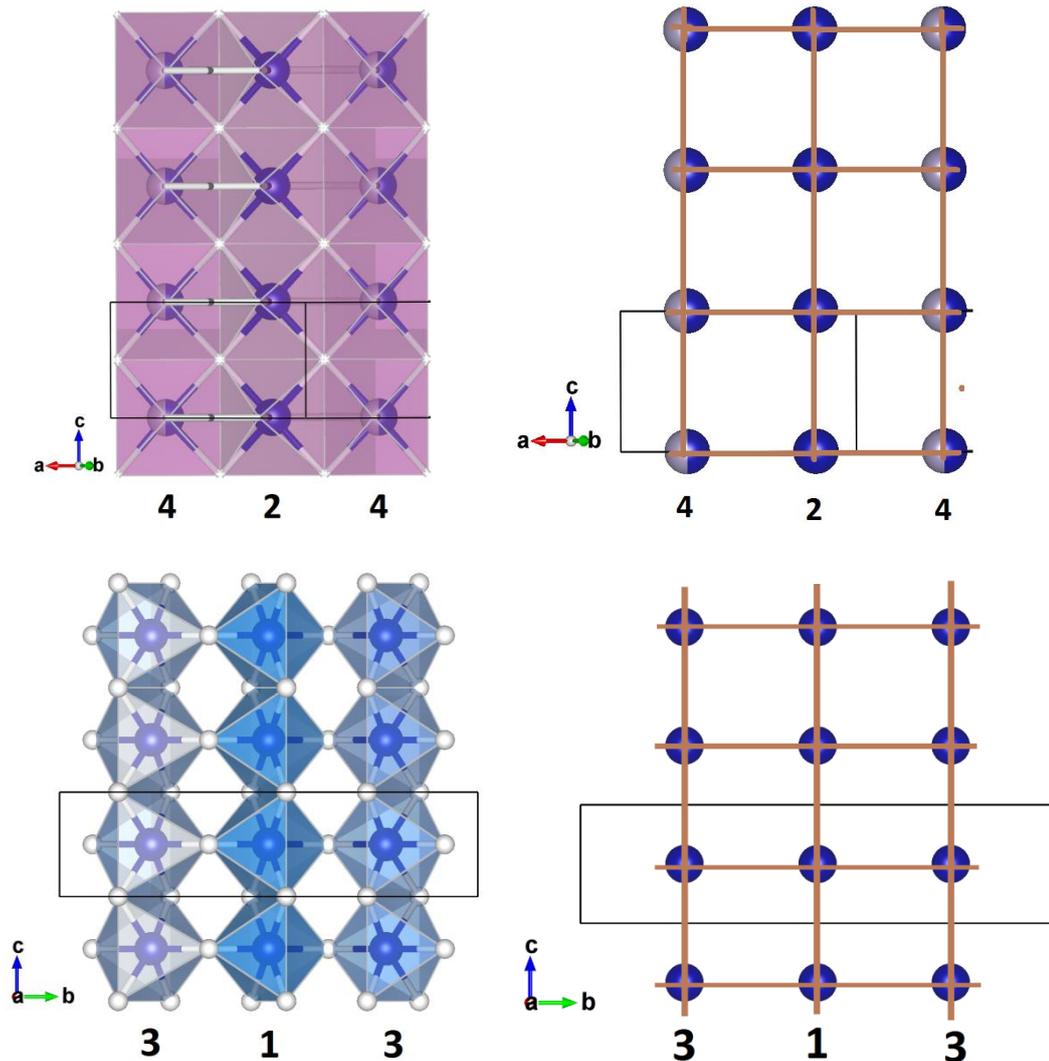


Figura 2.9: Estruturas esquemáticas das tríades ao longo do eixo  $c$  formando as escadas de três pernas. Na parte superior é mostrada a escada de três pernas formada pelas tríades 4-2-4 e na parte inferior as escadas de três pernas formadas pelas tríades 3-1-3. Para melhor visualização as “escadas” são representadas por linhas de cor marrom. As setas indicam a direção dos eixos cristalográficos em cada caso. As linhas em preto delimitam as celas unitárias em cada caso. A figura foi gerada através do software Vesta [10].



Tabela 2.4: Distancia mínima entre íons em posições não equivalentes.

Composto	d <sub>13</sub>	d <sub>23</sub>	d <sub>34</sub>	d <sub>14</sub>	d <sub>24</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> [14]	3,2979	3,0512	3,0847	3,0045	2,7473
Co <sub>1,7</sub> Mn <sub>1,3</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> [15]	3,4380	3,1197	3,1424	3,0447	2,8000
Co <sub>2,25</sub> Fe <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> [14]	3,4177	3,0939	3,1355	3,0280	2,8141
Co <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> [14]	3,4504	3,1219	3,1674	3,0582	2,8446

As propriedades magnéticas destes compostos esta relacionada com os diferentes tipos de interação envolvidos como as interações de supertroca que envolvem os oxigênios nos vértices dos octaedros, ou as interações de dupla troca pela mobilização do elétron extra nos degraus das escadas. Estas interações encontram-se em competição, sendo que as interações de supertroca favorecem o ordenamento antiferromagnético, enquanto que as interações de dupla troca favorecem o ordenamento ferromagnético.

As warwickitas têm sido amplamente estudadas, porem na última década, os estudos tem se concentrado principalmente nas ludwigitas homometálicas de Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>[3, 16-23] e Co<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> [4, 24-26] já que apesar destes dois compostos serem muito similares estruturalmente têm propriedades bem físicas diferenciadas. No intuito de ter maior informação, mais recentemente, tem-se estudado ludwigitas de Co diluídas do tipo Co<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, sendo M um íon magnético M=Fe, Mn [2, 27-31] , ou um íon não magnético M=Ti [5], Mg-Ga [6], Ga [7]. Na próxima seção fazemos um resumo das principais propriedades observadas nas diferentes ludwigitas.



## 2.5 Ludwigita homometálica de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .

A ludwigita homometálica de  $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  é a única ludwigita que apresenta transição estrutural que se conhece até a atualidade.

Neste composto tanto as características estruturais, quanto as características de ordenamento de carga e de spin variam com a temperatura. Medidas de espectroscopia Mössbauer e raios X mostram que à 283 K se produz um ordenamento estrutural na escada 1 (4-2-4) da estrutura, onde os íons 2 se deslocam alternadamente ao longo de cada degrau fazendo com que o sítio 4 se transforme em dois sítios distintos designados por sítios 4a e 4b na Figura 2.10 [3].

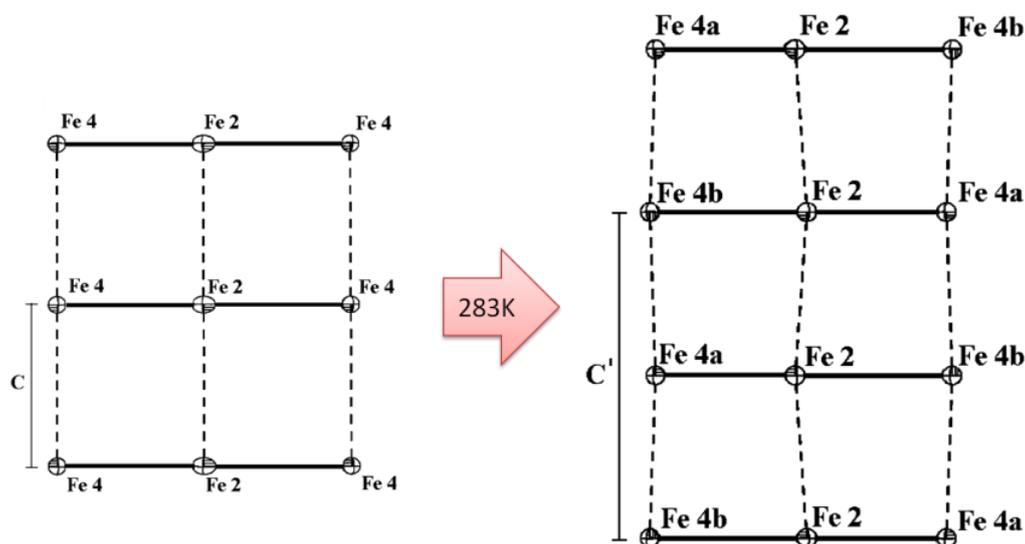


Figura 2.10: Transição estrutural da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . No lado esquerdo é mostrada a estrutura para temperaturas maiores de 283K e no lado direito é mostrada a estrutura para temperaturas menores de 283K.  $C'=2c$  [3].

A 300 K observa-se também uma mudança na carga dos íons metálicos. Acima de 300 K os sítios 2 e 4 (da escada 4-2-4) são ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e na escada 3-1-3 todos os íons são  $\text{Fe}^{2+}$ . A contagem eletrônica por cela unitária mostra que a escada 4-2-4 possui um elétron adicional por degrau. Este elétron é localizado principalmente no sítio 2. Abaixo de 300 K formam-se pares de íons com valência mista de 2,5 em média. Ver Figura 2.11.

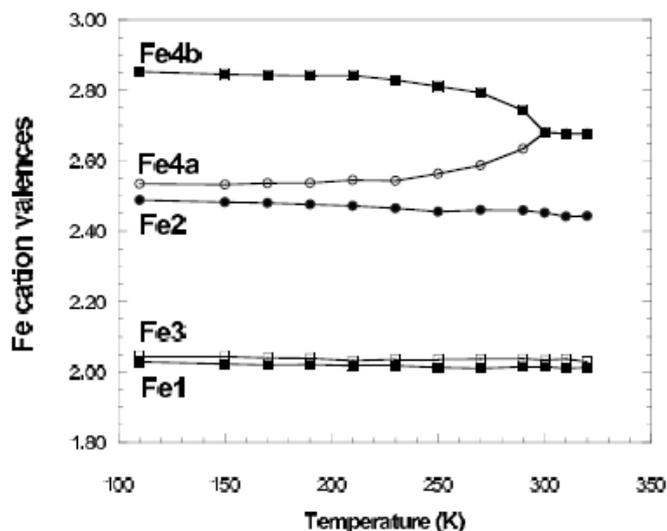


Figura 2.11: Ordenamento de carga e formação de pares de valência mista dos íons de Fe abaixo de 300 K [16].

Medidas de espectroscopia Mössbauer mostraram que uma fração dos íons de Fe, correspondentes a escada 4-2-4, se ordenam magneticamente abaixo de 112K. Medidas de difração de nêutrons [16] e medidas magnéticas [30] confirmaram esta transição. Embora as medidas de difração de nêutrons indiquem que na escada 4-2-4 os íons se ordenam na direção do eixo  $c$ , as medidas magnéticas observam esta transição, mas com ordenamento ao longo do eixo  $a$  (Figura 1.12). O ordenamento é antiferromagnético ao longo da escada, e ferromagnético ao longo dos degraus no plano  $a$ - $b$ , ver Figura 2.18.

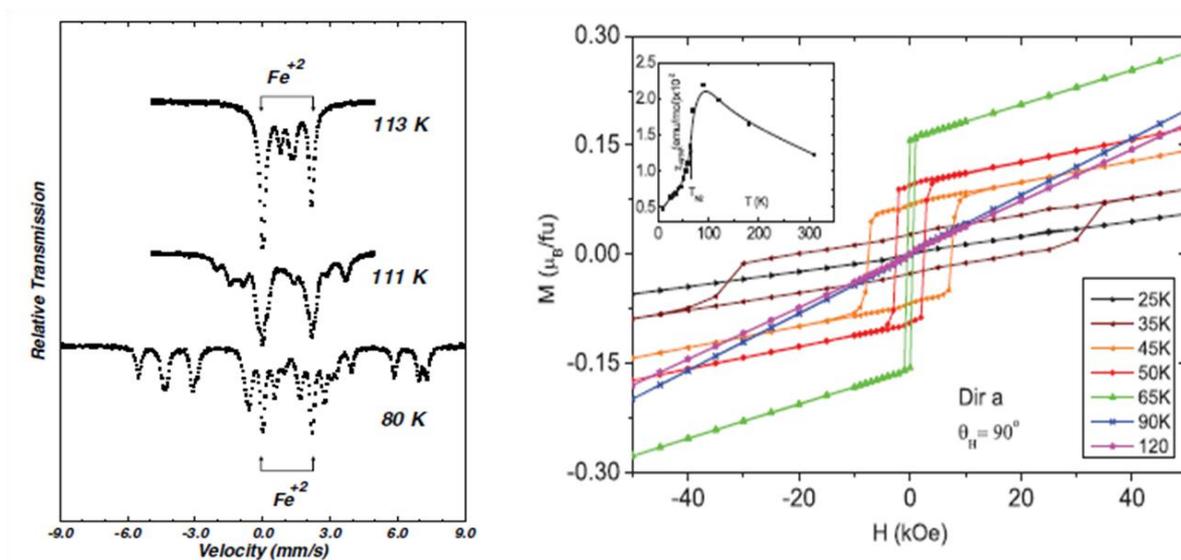


Figura 2.12: Transição antiferromagnética a 112K. Do lado esquerdo, medidas Mössbauer de amostra em pó [22]. Do lado direito, as medidas de histerese na direção  $a$ , onde o detalhe mostra a medida da susceptibilidade ao longo do eixo  $a$  com pico nesta temperatura [30].



Assim entre 112 e 74K há uma coexistência de spin paramagnéticos e antiferromagnéticos.

Abaixo de 74K todo o composto se ordena magneticamente e um aumento e uma inclinação do campo magnético hiperfino para cada íons de Fe é observado. Esta inclinação é relacionada à presença de um ferromagnetismo fraco, como proposto pelas medidas de magnetização (Figura 2.17). As medidas de magnetização confirmam os resultados, veja Figura 2.13. As medidas de difração de neutros detalham que na escada 3-1-3 o ordenamento é ferromagnético ao longo desta e antiferromagneticamente ao longo de cada degrau (ver Figura 2.18).

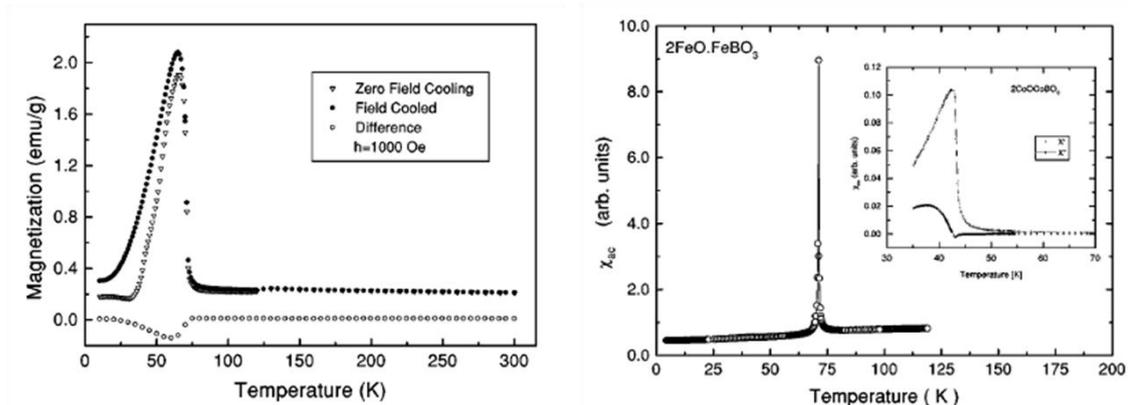


Figura 2.13: Medidas de magnetização do  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  em função da temperatura, uma transição magnética é claramente observada à 74 K [22].

A 40 K, as medidas de Mössbauer mostram uma última transição antiferromagnética que não é observada nas medidas de difração de nêutrons. As últimas medidas magnéticas em amostras direcionadas, mostram esta transição a 30 K, veja Figura 2.12, mas o eixo de fácil magnetização passa a ser o eixo  $b$  à temperaturas menores que 40 K, veja Figura 2.15 e Figura 2.16.

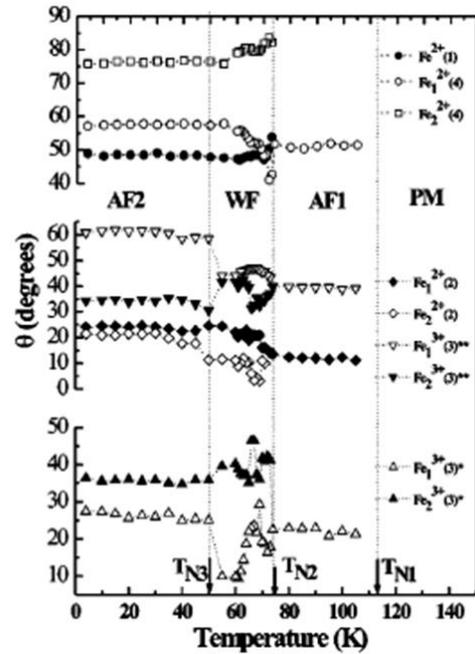
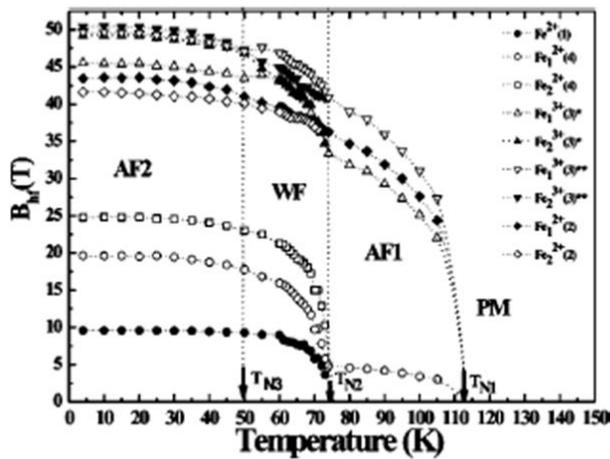


Figura 2.14: Campo magnético hiperfino em função da temperatura. O intervalo de temperatura para cada tipo de ordenamento é delimitado por linhas verticais. Do lado esquerdo, o campo hiperfino em função da temperatura. Do lado direito, os ângulos entre o campo magnético hiperfino e a gradiente de campo elétrico em função da temperatura [18].

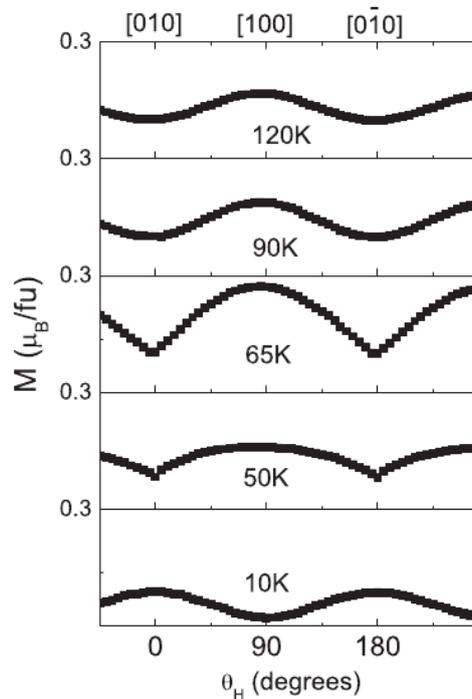


Figura 2.15: Projeção da magnetização na direção do campo aplicado  $H= 50kOe$ . Observa-se a mudança na direção de magnetização do eixo  $a$  para o eixo  $b$  [30].

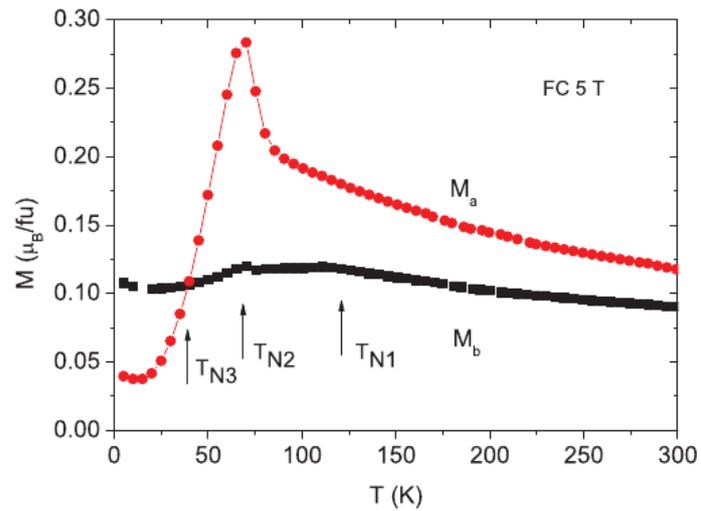


Figura 2.16: Medidas de magnetização na direção  $a$ ,  $M_a(T)$ , e na direção  $b$ ,  $M_b(T)$ , da ludwigita homometálica de Fe [30].

As medidas magnéticas  $M(H)$  da ludwigita homometálica de Fe em amostra em pó são mostradas na Figura 2.17.

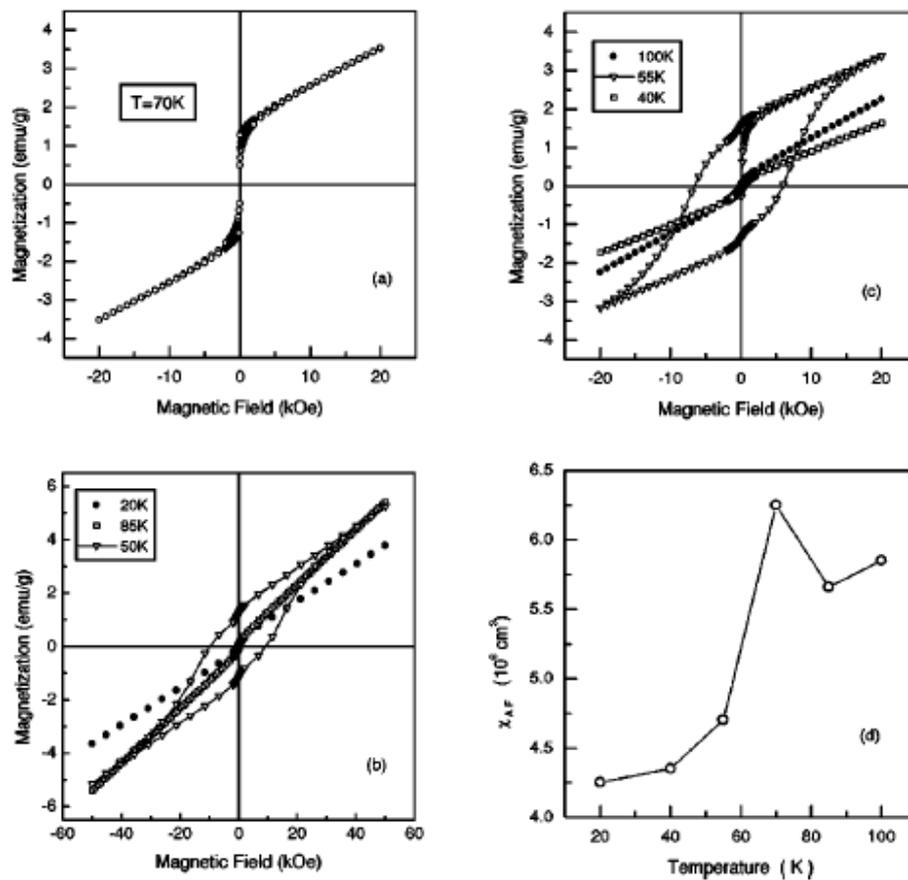


Figura 2.17 : Isotermas da magnetização versus campo magnético, acima e abaixo da transição a 74 K na ludwigita homometálica de Fe [22].



A medida de difração de nêutrons da ludwigita homometálica de Fe [16], indica só dois ordenamentos, ambos esquematizados na Figura 2.18.

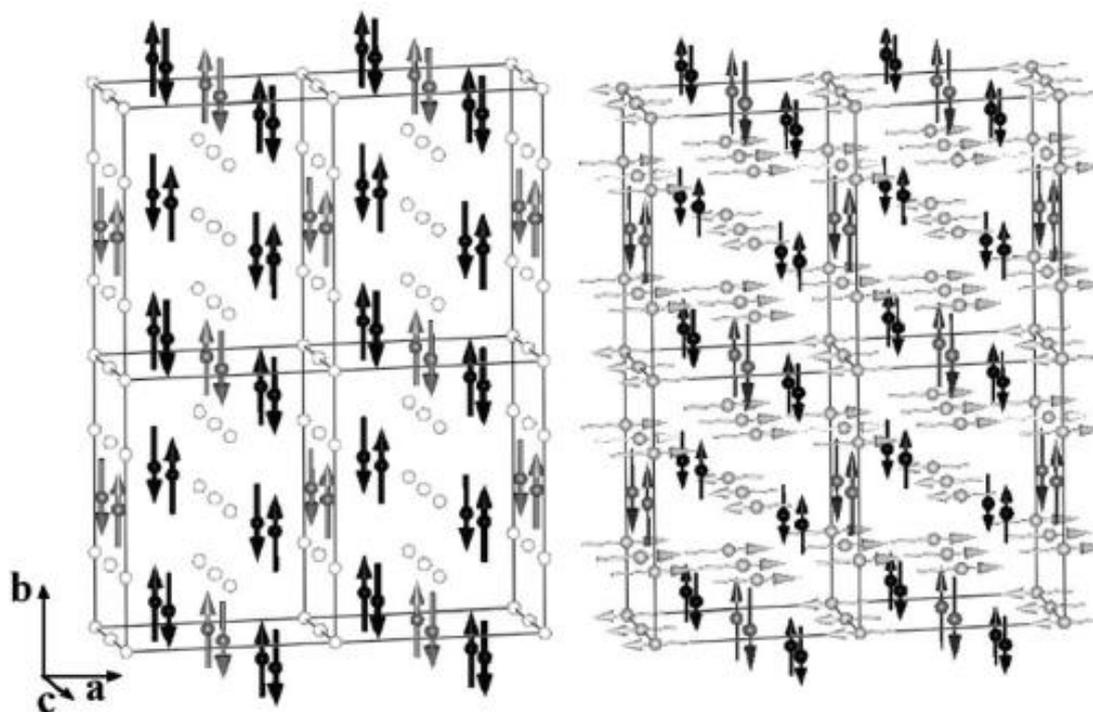


Figura 2.18: Estrutura magnética a 82 K (esquerda) e 10 K (direita) da ludwigita homometálica de Fe. A 82 K: Fe1 e Fe3: branco (paramagnético); Fe2: cinza, Fe4: preto. A 10 K: Fe1 e Fe3: cinza-claro, Fe2: cinza-escuro, Fe4: preto [16].

## 2.6 Ludwigita homometálica de Co.

A primeira ludwigita homometálica sintetizada foi a de Co com fórmula  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ou  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  por Norrestam et al.[24]. Esta ludwigita é muito semelhante à ludwigita homometálica de ferro, já que nos dois casos os íons metálicos Co e Fe são metais de transição  $3d$  com estados de oxidação  $2+$  e  $3+$ . Ambas possuem praticamente os mesmos parâmetros estruturais à temperatura ambiente, conduzem corrente elétrica e têm momentos magnéticos ligeiramente diferentes. Devido às semelhanças é lógico esperar que as propriedades físicas destes dois compostos sejam similares, porém estudos detalhados mostraram que as propriedades físicas destes dois compostos são completamente diferentes. As principais diferenças são apresentadas na Tabela 2.5.



Tabela 2.5: Comparação das propriedades físicas das ludwigitas homometálicas de Co e Fe.

Propriedade	$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$
Transição estrutural	Não	Sim, a 283K.
Ordenamento de carga	Não se sabe	Abaixo de 300 K
Ordenamento magnético ( $T_N$ )	A 42 K, ferromagnético fraco	A 112 K, antiferromagnético. A 74 K, ferromagnético fraco. A 30 K, antiferromagnético.
Temperatura de Curie-Weiss $\theta_{CW}$	-25 K	-485 K
Momento magnético do íon 2+	$S = 3/2$	$S = 2$
Momento magnético do íon 3+	$S = 2$	$S = 5/2$
Temperatura de Debye $\theta_D$	140 K [4]	106 K [21]
Eixo de fácil magnetização	$b$	$a$

Devemos ressaltar que na ludwigita de Fe as medidas de magnetização estática e dinâmica não mostraram a ordem magnética parcial a 112 K. Somente as medidas de Mössbauer e calor específico revelaram esta transição magnética. No caso da ludwigita de Co as medidas de calor específico mostraram uma única temperatura de transição a 42K (Figura 2.21), curvas de histerese na Figura 2.19 mostraram que o eixo final de magnetização é o eixo b.

A ausência do ordenamento magnético parcial nas escadas para  $T > T_N$  na ludwigita de Co, coincide com a ausência da transição estrutural. A distribuição de cargas não foi medida diretamente nesta estrutura, só podemos ter uma ideia desta distribuição a partir de cálculos empíricos e por comparação.

A temperatura de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ) para a ludwigita de Co é aproximadamente 20 vezes menor que da ludwigita de Fe. Esta diferença foi interpretada na referência [4] como que possuindo uma interação predominantemente ferromagnética, mas não foi descartada a possibilidade de frustrações na ludwigita de Fe.

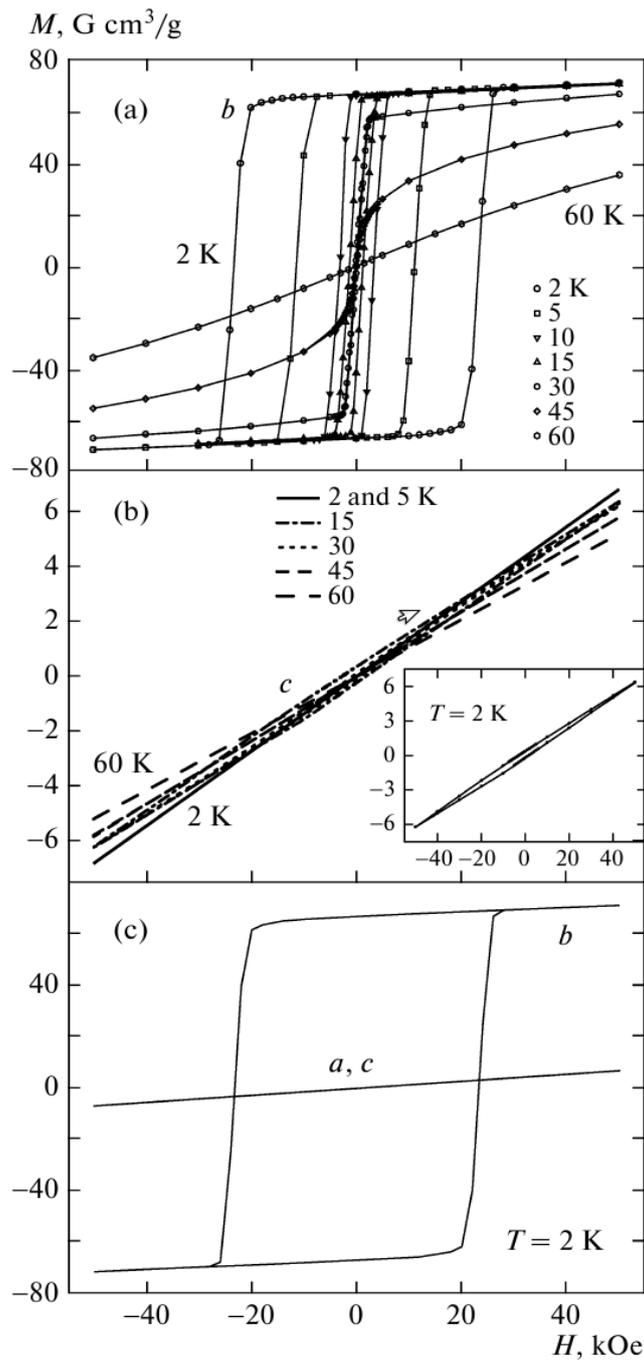


Figura 2.19: Curvas de histerese da ludwigita homometálica de Co para varias temperatura. (a) Magnetização na direção  $b$ , (b) magnetização na direção  $c$ , (c) magnetização nas direções  $a$ ,  $b$ , e  $c$  a  $T = 2 \text{ K}$  [26].

Nas medidas de calor específico da temperatura de Debye  $\theta_D = 140 \text{ K}$  esperaria-se uma transição estrutural como no caso da ludwigita de Fe. Transições estruturais requerem modos suaves para acontecer, mas na referência [4], tais transições não foram observadas.

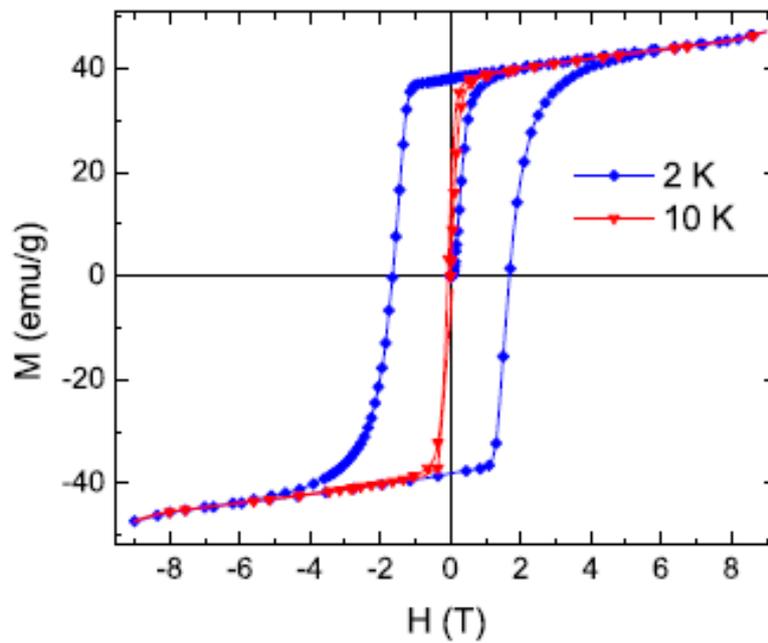


Figura 2.20: Ciclo de histerese da magnetização do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  em cristais aleatoriamente orientados a 2 K e 10 K [4].

Também foi encontrada a entropia do sistema na temperatura de transição  $T_N$ ,  $S(T_N)=13.7 \text{ J}/(\text{mol.K})$  e foi comparada com a entropia magnética total da ludwigita de Co por fórmula unitária, dada pela expressão,  $S=R\{2\ln[2(3/2)+1]+\ln[2(2)+1]\}=36.43 \text{ J}/(\text{mol.K})$ , onde  $R$  é a constante universal dos gases. Tem-se então que a entropia liberada é menos da metade da entropia magnética, pelo que se concluiu que a entropia liberada tem a ver principalmente com a rede.

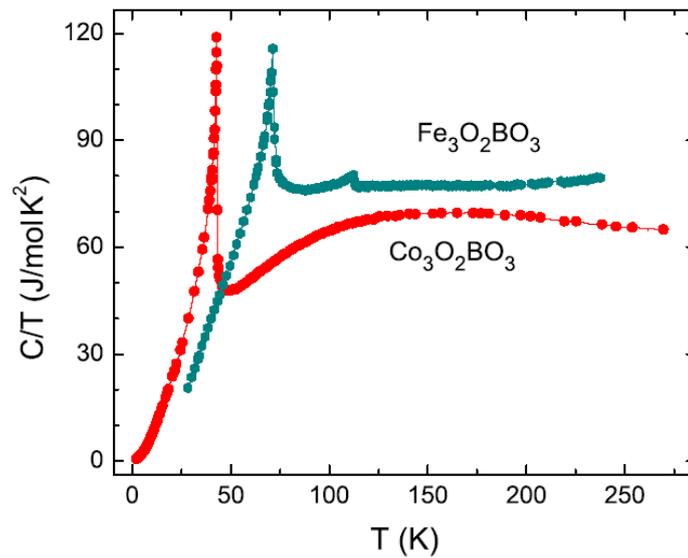


Figura 2.21: Medidas de calor específico das ludwigitas homometálicas de ferro e cobalto [4].

Finalmente das medidas de calor específico com campo magnético aplicado (ver Figura 2.22), observe-se que a temperatura de transição não muda com o campo, o que descarta um ordenamento simples no sistema.

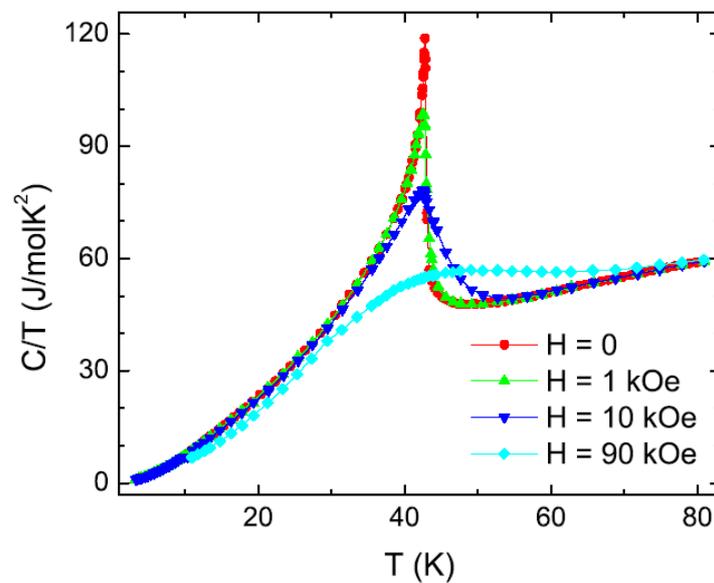


Figura 2.22: Medidas de calor específico em diferentes campos da ludwigita homometálica de Co [4].



## 2.7 Ludwigitas de Co dopadas com íons não magnéticos.

As ludwigitas de Co diluídas diamagneticamente foram estudadas com o propósito de ter maior informação sobre o mecanismo que governa as propriedades magnéticas das ludwigitas de Co e Fe.

### 2.7.1 Ludwigita $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)$

A primeira ludwigita de Co diluída com o íon não magnético Ti foi a primeira a ser estudada,  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)$  [5]. Observou-se que os íons de Ti entram nos sítios 1 e 4 da estrutura. Os sítios 4 estão igualmente ocupados por íons de Ti e Co de uma forma aleatória enquanto que 30 % dos sítios 1 são ocupados por íons de Ti. Assim, neste composto o íon não magnético Ti substitui íons de Co nas duas sub-redes formadas pelas escadas de três pernas 3-1-3 e 4-2-4 criando uma desordem em todo o sistema. O composto não mostrou um ordenamento magnético de longo alcance à baixas temperaturas. A temperatura de Curie-Weiss para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)$  é  $\theta_{\text{CW}} = -1.4$  K. A parte real nas medidas de susceptibilidade *ac* mostraram um pico cuja posição em  $\sim 25$  K muda com a frequência do campo magnético aplicado (Figura 2.23), característico de sistemas vidro-spin. Nas medidas de calor específico não se observaram picos, o que indica a ausência de transições de fase (Figura 2.23).

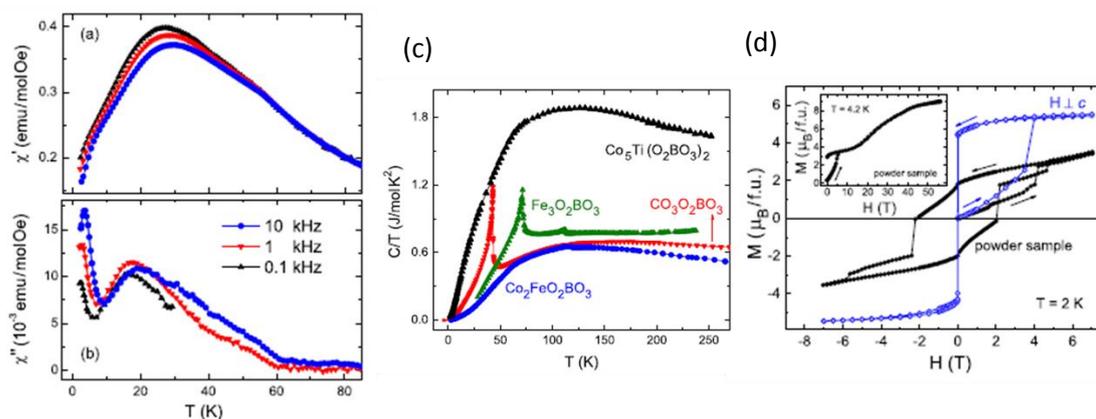


Figura 2.23: Medidas magnéticas e de calor específico da ludwigita de  $\text{Co}_5\text{TiO}_2\text{BO}_3$ . (a) Parte real da susceptibilidade, (b) parte imaginária da susceptibilidade, (c) Medidas de Calor específico de diferentes ludwigitas incluindo o  $\text{Co}_5\text{TiO}_2\text{BO}_3$ , (d) Curvas de histerese a 2K para amostras em pó e cristais orientados [5].



Nas curvas de histerese observam-se saltos na magnetização para temperaturas menores que 3 K. Este comportamento é característico de sistemas vidro-spin. A partir das medidas de calor específico à baixas temperaturas, encontrou-se uma dependência linear com a temperatura, característica dos metais, apesar deste composto ser altamente isolante. O valor do parâmetro  $\gamma$  nas medidas de calor específico é muito elevado em relação ao das outras ludwigitas de Co, estes valores são atribuídos às frustrações magnéticas causadas pela desordem na ocupação da rede.

## 2.7.2 Ludwigita de $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$

A segunda ludwigita de Co diluída com íons não magnéticos a ser sintetizada foi a ludwigita de  $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$  [6]. Neste caso a finalidade foi introduzir íons diferenciados em cada sítio cristalográfico. Os autores propuseram que todos os íons de  $\text{Co}^{3+}$  fossem substituídos por íons de  $\text{Ga}^{3+}$  e parte dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  fossem substituídos por íons de  $\text{Mg}^{2+}$ , restando somente íons de Co divalentes com configuração  $d^7$  e momento magnético de spin  $S=3/2$ . Entretanto não foram mostrados os resultados das medidas de raios X, nem as ocupações dos metais em cada sítio cristalográfico. Foi observado um incremento no volume da cela unitária em  $\sim 5\%$ , que foi relacionado ao alto nível de desordem no sistema.

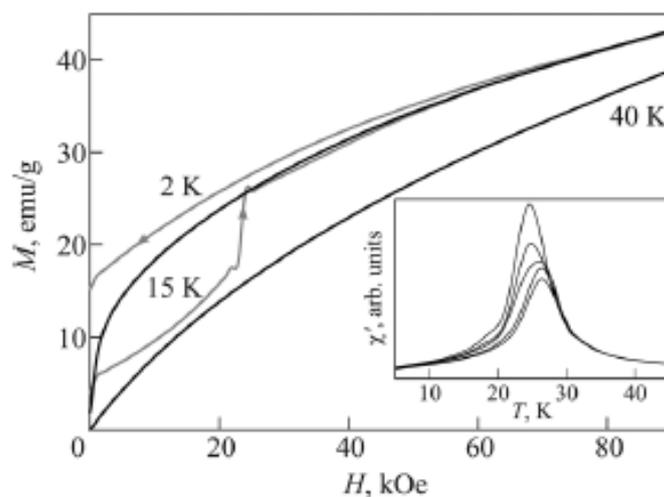


Figura 2.24: Medidas de M versus H da ludwigita de  $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$ [6].



Não foi observada uma ordem magnética de longo alcance. Abaixo  $T=25$  K o sistema vai para um estado de vidro-spin com predominância de interações antiferromagnéticas, posto que a temperatura de Curie-Weiss é  $\theta_{CW}=-260$  K. Como no caso da ludwigita de  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , as curvas de histerese a 2K mostraram um saltos na magnetização (Figura 2.24). A posição do pico da susceptibilidade varia com a frequência, característico de um sistema de vidro-spin.

### 2.7.3 Ludwigita de $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{BO}_3$

A última ludwigita de Co diluída com íons não magnéticos a ser sintetizada foi a ludwigita de  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{BO}_3$  [7]. Neste caso, os íons de Ga entram nos sítios 4 e 2 ocupando 54% e 15.5 % de cada sítio respectivamente. Este composto apresenta uma temperatura de Curie-Weiss de  $\theta_{CW} = 16$  K. Houve uma mudança de sinais neste parâmetro em comparação com aquela da ludwigita homometálica de Co, indicando uma possível mudança nas interações magnéticas. As curvas de histerese não apresentam saltos como nos casos anteriores, e não se observa anisotropia na estrutura. A introdução do Ga na estrutura enfraquece as interações magnéticas, e mostra um comportamento ferrimagnético à temperaturas menores que 37 K,

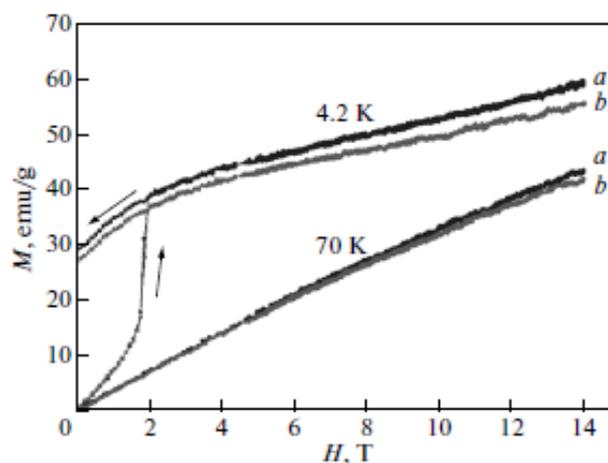


Figura 2.25: Curvas de magnetização nas direções cristalográficas a e b do  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{BO}_3$  à temperatura de 70 K e 4,2 K [7] .



Nas duas primeiras ludwigitas de Co diluídas magneticamente (Ti, Ga, Mg), não se observou um ordenamento magnético de longo alcance, indicando que nestas estruturas os íons metálicos não tiveram um preenchimento preferencial nos sítios cristalográficos e aumentaram a frustração magnética na estrutura.

# Capítulo 3

---

## Resultados

---

### 3.1 Síntese da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

Monocristais de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  foram sintetizados utilizando o mesmo método usado por Freitas et al. utilizado na preparação da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [5]. A reação química obedece à equação:



com mistura molar 25 : 5 : 10 : 50 de  $\text{CoO}$  :  $\text{SnO}_2$  :  $\text{H}_3\text{BO}_3$  :  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  respectivamente. Esta mistura foi aquecida em cadinho de platina em contato com o ar a 1100 °C por 24 h e resfriada lentamente até 600 °C durante mais de dois dias. Em seguida o forno foi desligado deixando que a amostra esfriasse até a temperatura ambiente seguindo a inércia do forno. O produto obtido foi lavado em água fervente por algumas horas com o objetivo de retirar o excesso de bórax e soltar os cristais. Os cristais foram completamente limpos com a ajuda de um aparelho de ultrassom à temperatura de 50 °C. Neste processo não houve a necessidade de utilizar nenhum tipo de ácido para a limpeza, evitando assim uma possível corrosão do composto. Obtivemos cristais pretos em forma de agulha, com até ~3 mm de comprimento como pode ser observado na Figura 3.1.

Com o objetivo de determinar a estrutura cristalina do nosso composto, realizamos medidas de raios-X em pó à temperatura ambiente utilizando o difratômetro Bruker D8 do IF-UFF. Uma análise preliminar do espectro de raios-X, utilizando a base de dados cristalográfica ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), mostrou que a estrutura dos cristais corresponde à estrutura ortorrômbica da ludwigita.



Um refinamento de Rietveld [32], usando o programa Fullprof [33], dos dados de raios-X também foi realizado.



Figura 3.1: Micrografia dos cristais de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

O refinamento do espectro de raios-X é mostrado na Figura 3.2. Este refinamento confirmou a estrutura do composto como sendo uma ludwigita com estrutura ortorrômbica (grupo espacial  $Pbam$ ) com parâmetros de rede  $a = 9,4$ ,  $b = 12,3$  e  $c = 3,10$ . Estes parâmetros de rede estão em plena concordância com aqueles obtidos por A. Ultzolino et al. [34], para o mesmo composto. A diferença entre as intensidades dos picos experimentais e aqueles obtidos por refinamento Rietveld é devido provavelmente a efeitos de textura (orientação preferencial).

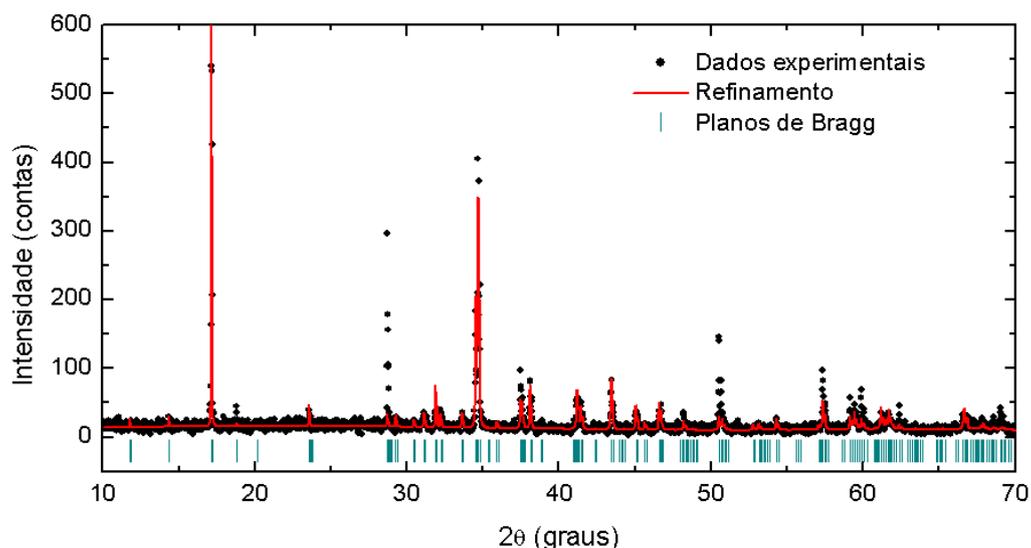


Figura 3.2: Difratoograma de raios-X à temperatura ambiente da ludwigita  $\text{Co}_5\text{SnO}_2\text{BO}_3$  em pó. Os pontos pretos são os dados experimentais e a linha vermelha corresponde ao espectro calculado pelo método de Rietveld. As linhas verticais indicam os planos de reflexão.

Antes de realizar um estudo mais detalhado sobre a estrutura cristalina do composto precisávamos provar a presença do Sn na estrutura do composto. Uma técnica muito poderosa para determinar os elementos químicos presentes em materiais é a espectroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray). Medidas de EDX realizadas em cristais de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , confirmaram a presença do Sn no composto.

A Figura 3.3 mostra o espectro EDX do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Podemos observar claramente, além dos picos correspondentes ao Co, os picos correspondentes ao Sn. Através de uma análise qualitativa deste espectro foram obtidas as porcentagens de cada elemento presente na amostra (ver Tabela 3.1). Como era de se esperar a maior porcentagem corresponde ao Co, seguido pelo elemento Sn. Elementos com porcentagem menores que 1% são atribuídos ao porta-amostra.

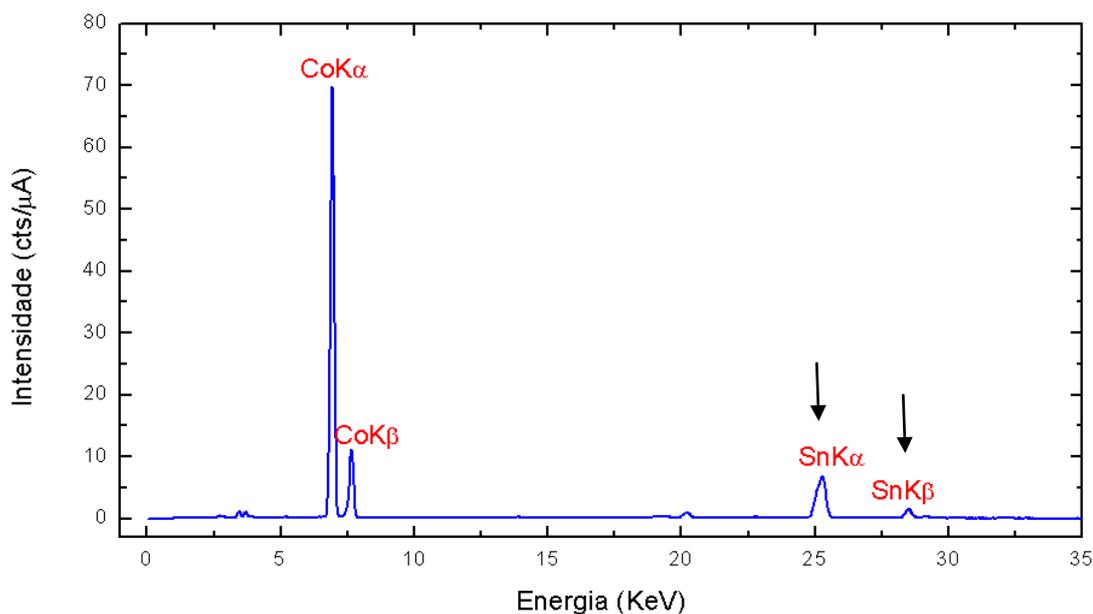


Figura 3.3: Espectro de EDX da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os picos correspondentes ao Sn são indicados pelas setas.

Tabela 3.1: Resultados de uma análise semiquantitativa dos dados de EDX na amostra  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . As porcentagens de cada elemento presente na amostra são mostrados.

Elemento	Resultado (%)	Desv. Pad.	Linha	Intensidade (cts/A)
Co	69,701	0,06	CoKa	363
Sn	28,233	0,059	SnKa	69,38
Ca	1,165	0,021	CaKa	2,23
Al	0,258	0,014	AlKa	0,02
Fe	0,209	0,006	FeKa	1,02
Si	0,181	0,007	SiKa	0,04
Mn	0,171	0,005	MnKa	0,83

Confirmada a presença do Sn na ludwigita continuamos nosso estudo sobre as propriedades estruturais do composto, desta vez utilizando a técnica de difração de raios-X em monocristais. Esta técnica permite obter informação mais precisas sobre a estrutura cristalina, posições atômicas, distâncias interatômicas, ocupações e também sobre possíveis transições estruturais que venham a acontecer com a variação da temperatura.



## 3.2 Caracterização Estrutural

### 3.2.1 Difração de raios-X em monocristais

Medidas de raios-X em monocristais de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  foram feitas no Instituto de Física da UFMG com a supervisão do professor Carlos Pinheiro. Nestes experimentos foi utilizado um ultradifratômetro Xcalibur Atlas Gemini com radiação  $\text{K}\text{-}\alpha$  do Mo monocromatizada por filtro de grafite. A amostra foi refrigerada utilizando um dispositivo *Oxford Cryosystem*. A coleta de dados, refinamento da cela e redução de dados foram realizados usando o software CRYCALISPRO [35]. Os dados foram coletados até  $75,5^\circ$  em  $2\theta$  e uma correção de absorção numérica foi aplicada.

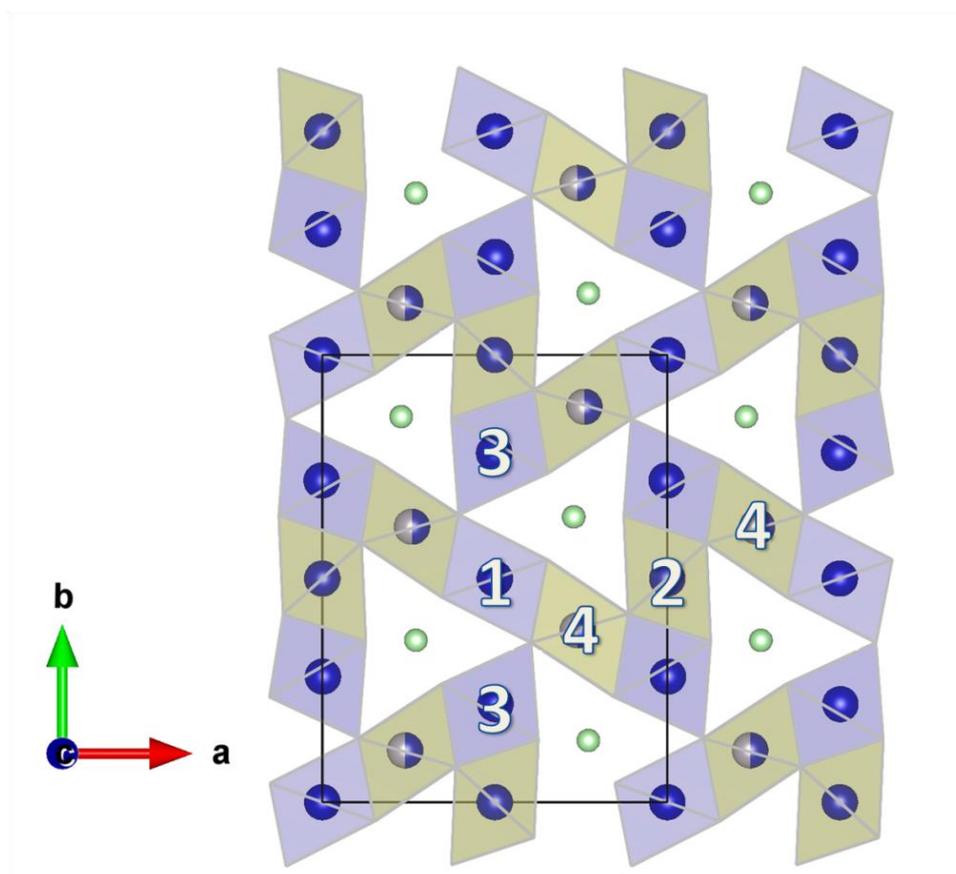


Figura 3.4: Estrutura esquemática da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os números indicam os 4 sítios cristalográficos não equivalentes e o quadrado em linha preta corresponde à cela unitária. A figura foi gerada pelo software Vesta [10].



A estrutura foi resolvida e refinada usando os softwares SHELXS-97 e SHELXL-97 respectivamente. O refinamento da matriz completa dos mínimos quadrados em  $F^2$  com parâmetros térmicos anisotrópicos foram carregados usando SHELXL-97. Onde  $F$  representa o fator de estrutura. As tabelas foram geradas pelo software SHELXL. A análise do espectro de raios-X em monocristais a 290 K confirmaram mais uma vez a estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pbam$  inerente às ludwigitas. A Figura 3.4 mostra a representação da estrutura cristalina da ludwigita de  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  projetada ao longo do eixo  $c$  ressaltando os íons metálicos centrados nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio. A estrutura contém 12 átomos metálicos por cela unitária com dois átomos nos sítios 1 e dois no sítio 2, quatro átomos no sítio 3 e quatro no sítio 4 dando, assim, uma multiplicidade 2 para os sítios 1 e 2 e multiplicidade 4 para os sítios 3 e 4. Desta forma nas escadas de três pernas 3–1–3 (Figura 3.5) o número de sítios 3 é o dobro do número de sítios 1. Analogamente, nas escadas de três pernas 4–2–4 (Figura 3.56) o número de sítios 4 é duas vezes o número de sítios 2.

Detalhes dos parâmetros estruturais da ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  obtidos através do refinamento do espectro a 110 K são apresentados na Tabela 3.2. A estrutura foi resolvida também a 290 K, em condições experimentais análogas, com a finalidade de observar qualquer mudança estrutural devido à temperatura. Nenhuma evidência de transição estrutural foi encontrada entre 290 K e 110 K.

A análise dos dados de raios-X em monocristais mostrou que o sítio 4 é ocupado quase igualmente por íons de Co (46%) e Sn(52%). Assim a composição química da amostra, obtida por análise de raios-X em monocristais, é  $Co_{5.07}Sn_{0.93}(O_2BO_3)_2$ . Lamentavelmente não foi possível fazer um refinamento adequado dos fatores de deslocamento anisotrópico. Este composto daqui por diante será denominado  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ .

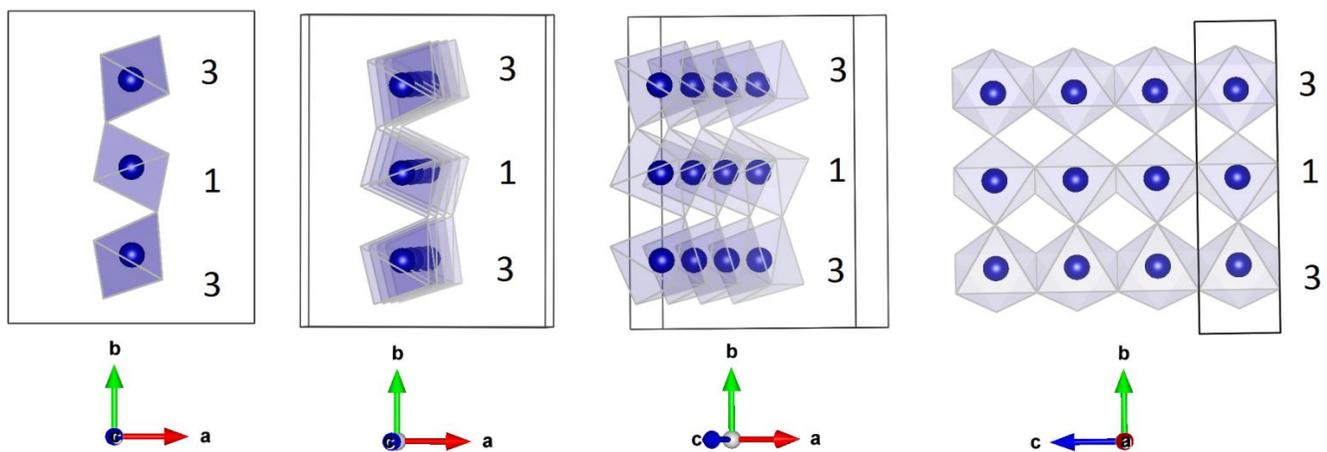


Figura 3.5: Os sítios 1 e 3 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rodado gradualmente entorno do eixo  $b$  de forma de exibir a escada de três pernas formada pelos íons metálicos nos sítios 3-1-3 ao longo do eixo  $c$ . As figuras foram geradas com a ajuda do software Vesta.

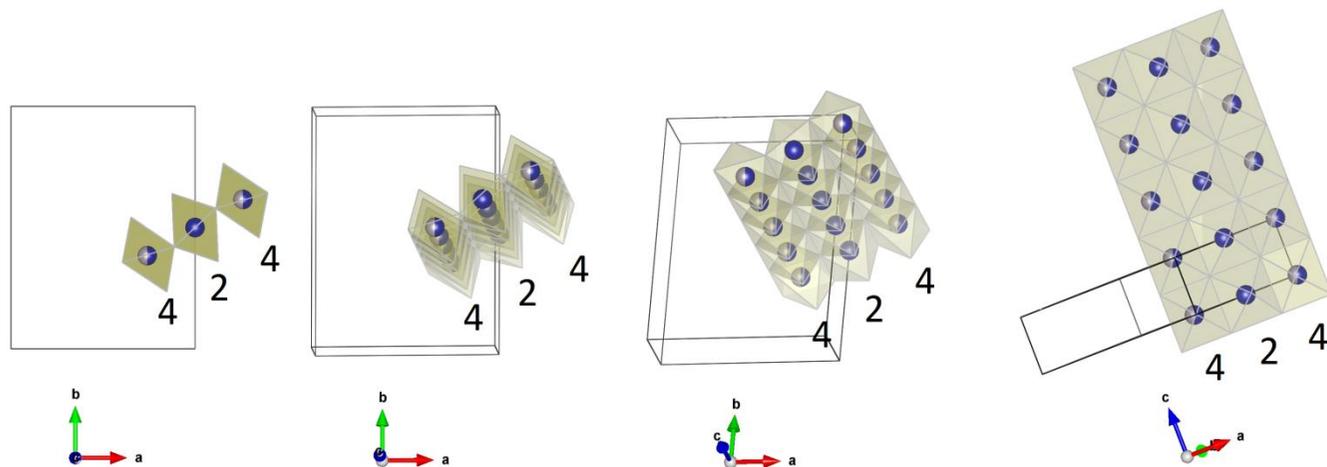


Figura 3.6: Sítios 2 e 4 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rodado gradualmente entorno de um eixo particular de forma a exibir a escada de três pernas formada pelos íons metálicos nos sítios 4-2-4 ao longo do eixo  $c$ . As figuras foram geradas com ajuda do software Vesta



Tabela 3.2: Dados cristalinos do refinamento estrutural dos espectros de raios-X a 110K.

<b>Fórmula empírica</b>	<b>Co<sub>5,07</sub>Sn<sub>0,93</sub>B<sub>2</sub>O<sub>10</sub></b>
Peso molecular	594,93
Comprimento de onda	0,717073Å
Tamanho do cristal	0,4567 x 0,1511 x 0,0550 mm <sup>3</sup>
Temperatura	110(2) K
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pbam</i> (nº 55)
Dimensões da cela unitária a =	9,4216(3) Å
b =	12,3281(2) Å
c =	3,10109(10) Å
Volume	360,194(17) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculada)	2,053 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	6,196 mm <sup>-1</sup>
F(000)	203
Faixa de $\theta$ (graus)	2,72 a 37,75
Faixa dos índices h =	-15, 16
k =	-21, 21
l =	-5, 5
Reflexões coletadas	13669
Reflexões independentes	1070
R(int)	0,0422
Completeza para $\theta_{max}$	96,9 %
Correção de absorção	Analítico
Transmissão max./min.	0,481 / 0,063
<b>Método de refinamento</b>	<b>Matriz completa dos mínimos quadrados em F<sup>2</sup></b>
Dados/restrições/parâmetros	1070 / 0 / 59
S (Goodness-of-fit) em F <sup>2</sup>	1,331
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0193, wR2 = 0,0401
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0228, wR2 = 0,0413
Coeficiente de extinção	0,0132(4)
Pico de densidade eletrônica residual	1,938 e.Å <sup>-3</sup>
Buraco de densidade eletrônica residual	-1,747e.Å <sup>-3</sup>



A dopagem do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  com íons magnéticos (Fe, Mn) ou não magnéticos (Ti, Ga e Sn) pode trazer como consequência uma mudança tanto na estrutura cristalina como na estrutura magnética do composto. Na ludwigita em geral podem se destingir duas distâncias que podem estar relacionados diretamente com a ocupação do dopante e as interações magnéticas: a) as distâncias entre os íons metálicos  $d_{M(i)-M(j)}$  e b) as distâncias entre os metais e os oxigênios que formam os octaedros  $d_{M(i)-O(j)}$ . Estas distâncias, para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , foram obtidas através da análise dos espectros de raios-X em monocristais. Estes valores são mostrados nas Tabela 3.3 e 3.4 junto com os valores correspondentes as ludwigitas homometálicas  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  e as ludwigitas dopadas com íons não magnéticos (Ti e Ga) para comparação. Os valores das distâncias entre os metais e os oxigênios (das Tabela 3.4, 3.5 e 3.6) serão usados no cálculo do número de oxidação dos íons de Co (seção 3.2.2) e da componente principal do gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$ , parâmetro que fornece informação sobre o grau de assimetria dos octaedros (seção 3.2.3).

Tabela 3.3: Distâncias entre os íons metálicos e os oxigênios nos octaedros dos sítios 1 e 2.

Composto	Sítio 2		Sítio 1	
	$d_{M(2)-O(2)}$	$d_{M(2)-O(2)}$	$d_{M(1)-O(1)}$	$d_{M(1)-O(2)}$
$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [17]	2,059	2,107	2,036	2,200
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [4]	1,996	2,118	2,006	2,148
$\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{BO}_3$ [7]	2,050	2,085	2,013	2,139
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [5]	2,060	2,108	2,035	2,155
$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	2,093	2,124	2,024	2,177

Os oxigênios na estrutura das ludwigitas têm cinco sítios não equivalentes. Os oxigênios que formam os octaedros entorno dos sítios 1 (M(1)) e 2 (M(2)) pertencem a dois sítios não equivalentes, os 4 que estão na base quadrada do octaedro correspondem a um mesmo sítio cristalográfico, enquanto que os outros dois que estão nos ápices do octaedro correspondem a um sítio cristalográfico comum. Assim, os sítios 1 e 2 possuem somente duas distancias metal-oxigênio  $d_{M-O}$  (veja Tabela 3.3). Por outro lado, os oxigênios que formam os octaedros entorno dos sítios 3 e 4 pertencem a 4 sítios não



equivalentes e, portanto, têm 4 distancias metal-oxigênio  $d_{M-O}$  diferentes, como mostramos na Tabela 3.4 e na Tabela 3.5.

Tabela 3.4: Distâncias entre o íon metálico no sítio 4 (M(4)) e os oxigênios que formam o octaedro envolta.

Composto	Sítio 4			
	$d_{M(4)-O(1)}$	$d_{M(4)-O(2)}$	$d_{M(4)-O(3)}$	$d_{M(4)-O(4)}$
$Fe_3O_2BO_3$ [17]	2,014	2,072	2,076	2,091
$Co_3O_2BO_3$ [4]	1,928	1,963	1,974	1,983
$Co_{2,4}Ga_{0,6}O_2BO_3$ [7]	1,962	2,045	2,079	2,093
$Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ [5]	1,969	2,045	2,077	2,109
$Co_5Sn(O_2BO_3)_2$	<b>2,037</b>	<b>2,094</b>	<b>2,122</b>	<b>2,128</b>

Tabela 3.5: Distâncias entre o íon metálico no sítio 3 (M(3)) e os oxigênios que formam o octaedro envolta.

Composto	Sítio 3			
	$d_{M(3)-O(1)}$	$d_{M(3)-O(2)}$	$d_{M(3)-O(3)}$	$d_{M(3)-O(4)}$
$Fe_3O_2BO_3$ [17]	1,951	2,099	2,205	2,207
$Co_3O_2BO_3$ [4]	1,951	2,054	2,113	2,138
$Co_{2,4}Ga_{0,6}O_2BO_3$ [7]	2,147	2,147	1,946	2,038
$Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ [5]	2,150	2,167	1,969	2,061
$Co_5Sn(O_2BO_3)_2$	<b>1,960</b>	<b>2,043</b>	<b>2,177</b>	<b>2,206</b>

Tabela 3.6: Distancias entre os íons metálicos contíguos.

Composto	$d_{M(4)-M(2)}$	$d_{M(4)-M(1)}$	$d_{M(4)-M(3)}$	$d_{M(2)-M(3)}$	$d_{M(3)-M(1)}$
$Fe_3O_2BO_3$ [17]	2,785	3,103	3,416	3,176	3,374
$Co_3O_2BO_3$ [4]	2,751	3,009	3,086	3,054	3,298
$Co_{2,4}Ga_{0,6}O_2BO_3$ [7]	2,822	3,031	3,133	3,089	3,404
$Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ [5]	2,829	3,054	3,124	3,092	3,435
$Co_5Sn(O_2BO_3)_2$	<b>2,840</b>	<b>3,099</b>	<b>3,184</b>	<b>3,118</b>	<b>3,465</b>



Os valores das distâncias entre íons metálicos em sítios não equivalentes contíguos são mostrados na Tabela 3.6. A distância entre dois íons metálicos vizinhos correspondentes ao mesmo sítio cristalográfico ao longo do eixo  $c$  é igual à largura do eixo  $c$  da cela unitária.

Tabela 3.7: Distância entre íons vizinhos correspondentes a um mesmo sítio cristalográfico (ao longo do eixo  $c$ ). O volume da cela unitária correspondente a cada composto é mostrado na última coluna ( $\text{Å}^3$ ).

Composto	$d_{M(i)-M(i)}$	Volume
$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [17]	3,078	358,19
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [4]	2,963	329,2
$\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{BO}_3$ [7]	3,028	343,2
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [5]	3,042	347,8
<b><math>\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2</math></b>	<b>3,105</b>	<b>360,2</b>

### 3.2.2 Estado de oxidação dos íons de Co.

Nas diferentes ludwigitas de Co (seções 22.6 e 22.7) os íons de cobalto assumem diferentes estados de oxidação. Assim, por exemplo, na ludwigita homometálica de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  temos  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Conhecendo os valores das distâncias entre os íons de cobalto e oxigênio  $d_{M-O}$  (seção 3.2.1) e utilizando o método da soma de ligações de valência [35] é possível calcular os números de oxidação dos diferentes íons de Co no nosso composto  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . As distâncias  $d_{M-O}$  nos octaedros da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  variam entre 1,960 Å e 2,206 Å (tabelas 3.3, 3.4 e 3.5). O octaedro correspondente ao sítio 4 é o que detém as  $d_{M-O}$  mais próximas, indicando que este poderia ser o octaedro mais simétrico. Como veremos mais adiante, os cálculos do gradiente de campo elétrico confirmam realmente que o octaedro formado pelos íons de oxigênio entorno do íons de Co no sítio 4 é o mais simétrico.

Os números de oxidação ( $Z_j$ ) dos diferentes íons de Co (no sítio  $j$ ) foram calculados utilizando a fórmula empírica dada por Wood e Palenik [35], dada pela equação:



$$Z_j = \sum_{i=1}^6 e^{\frac{R_0 - r_{ij}}{b}} \quad (2)$$

onde  $r_{ij}$  são as distâncias  $d_{Co-O}$  desde os vértices do octaedro até o sítio metálico  $j$  em seu interior,  $R_0 = 1,67$  e  $b = 0,37$  são parâmetros empíricos dados na referência [35] para compostos inorgânicos de cobalto. Os números de oxidação  $Z_j$  calculados para os diferentes íons de Co são mostrados na Tabela 3.8. Todos os valores de  $Z_j$  calculados estão próximos de 2, assim podemos atribuir um estados de oxidação 2+ para todos os íons de Co presentes no composto.

Tabela 3.8: Números de oxidação para os íons de Co na ludwigita de  $Co_5SnO_2BO_3$ .

Sítio	Número de oxidação ( $Z_j$ )
Co1	1.800
Co2	1.784
Co3	1.802
Co4	1.934

Comparando os números de oxidação calculados para o  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  com aqueles obtidos para a ludwigita homometálica de Co[4], vemos que os números de oxidação dos íons de Co nos sítios 1, 2 e 3 são os mesmos em ambos os compostos, porém, o estado de oxidação do sítio 4 muda de 3+ na ludwigita homometálica de Co para 2+ na ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ .

Levando em consideração os estados de oxidação atribuídos para os íons de Co, é possível fazer um balance eletrônico na estrutura do  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ . Sabendo que em cada cela unitária existem 2 fórmula unitárias então em cada cela unitária existem 12 átomos metálicos, os quais se localizam em 4 sítios cristalográficos da seguinte maneira: 2 átomos metálicos no sítio 1, 2 átomos metálicos no sítio 2, 4 átomos metálicos no sítio 3 e 4 átomos metálicos no sítio 4. As medidas de raios X mostraram que os sítios 1, 2 e 3 são ocupados unicamente por íons de Co enquanto que os sítios 4 são ocupados por átomos de Co e Sn com quase a mesma proporção. Considerando a valência 2+ para os íons de Co e 4+ para os íons de Sn, a quantidade total de elétrons fornecido pelos íons metálicos numa cela unitária é de 28 elétrons. Os 4 átomos de B (valência 3+) da cela



unitária contribuem com mais 12 elétrons, totalizando, assim, 40 elétrons. Por outro lado os 20 átomos de oxigênio (agente oxidante com valência 2-) da cela unitária aceitam 40 elétrons formando, portanto, um balanço eletrônico estável. Portanto a fórmula unitária do composto aparece como  $Co_5^{2+}Sn_1^{4+}(O_2BO_3)_2$ . Este balanço eletrônico pode indicar que no  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  não existam elétrons itinerantes contrastando com a ludwigita homometálica de Fe onde há evidências da presença de elétrons itinerantes. O estado de valência 4+ atribuída ao Sn foi confirmado através de medidas de espectroscopia Mössbauer do  $^{119}Sn$  (seção 3.4).

### 3.2.3 Distorção dos octaedros de oxigênio.

A introdução do Sn na estrutura do  $Co_3O_2BO_3$  pode levar a uma distorção dos octaedros de oxigênio em torno dos íons metálicos. O grau de distorção dos octaedros de oxigênio pode ser caracterizado pelo tensor gradiente de campo elétrico (GCE). Em geral este tensor não é simétrico. Entretanto para uma análise qualitativa é suficiente definir somente o gradiente de campo elétrico ao longo do eixo maior do octaedro,  $V_{zz}$ , dado pela equação:

$$V_{zz} = \sum 2e \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \quad (3)$$

onde  $e$  é a carga do elétron. Se considerarmos o centro de coordenadas na posição do íon metálico e o eixo  $z$  ao longo do eixo maior do octaedro,  $r$  é a distância entre o íon metálico e o oxigênio,  $\theta$  é o ângulo entre o eixo  $z$  e a direção do vetor posição  $r$  do átomo de oxigênio.

A componente principal do GCE  $V_{zz}$  para os 4 sítios foram calculados levando em consideração as distâncias  $d_{Co-O}$  e ângulos O-Co-O obtidos através da análise de raios-X (seção 3.2.1). Estes cálculos foram estendidos para as ludwigitas  $Co_3O_2BO_3$  e  $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$  considerando as distâncias e ângulos das referências [4] e [5] respectivamente. Na Tabela 3.9 são mostrados os valores de  $V_{zz}$  para os 4 sítios cristalográficos em diferentes ludwigitas. Devemos mencionar que um valor de  $V_{zz}$  igual ou próximo de zero indica que o octaedro é mais simétrico, enquanto valores mais altos de  $V_{zz}$  indicam um octaedro mais distorcido.



Da Tabela 3.9 podemos observar que os sítios 2 e 4 apresentam um alto grau de simetria ( $V_{zz}$  próximos de zero) enquanto que os sítios 1 e 3 são os mais distorcidos. A dopagem da ludwigita homometálica  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , com íons magnéticos (Fe, Mn) e não magnéticos (Ga, Ti, Sn), torna os octaedros no sítio 2 mais simétricos.

Tabela 3.9: Valores da componente principal do GCE,  $V_{zz}$ , para diferentes ludwigita incluindo o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

$V_{zz}$ ( $\text{e}/\text{Å}^3$ )	Sítio 1	Sítio 2	Sítio 3	Sítio 4	Ref.
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	0,268	0,172	0,247	0,0004	[e. t.] <sup>1</sup>
$\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_2\text{BO}_3$	0,160	0,020	0,230	-0,050	[31]
$\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_2\text{BO}_3$	-0,193	-0,048	0,242	0,059	[28]
$\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{BO}_3$	0,200	0,068	0,249	-0,040	[7]
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	0,186	0,077	0,230	-0,038	[e. t.]
$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	<b>0,220</b>	<b>0,059</b>	<b>0,269</b>	<b>0,015</b>	[e. t.]

No intuito de observar alguma relação entre o grau de distorção dos octaedros de oxigênio e a preferência de ocupação dos íons dopantes não magnéticos nos diferentes sítios, organizamos a Tabela 3.10 mostrando os valores de  $V_{zz}$  para cada sítio e a ocupação respectiva dos dopantes. Podemos observar que, com a exceção do Ti, os íons não magnéticos dopantes preferem ocupar os sítios mais simétricos (sítios 2 e 4).

Tabela 3.10: Valores de  $V_{zz}$  para os diferentes sítios e as porcentagens de ocupação dos íons não magnéticos nos diferentes compostos. As porcentagens de ocupação foram obtidos das referências [4,5,7].

Composto	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3		Sítio 4	
	$V_{zz}$ ( $\text{e}/\text{Å}^3$ )	Ocp. (%)						
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	0,268	-	0,172	-	0,247	-	0,0004	-
$\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{BO}_3$	0,200	-	0,068	15,5	0,249	-	-0,040	54,4
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	0,186	30	0,077	-	0,230	-	-0,038	48
$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	<b>0,220</b>	-	<b>0,059</b>	-	<b>0,269</b>	-	<b>0,015</b>	<b>52</b>

<sup>1</sup> e. t. : esta tese



### 3.3 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização e susceptibilidade *ac* e *dc* foram realizadas no laboratório de baixas temperaturas do Instituto de Física da UFRJ utilizando um PPMS (Physical Properties Measurement System) comercial da Quantum Design sob a supervisão do professor Luiz Ghivelder. Todas as medidas magnéticas apresentadas nesta tese foram realizadas em amostra em pó.

As primeiras medidas magnéticas realizadas na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  foram as de magnetização estática em função da temperatura nos regimes ZFC (Zero Field Cooled - resfriado sem campo, seguido de aquecimento com campo) e FC (Field Cooled - resfriado com campo aplicado). Na Figura 3.7 são mostradas as medidas FC e ZFC com campo magnético aplicado de 0,1 T e 1 T. Para baixos campos a curva de magnetização exibe uma magnetização espontânea para temperaturas menores que  $T = 82$  K e a forma da curva indica que o material não é um antiferromagnético clássico. Podemos observar também que a magnetização de saturação nos regimes FC é de aproximadamente  $3,2 \mu_B$  por fórmula unitária e diminui com o aumento do campo magnético aplicado. O desdobramento entre as medidas de ZFC e FC é característico das ludwigitas. No esfriamento sem campo, o sistema magnético ordenado se quebra em domínios magnéticos como evidenciado pela queda da curva de magnetização e é consistente com a observação de dissipação em  $\chi''_{ac}$  abaixo de  $T_N$  (Figura 3.10b).

A Figura 3.8 mostra o inverso da susceptibilidade *dc* ( $\chi_{dc} = M/H$ ) em função da temperatura. Esta curva foi obtida a partir da medida de magnetização FC sob campo aplicado de 1 T. Podemos observar que acima de 150 K a curva é linear e obedece à Lei de Curie-Weiss, dada pela expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (4)$$

onde  $C$  é a constante de Curie e  $\theta_{CW}$  é a temperatura de Curie-Weiss. Acima de 150 K a curva foi ajustada com a equação linear:



$$\frac{1}{\chi} = -\frac{\theta_{CW}}{C} + \frac{1}{C}T = a + bT \quad (5)$$

Cujos parâmetros de ajuste  $a$  e  $b$  permitem a determinação dos parâmetros  $C$  e  $\theta_{CW}$  ( $C = 1/b$  e  $\theta_{CW} = -a/b$ ).

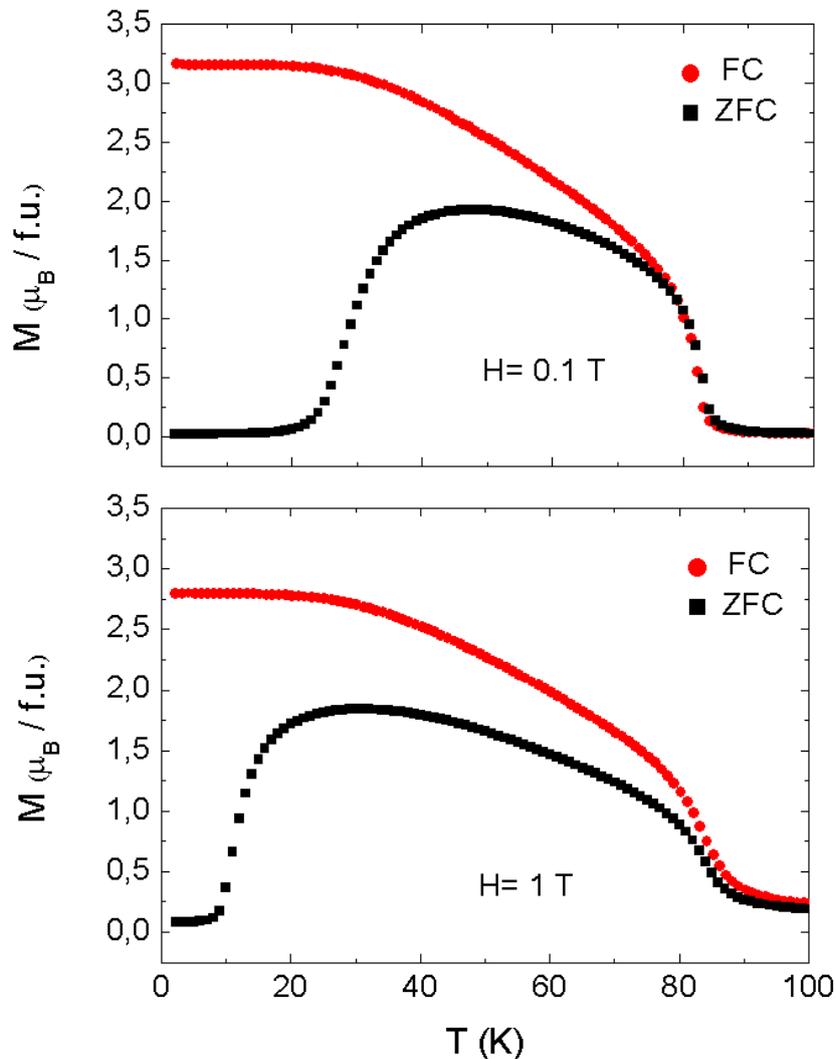


Figura 3.7: Magnetização em função da temperatura sob campo aplicado de 0,1 e 1 T da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

O ajuste da curva  $1/\chi_{dc}$  vs T (Figura 3.8) com a equação linear (5) forneceu um valor de  $C = 26.06 \times 10^{-3} \text{ emu.K/g.Oe}$  e uma temperatura de Curie-Weiss  $\theta_{CW} = -32.5 \text{ K}$ . A temperatura de Curie-Weiss negativa indica a presença de interações antiferromagnéticas, muito comuns em diversas ludwigitas (veja Tabela 2.5).



A constante  $C$  esta relacionada com o momento paramagnético efetivo  $m_{eff}$  ( $m_{eff} = p_{eff}\mu_B$ , onde  $p_{eff}$  é o número efetivo de magnétons de Bohr) através da equação [37], [38].

$$C = \frac{N(m_{eff})^2}{3k_B} \quad (6)$$

onde  $\mu_B = 9.31 \times 10^{-24} J/T$  é o magnéton de Bohr,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} J/K$  é a constante de Boltzman e  $N$  é o número de fórmulas unitárias por grama calculado a partir de:

$$N = \frac{N_A}{M} = 1.0123 \times 10^{21} \frac{f.u.}{g} \quad (7)$$

onde  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$  é o número de Avogadro e  $M = 594.97 g/mol$  é a massa molecular de uma fórmula unitária.

Com o valor de  $C$  obtido do ajuste da curva do inverso da susceptibilidade  $dc$  na região paramagnética e o valor de  $N$  calculado através da equação (7), obtivemos o valor experimental do momento paramagnético efetivo para uma fórmula unitária

$$m_{eff}^{f.u.} = 11.4 \mu_B. \quad (8)$$

$m_{eff}$  está relacionado com o momento angular total,  $J = L + S$  através da seguinte relação

$$m_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (9)$$

onde  $g$  é a constante giromagnética. Assumindo que todos os íons de Co no composto são divalentes com  $S=3/2$ ,  $g=2$  e  $J = S$  ( $L=0$ ), podemos estimar, através da equação (9), o momento paramagnético efetivo por fórmula unitária devido exclusivamente aos momentos de spin:

$$m_{eff-spin}^{f.u.} = 2 \times \sqrt{5 \times \frac{3}{2} \times (\frac{3}{2} + 1)} \mu_B = 8.6 \mu_B \quad (10)$$

Comparando o valor do  $m_{eff}^{f.u.}$  observado com o valor  $m_{eff-spin}^{f.u.}$  calculado vemos que o momento angular orbital, dos íons de Co no  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ , não está completamente apagado (*quenched*).

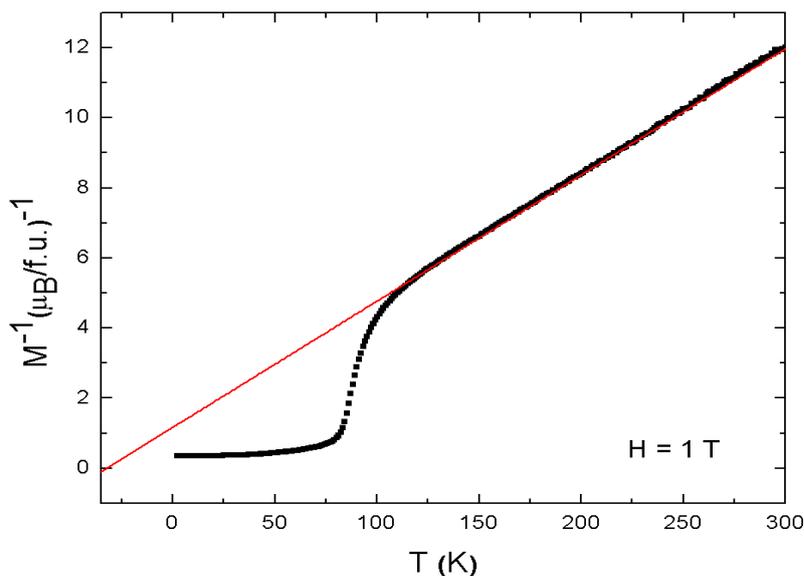


Figura 3.8: Inverso da susceptibilidade  $1/\chi_{dc} = H/M$  ( $H=1\text{T}$ ) em função da temperatura para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

Considerando todos os átomos de  $\text{Co}^{2+}$  magnéticos com  $S = 3/2$ , é ilustrativo refazer o cálculo do momento paramagnético efetivo experimental por átomo,  $m_{eff}^{átomo}$ . Sabendo que temos 5 átomos magnéticos de Co por fórmula unitária no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , o número  $N'$  de átomos por grama será:

$$N' = N \times 5 = 5.06 \times 10^{21} \frac{\text{átomos}}{g} \quad (11)$$

Introduzindo o valor de  $N'$  e  $C$  na equação (6) experimentalmente encontramos que o momento paramagnético efetivo por átomo de Co no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é:

$$m_{eff}^{átomo} = 4.98\mu_B. \quad (12)$$

Considerando  $g=2$  e igualando (12) e (9), mostramos que  $J = 2,04$  por átomo de Co no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Comparando este  $J$  com o momento angular de spin  $S=3/2$  vemos que  $J > S$  indicando novamente que o momento angular orbital  $L$  não está totalmente apagado (*quenched*).

O magnetismo dos átomos na série  $3d$  como o cobalto é devido principalmente ao momento de spin, com uma contribuição orbital muito baixa ou nula.  $S$  é um bom número quântico para esta série. Uma exceção parece ser o  $\text{Co}^{2+}$  onde uma contribuição



orbital aumenta significativamente o momento magnético paramagnético efetivo  $m_{eff}$  levando a valores acima do valor esperado para uma contribuição unicamente de spin [[38]. O valor do momento magnético do  $\text{Co}^{2+}$   $S = 3/2$  devido somente ao spin é  $m_{eff-spin}^{átomo} = 2 \times \sqrt{S(S+1)}\mu_B = 3.87\mu_B$  porem este valor é diferente daquele observado experimentalmente para íons de  $\text{Co}^{2+}$  cujo valor é  $m_{eff}^{átomo} = 4.8\mu_B$  [38]. Este último valor é muito próximo do valor do momento paramagnético efetivo por átomo  $m_{eff}^{átomo} = 4.98\mu_B$  observado na nossa ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  (equação 12). Estes resultados mostram que a contribuição orbital é significativa para o momento magnético dos átomos de Co e são consistentes com a atribuição do estado de oxidação 2+ para o Co na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

A Figura 3.9 e a Figura 3.10(a) mostram a parte real das medidas de susceptibilidade  $ac$  ( $\chi'_{ac}$ ) em função da temperatura para diferentes frequências, nelas podemos observar um pico bem definido em torno de 81,5 K que identificamos como sendo a temperatura de transição magnética  $T_M$  do materia<sup>21\*</sup>. A temperatura de transição magnética  $T_M$  muda muito pouco com a frequência e a variação é menor de 1 K para frequências entre 0,1 e 10 kHz. Esta temperatura de transição magnética  $T_M$  é muito próxima da temperatura de magnetização espontânea nas curvas de magnetização ZFC e FC (Figura 3.7). Devemos resaltar que a  $T_M$  do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é quase 2 vezes maior que a  $T_N = 43$  K da ludwigita homometálica de  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [4].

---

<sup>2</sup> Abaixo de 81,5K, como veremos mais na frente (Capítulo 4), a estrutura magnética do composto não é ferromagnética nem antiferromagnética, motivo pelo qual adotamos o termo “ $T_M$ ” para esta transição magnética.

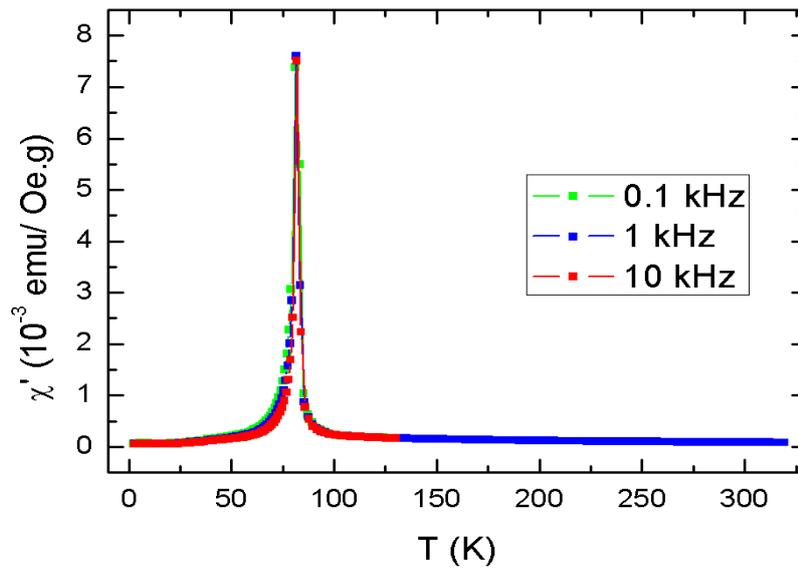


Figura 3.9: Parte real da susceptibilidade ac ( $\chi'$ ) da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em função da temperatura e para varias frequências.

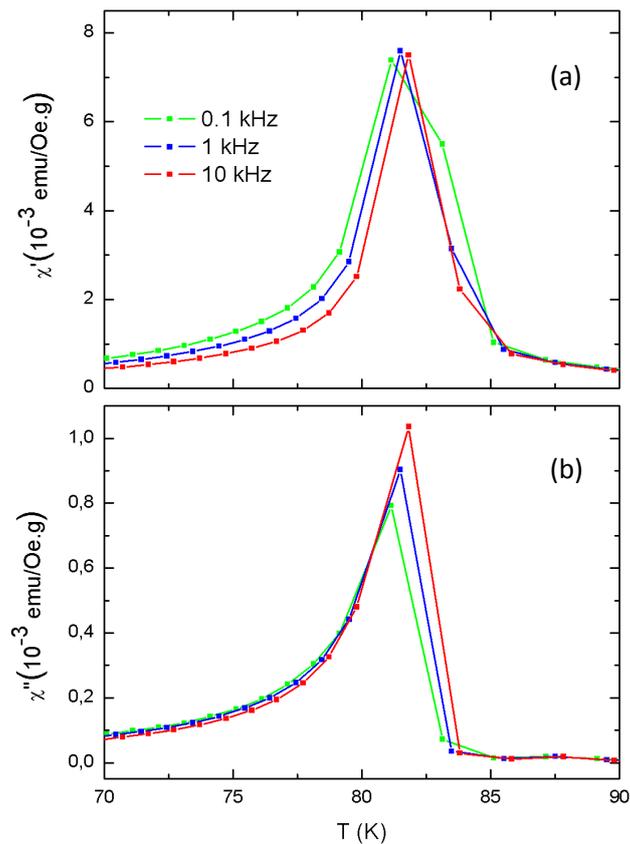


Figura 3.10: Partes real ( $\chi'$ ) e imaginária ( $\chi''$ ) da susceptibilidade ac da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em função da temperatura e para frequências de 0,1, 1 e 10 kHz.

A não dependência da  $T_M$  com a frequência indica que neste material existe uma transição termodinâmica bem definida como confirmada por um pico intenso na curva



de calor específico (ver secção 3.5). A pequena dependência de  $T_M$  com a frequência pode indicar efeitos de frustração magnética.

A Figura 3.10(b) mostra a parte imaginária da susceptibilidade  $AC(\chi''_{ac})$  em função da temperatura para diferentes frequências, aqui pode se apreciar um pico em torno de 81,5 K cuja posição não apresenta uma dependência significativa com a frequência.

A medida da magnetização versus campo aplicado para diferentes temperaturas são mostrados na Figura 3.11. A 100 K observa-se uma magnetização linear com a temperatura característico de um sistema paramagnético simples, abaixo da temperatura de transição magnética ( $T < 81,5$  K) podemos observar ciclos de histerese nos quais tanto o campo coercitivo quanto a magnetização remanescente aumentam com o decréscimo da temperatura. Um campo coercitivo máximo de  $\sim 4$  T e magnetização remanescente  $\sim 3 \mu_B/f.u.$  é alcançado a 2 K. O valor da magnetização a 2 K e 8 T é  $\sim 3,2 \mu_B/f.u.$ , este valor é próximo ao valor de saturação observado nas medidas de FC (Figura 3.7). A existência de uma magnetização remanescente indica um ordenamento ferromagnético ou ferrimagnético dos momentos de Co. Devemos notar, que a magnetização para o valor máximo do campo aplicado é maior que o do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Isto indica que as interações ferromagnéticas são intensificadas quando a ludwigita  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  é dopada com Sn. Os ciclos de histerese alargados a 2 K e 10 K têm formas não características de um ferromagneto convencional. Logo após a inversão do campo ( $-0,5$  T  $< H < 0$  T), pode-se apreciar uma diminuição brusca da magnetização (susceptibilidade tendendo ao infinito), este comportamento próximo de 0 T foi observado também na warwickita homometálica de Fe a 50 K [11] e na ludwigita homometálica de Fe a 55 K [22], região de temperaturas onde os compostos apresentam tipos de ordenamento ferrimagnéticos ou ferromagnetismo fraco. Além do mais, o ciclo de histerese a 2 K apresenta um salto na magnetização entorno de 3,8 T. Este tipo de salto também foi observado na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [5] onde não há evidências de ordem magnética de longo alcance e um estado de vidro-spin é estabelecido à baixas temperaturas. Este tipo de comportamento (saltos) na curva de histerese poderia estar relacionado com algum efeito de frustração magnética.

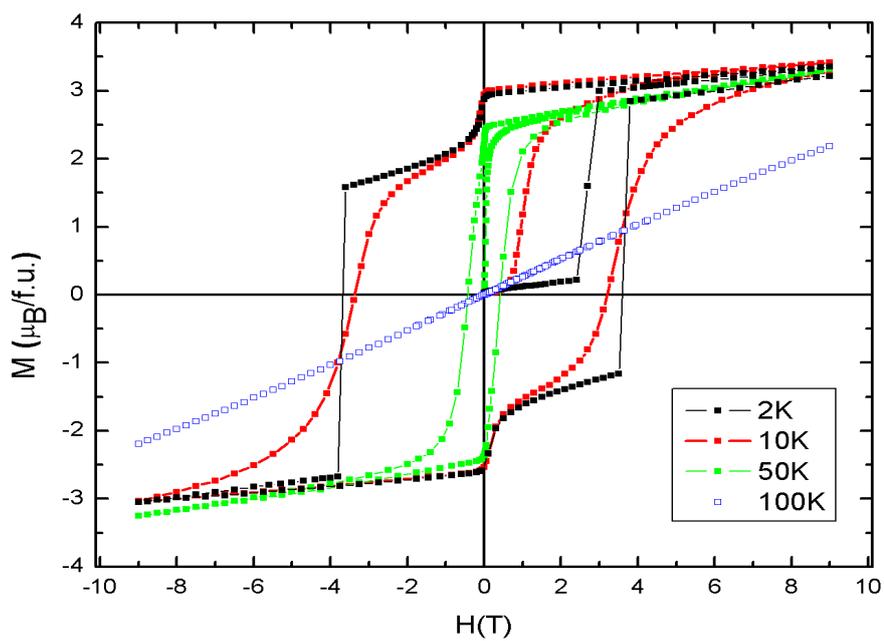


Figura 3.11: Ciclo de histerese da magnetização a 2K, 10K, 50 K e 100 K da ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ .



### 3.4 Estudos por Espectroscopia Mössbauer do $^{119}\text{Sn}$ .

Os experimentos de espectroscopia Mössbauer foram realizados no Laboratório de espectroscopia Mössbauer do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF. Os experimentos Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  foram realizados em geometria de transmissão na faixa de temperatura de 4,2 K até 300 K. A amostra foi colocada dentro de um criostato Oxford de temperatura variável com a fonte  $^{119\text{m}}\text{Sn}:\text{CaBO}_3$ , mantida à mesma temperatura da amostra, movendo-se de modo senoidal. As medidas foram realizadas em amostra em pó e os espectros foram ajustados utilizando o programa NORMOS. Todos os valores de deslocamentos isoméricos  $\delta$  (isomer shift) mostrados nesta tese são dados em relação ao  $\text{BaSnO}_3$ .

Na Figura 3.12 são mostrados os espectros Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$  da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  para diferentes temperaturas. Para o ajuste do espectro paramagnético (a temperatura ambiente) um único dubleto foi utilizado. Os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste são: desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q = 0,97 \text{ mm/s}$ , deslocamento isomérico  $\delta = 0,2 \text{ mm/s}$  e largura de linha  $\Gamma = 0,85 \text{ mm/s}$ . O valor observado para a largura de linha concorda razoável-mente com o valor teórico de  $0,64 \text{ mm/s}$  [39], indicando que os íons de Sn estão localizados num único sítio cristalográfico na estrutura, em concordância com os resultados de raios-X (seção 3.2.1).

Formalmente são encontrados compostos com Sn divalentes e tetravalentes. Nos compostos estanhosos ( $\text{Sn}^{2+}$ ), os quais deveriam ter a configuração ideal  $5s^2 5p^0$  geralmente apresentam uma considerável hibridização  $s-p$  (covalência), enquanto os íons de estanho tetravalentes ( $\text{Sn}^{4+}$ ) formam uma enorme variedade de compostos organometálicos onde a hibridização  $sp^3$  é dominante. O deslocamento isomérico ( $\delta$ ) é amplamente determinado pelo número efetivo de elétrons  $s$ , enquanto que os elétrons  $p$  são a principal fonte para o gradiente de campo elétrico (GCE).

A partir do valor do deslocamento isomérico é possível determinar o estado de oxidação do Sn. O  $\text{Sn}^{2+}$  e o  $\text{Sn}^{4+}$  podem se distinguir e caracterizar comparando o parâmetro de deslocamento isomérico com os existentes na literatura. Este método é conhecido como: “caracterização por impressão digital”. Os valores de  $\delta$  em compostos contendo Sn se



encontram na faixa de valores  $-0.5$  e  $+4$  mm/s [39]. Um  $\delta > 2$  mm/s indica que os íons de Sn têm um estado de oxidação 2+, enquanto um  $\delta < 2$  mm/s indica que os íons de Sn têm estado de oxidação 4+ [39]. Considerando o valor de  $\delta = 0,2$  mm/s encontrado para o nosso composto podemos atribuir um estado de oxidação 4+ para o íon Sn [39] na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

Esfriando a amostra abaixo de  $\sim 82.5$  K aparece um espectro magnético alargado (Figura 3.12), causado pelas interações magnéticas hiperfinas, indicando o início de um ordenamento magnético. Esta temperatura de transição magnética  $T_M = 82,5$  K está em concordância com a temperatura de transição observada por medidas de magnetização e calor específico (seção 3.5).

Na faixa de temperaturas entre 300 K e 84 K (região paramagnética) os espectros foram ajustados com um único dubleto. Os valores dos parâmetros hiperfinos para diferentes temperaturas são mostrados na Tabela 3.11. O espectro a 82 K foi ajustado com dois componentes: um sexteto magnético correspondente aos íons com magnetização estática, e um singlete paramagnético alargado simulando íons num estado de relaxação magnética que pode ter sua origem na interação magnética de curto alcance acontecendo em temperaturas próximas à temperatura de transição.

Abaixo de 80 K somente a componente magnética estática sobrevive. Para a análise dos espectros com interação elétrica e magnética combinada usamos os autovalores e autovetores derivados da diagonalização do Hamiltoniano hiperfino completo levando em consideração o ângulo  $\theta$  entre o campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  e o eixo principal do gradiente de campo elétrico ( $V_{zz}$ ). No ajuste de todos os espectros magnéticos os parâmetros de ajuste foram:  $\Delta E_Q$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma$ ,  $B_{hf}$  e  $\theta$ . Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros são mostrados na Tabela 3.11.

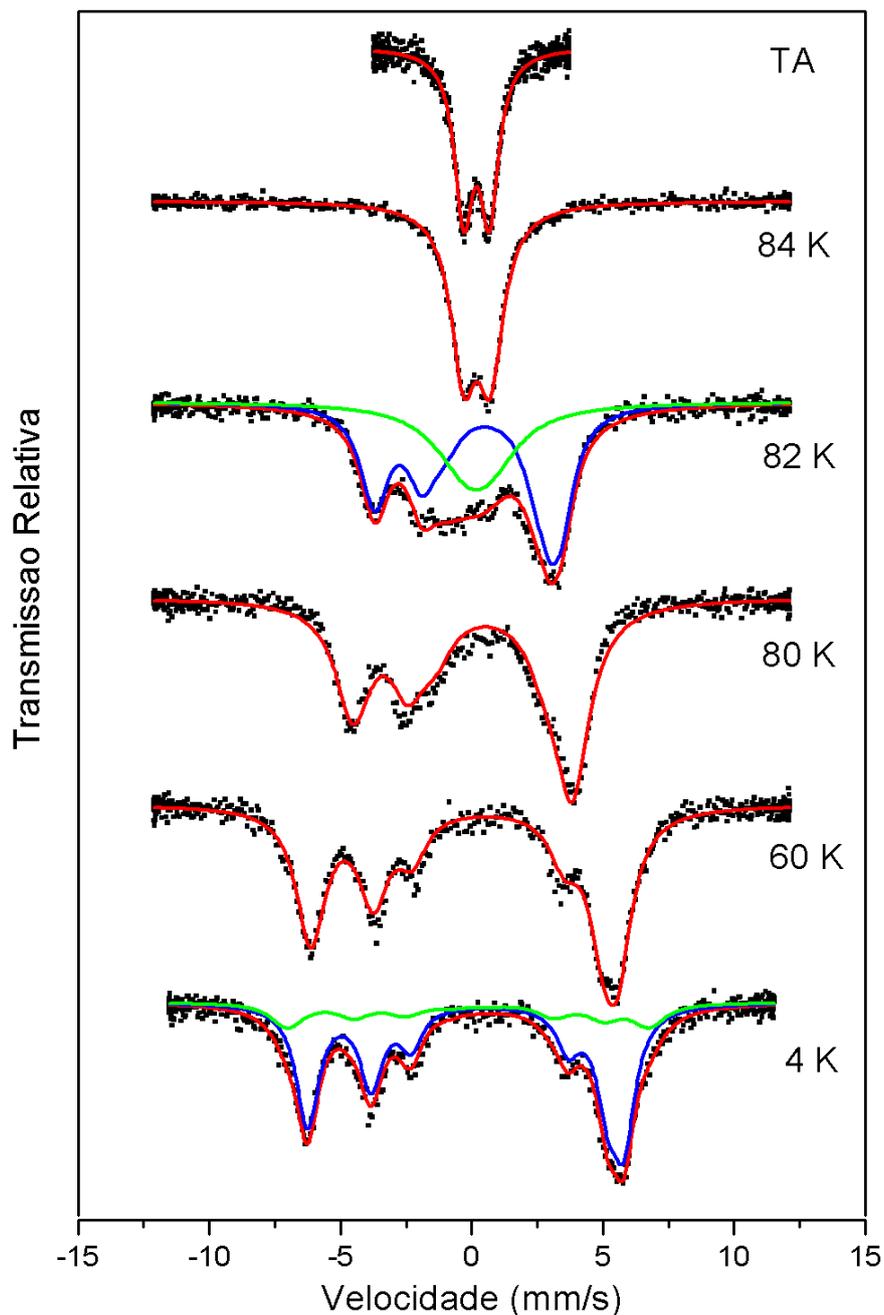


Figura 3.12: Espectros Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$  da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  a 300, 84, 82, 80, 60 e 4.2 K. Os pontos pretos correspondem aos dados experimentais, as linhas sólidas correspondem ao ajuste feito com o programa NORMOS. Todos os espectros foram ajustados com um único subspectro (correspondendo a um único sítio) com exceção do espectro a 82 K e 4.2K onde foram utilizados dois subspectros.

Já que o Sn não é um elemento de transição, ele não possui um campo magnético hiperfino no núcleo criado pelos orbitais abertos de sua própria camada eletrônica. Isto permite uma medida fácil do efeito Zeeman nuclear em um campo magnético aplicado. A transição Mössbauer no  $^{119}\text{Sn}$  tem a sequência de spin nuclear  $1/2 - 3/2$  e na presença



de um campo externo um padrão Zeeman de 6 linhas, similar ao do  $^{57}\text{Fe}$ , é formado. Na ausência de campos magnéticos externos, campos hiperfinos no núcleo de Sn estão presentes somente em compostos contendo íons magnéticos. O campo hiperfino nestes casos é chamado de “campo magnético transferido” desde os íons magnéticos vizinhos. Nos metais é esperado que a principal contribuição venha da polarização dos elétrons de condução pelos momentos dos íons magnéticos. Esta polarização é transmitida às camadas  $s$  do Sn levando a um campo de contato de Fermi [39]. Assim, no nosso composto o campo magnético hiperfino sentido pelo núcleo de Sn é um campo magnético transferido dos momentos magnéticos dos átomos de Co vizinhos.

Tabela 3.11: Parâmetros hiperfinos Mössbauer da ludwigita de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  para temperaturas entre 300 K e 4,2 K.

$T(K)$	$\delta (mm/s)$	$\Delta E_Q (mm/s)$	$\Gamma (mm/s)$	$B_{hf}(T)$	$\theta$ (graus)	Area (%)
300	0,2	0,97	0,85	-	-	100
87	0,2	1,02	1,00	-	-	100
84	0,2	1,02	1,18	-	-	100
82	0,2	0,95	2,74	-	-	68,8
	0,2	-1,01	1,39	5,08	13,8	31,2
80	0,2	-0,92	1,65	6,26	0	100
60	0,2	-0,92	1,27	8,79	0	100
40	0,2	-0,91	1,27	9,06	0	100
20	0,2	-0,92	1,27	9,11	0	100
4,2	0,2	-0,91	1,2	9,08	0	92,4
	0,2	-0,90	1,2	10,83	0	7,6

Para ajustar o espectro a 4,2 K foi necessária a utilização de dois subespectros (Figura 3.12). O sexteto com área de absorção de 92,4% é atribuído ao Sn no sítio 4. A intensidade do segundo subespectro é muito pequena e corresponde a 7,6 % da área total do espectro. Este espectro pode ser atribuído ao Sn no sítio 4 numa configuração especial (clusters onde a maioria dos átomos são Sn). Este pequeno subespectro



também pode ser atribuído a átomos de Sn nos sítios 2, sítios que como sabemos têm alta simetria, similar ao do sítio 4.

Este segundo subespectro magnético não foi observado nos espectros paramagnéticos devido aos seguintes fatores: *i*) seus parâmetros hiperfinos devem ser muito parecidos com aqueles do sítio principal *ii*) sua área de absorção é muito pequena (7,6 %) e *iii*) a largura de linha do Sn (0,85 mm/s) não permite resolver dois sítios com parâmetros hiperfinos muito próximos. Este resultado mostra que os dois sítios observados por Mössbauer a baixas temperaturas são cristalograficamente (quase) iguais, porém, magneticamente diferentes. Isto reforça a atribuição deste subespectro a íons de Sn nos sítios 4 ou 2 já que estes dois sítios são cristalograficamente muito parecidos (quase mesmo  $V_{zz}$ ).

Na Figura 3.13 é mostrado o gráfico do campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  em função da temperatura. Abaixo de 82,5 K o campo magnético  $B_{hf}$  no núcleo do Sn segue uma curva de magnetização de uma sub-rede regular, alcançando um valor de saturação de 9,08 T a 4,2 K.

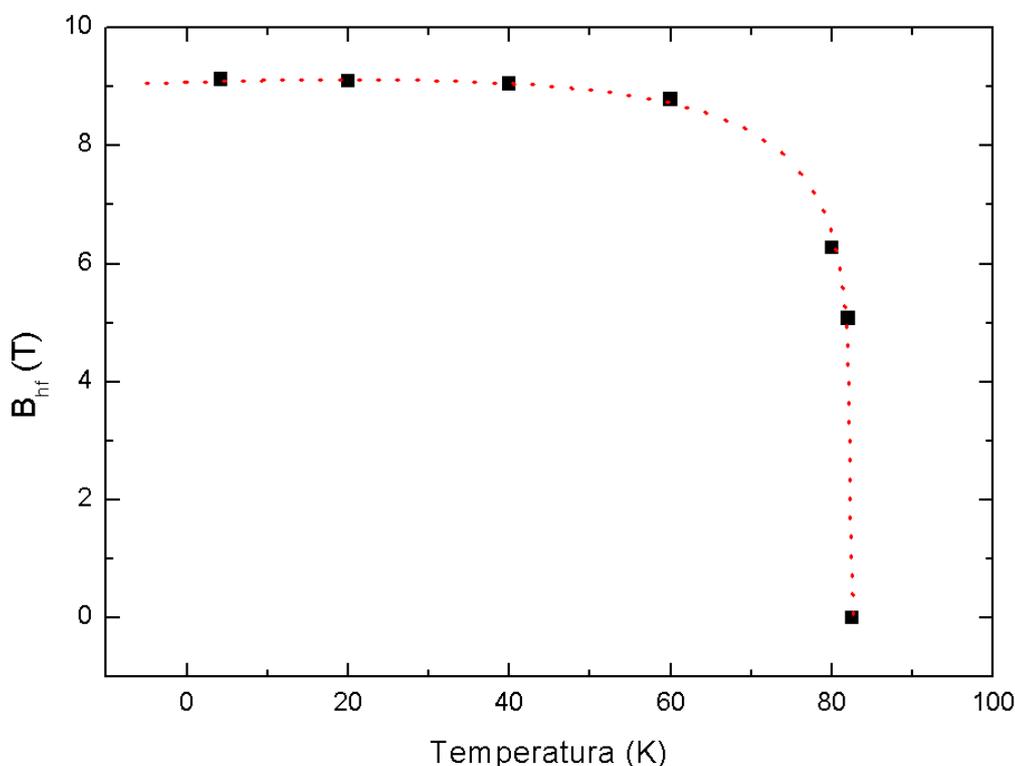


Figura 3.13: Campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  da ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  em função da temperatura. A linha tracejada é uma guia para o olho.



Na Figura 3.14 é mostrada a curva de magnetização normalizada  $B_{hf}(T)/B_{hf}(4,2K)$  vs  $T/T_M$ . Sabendo que o campo hiperfino  $B_{hf}$  é proporcional à magnetização  $M$  do composto e que  $B_{hf}(4,2K) \cong B_{hf}(0)$  então a razão  $B_{hf}(T)/B_{hf}(4,2K)$  será proporcional a  $M(T)/M(0)$ . Assim, a Figura 3.14 representa a magnetização normalizada  $M(T)/M(0)$  em função da temperatura reduzida  $T/T_M$ . Através da análise desta curva podemos obter informação sobre o tipo de ordem magnética do composto. Para comparação, junto com a curva de magnetização (Figura 3.14) foram colocadas duas curvas de Brillouin ( $J = 1/2$  e  $J = 2.1$ ). Da Figura 3.14 podemos observar que as curvas de Brillouin (baseados num modelo ferromagnético) não se ajustam com os dados experimentais indicando que o nosso sistema não é um ferromagneto clássico. Isto era, até certo ponto, esperado já que as medidas de magnetização deram uma temperatura de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$  negativa indicando a presença de interações antiferromagnética (seção 3.3).

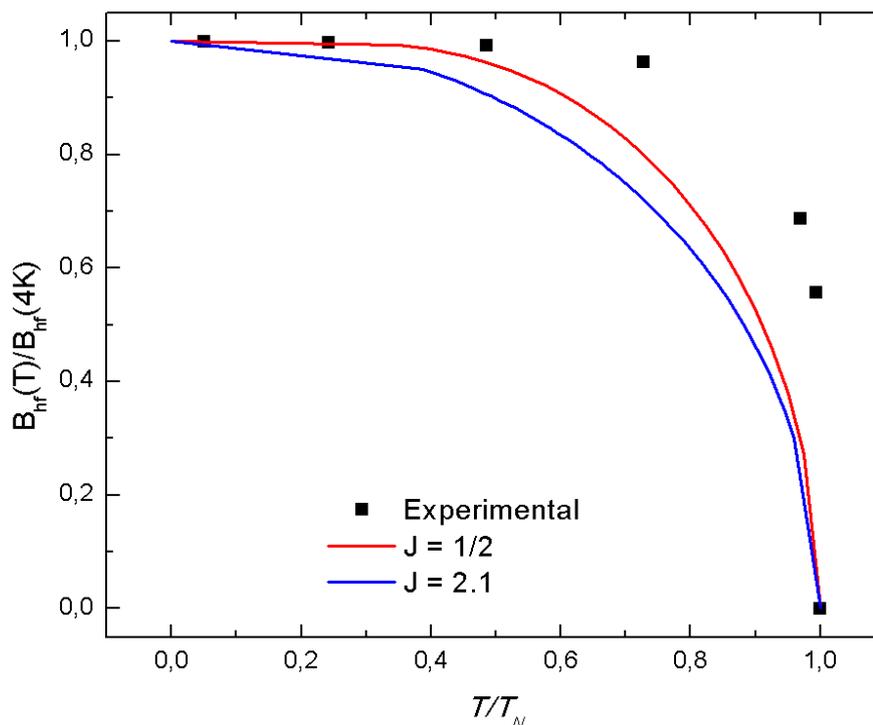


Figura 3.14: Campo magnético hiperfino transferido normalizado ( $B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)$ ) versus a temperatura reduzida ( $T/T_M$ ). Os valores experimentais são representados com símbolos quadrados e as linhas vermelha e azul correspondem as curvas de Brillouin para  $J = 1/2$  e  $J = 2,1$  respectivamente.



A partir da análise dos espectros Mössbauer a baixas temperaturas ( $T < T_M$ ) pode-se obter informação sobre a direção dos momentos magnéticos dos átomos de Co. Devido a simetria do octaedro entorno do íon de Sn ( $V_{zz} \sim 0$ ) podemos assumir que o eixo principal do gradiente de campo elétrico está na direção do eixo maior do octaedro. Através da análise dos espectros Mössbauer a baixas temperaturas foi encontrado que o ângulo entre o campo magnético hiperfino e o eixo principal do gradiente de campo elétrico é  $\theta = 0^\circ$  (tabela 3.9). Este resultado mostra que o campo magnético hiperfino transferido no núcleo de Sn está na direção do eixo maior do octaedro com os spins dos íons de Co apontando na mesma direção.

Medidas de espectroscopia Mossbauer do  $^{119}\text{Sn}$  com *campo magnético externo aplicado* também foram realizadas. Os espectros foram tomados a 4,2 K com campos magnéticos aplicados ( $B_{ext}$ ) de até 6 T orientados ao longo da direção de observação do raio  $\gamma$  ( $B_{ext} \parallel \gamma$ ). Os espectros Mössbauer a 4,2 K com diferentes campos magnéticos aplicados são mostrados na Figura 3.15. Estes espectros foram ajustados com dois subespectros, similar ao ajuste do espectro a 4,2K sem campo. Os parâmetros Mössbauer hiperfinos obtidos do ajuste destes espectros são apresentados na Tabela 3.12.

Para analisar os espectros com campo magnético aplicado devemos levar em conta que num espectro magnético as intensidades das linhas são proporcionais a dois termos, um sem e outro com dependência angular:

$$\text{Intensidade} \propto C^2 \cdot \Theta$$

Onde o termo  $\Theta$  tem uma dependência angular. Este termo é formulado como a probabilidade de radiação numa direção  $\theta$  em relação ao eixo principal do campo magnético ou ao tensor de gradiente de campo elétrico. Os coeficientes  $C^2$  e  $\Theta$ , para uma transição nuclear  $3/2 \rightarrow 1/2$ , são mostrados na Tabela 5.2 do apêndice. Para uma amostra policristalina com os cristais orientados aleatoriamente as razões das intensidades das seis linhas são 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3, como observado nos espectros sem campo magnético externo (espectros magnéticos na Figura 3.12).



Por outro lado, quando temos um monocristal com uma direção definida do eixo principal, as razões das intensidades das 6 linhas são  $3 : x : 1 : 1 : x : 3$  com  $x = 4\text{sen}^2\theta/(1 + \text{cos}^2\theta)$ .

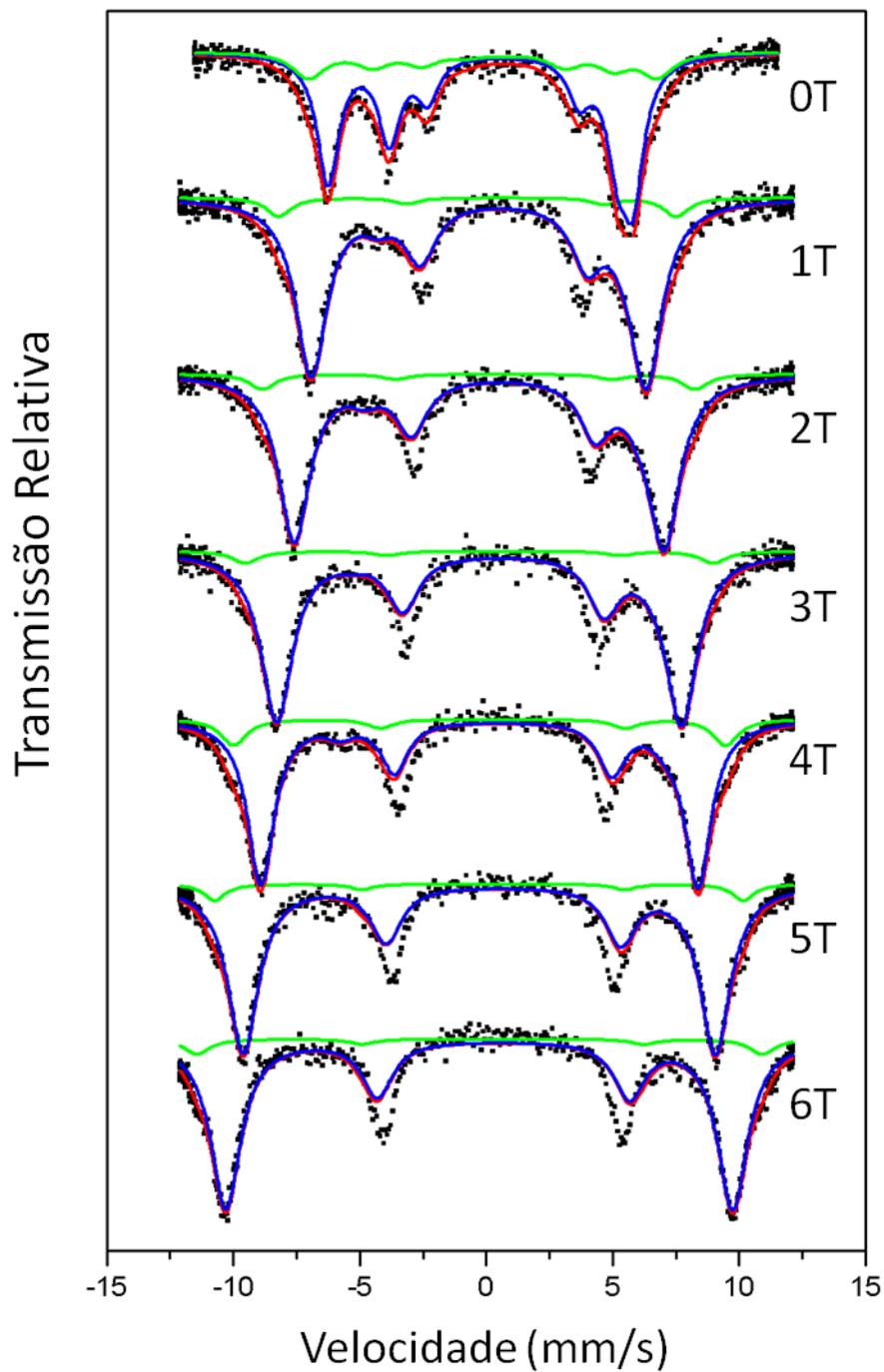


Figura 3.15: Espectros Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  a 4,2 K e com campos magnéticos externos aplicados de até 6T. Os pontos pretos são os dados experimentais e as linhas sólidas correspondem aos ajustes.



Nos experimentos Mössbauer com amostras policristalinas (pó) o campo magnético aplicado define o eixo principal. Assim, para um campo magnético aplicado suficientemente forte, onde todos os spins estão alinhados na direção do campo, o ângulo  $\theta$  passa a ser o ângulo entre o campo magnético aplicado e a direção da radiação  $\gamma$ . Em nossos experimentos a direção do campo magnético aplicado é paralela à direção da radiação  $\gamma$ , então  $\theta = 0^\circ$  e as razões entre as intensidades das linhas será 3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3, como observado nos espectros Mössbauer à 4.2 K e  $B_{ext} > 3T$  (Figura 3.15).

Tabela 3.12: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer medidos à 4,2 K com diferentes campos magnéticos externos.

$B_{ext}$ (T)	Sítio	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$B_{eff}$ (T)	$A_{23}$	Area (%)
0	Sn(4)	0,2	-0,91	1,2	9,08	-	92,4
	Sn(2)	0,2	-0,90	1,2	10,83	-	7,6
1	Sn(4)	0,2	-0,98	1,5	9,97	0,3	92,8
	Sn(2)	0,2	-1,0	1,2	11,83	0	7,2
2	Sn(4)	0,2	-0,96	1,5	11,00	0,3	93,6
	Sn(2)	0,2	-0,99	1,2	12,88	0	6,4
3	Sn(4)	0,2	-0,96	1,5	12,03	0,11	93,6
	Sn(2)	0,2	-0,91	1,2	14,00	0	6,4
4	Sn(4)	0,2	-0,97	1,5	13,03	0	94,0
	Sn(2)	0,2	-0,99	1,2	14,85	0	6,0
5	Sn(4)	0,2	-0,97	1,5	14,04	0	93,8
	Sn(2)	0,2	-0,91	1,2	15,72	0	7,2
6	Sn(4)	0,2	-0,97	1,5	15,08	0	93,1
	Sn(2)	0,2	-0,93	1,2	16,81	0	6,9

O campo magnético efetivo obtido do ajuste é a soma duas componentes  $B_{eff} = B_{hf} + B_{ext}$  onde  $B_{hf}$  é o campo interno (devido ao campo transferido dos íons magnéticos de Co) e  $B_{ext}$  é o campo magnético aplicado. Na Figura 3.16 é mostrado um gráfico entre  $B_{eff}$  e  $B_{ext}$  para as componentes magnéticas que correspondem aos sítios 4 e 2.

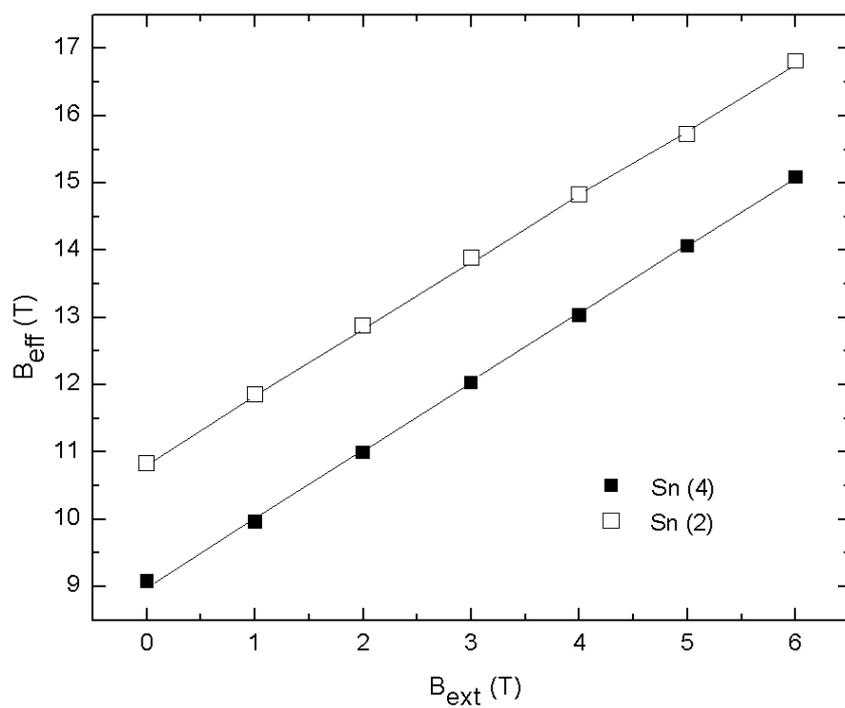


Figura 3.16: Campo magnético efetivo  $B_{eff}$  em função do campo magnético externo  $B_{ext}$  para a ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ . Os valores  $B_{eff}$  da componente principal, correspondente ao sítio 4 e com  $\sim 92,4\%$  de área de absorção, estão indicados com símbolos cheios enquanto que os valores da componente minoritária, correspondente ao sítio 2 com  $\sim 7,6\%$  de área de absorção estão indicados com símbolos abertos. As linhas cheias são uma guia para o olho.

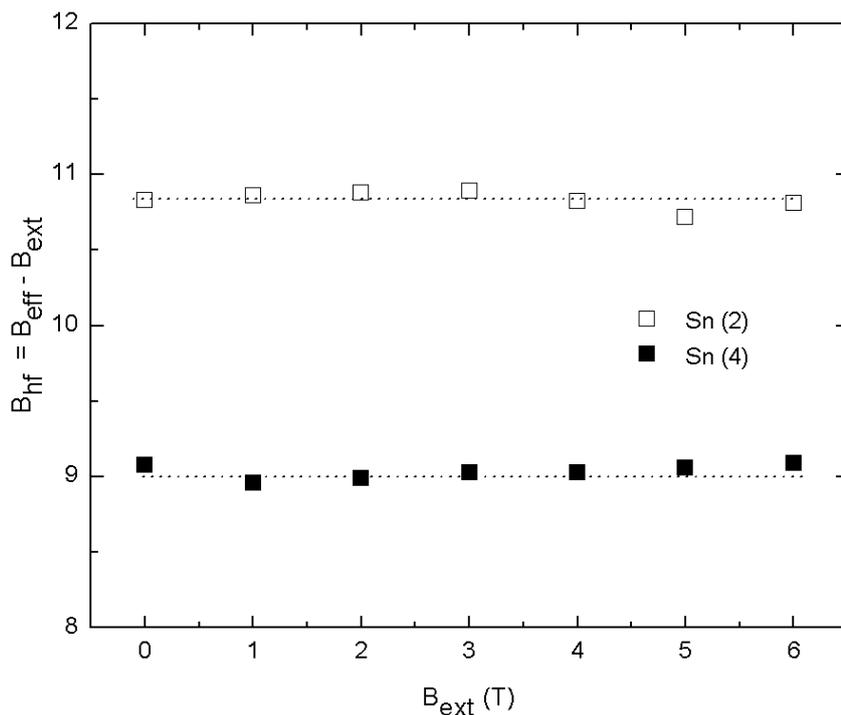


Figura 3.17:  $B_{eff} - B_{ext}$  versus  $B_{ext}$ . Para o  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  as linhas pontilhadas são uma guia para o olho.

Podemos observar que há uma dependência linear entre  $B_{eff}$  e  $B_{ext}$  e que a diferença  $B_{eff} - B_{ext} = B_{hf}$  é constante para ambos os sítios (Figura 3.17). Na análise a seguir vamos nos concentrar somente na componente principal correspondente ao Sn(4), sendo que a mesma análise é válida para o sítio Sn(2). O resultado acima mostra que o campo interno  $B_{hf}$  sentido pelo núcleo de Sn (campo transferido dos íons de Co) tem a mesma direção que o campo magnético externo  $B_{ext}$  e que  $B_{hf}$  tem a mesma direção para todos os sítios. Desta forma o módulo  $B_{eff}$  passa a ser simplesmente a soma aritmética dos módulos de  $B_{hf}$  e  $B_{ext}$  com  $B_{hf}$  constante (Figuras 3.16 e 3.17). Caso tivéssemos átomos de Sn com  $B_{hf}$  apontando em direções diferentes, isto levaria à aparição de vários subespectros magnéticos com  $B_{eff}$  diferentes (em alguns casos  $B_{hf}$  e  $B_{ext}$  se somariam e em outros se subtrairiam). Porém, isto não acontece e somente um único subespectro é observado confirmando que  $B_{hf}$  é paralelo ao  $B_{ext}$ .



### 3.5 Medidas de Calor Específico

As medidas de calor específico da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  foram realizadas utilizando a técnica de relaxação, com e sem campo magnético aplicado. Utilizamos o mesmo equipamento PPMS citado na seção 3.3. A massa total dos cristais utilizados nas medidas foi de 11,3 mg e estavam orientados aleatoriamente no porta amostra. Os resultados destas medidas são mostrados nas Figuras 3.18, 3.19, 3.20 e 3.21.

A Figura 3.18 mostra a medida de calor específico em função da temperatura para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Para comparação adicionamos os resultados das ludwigitas de  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [5],  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [4] e  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [11]. Com exceção do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , todos os outros compostos mostram claramente picos estreitos os quais são relacionados com transições magnéticas.

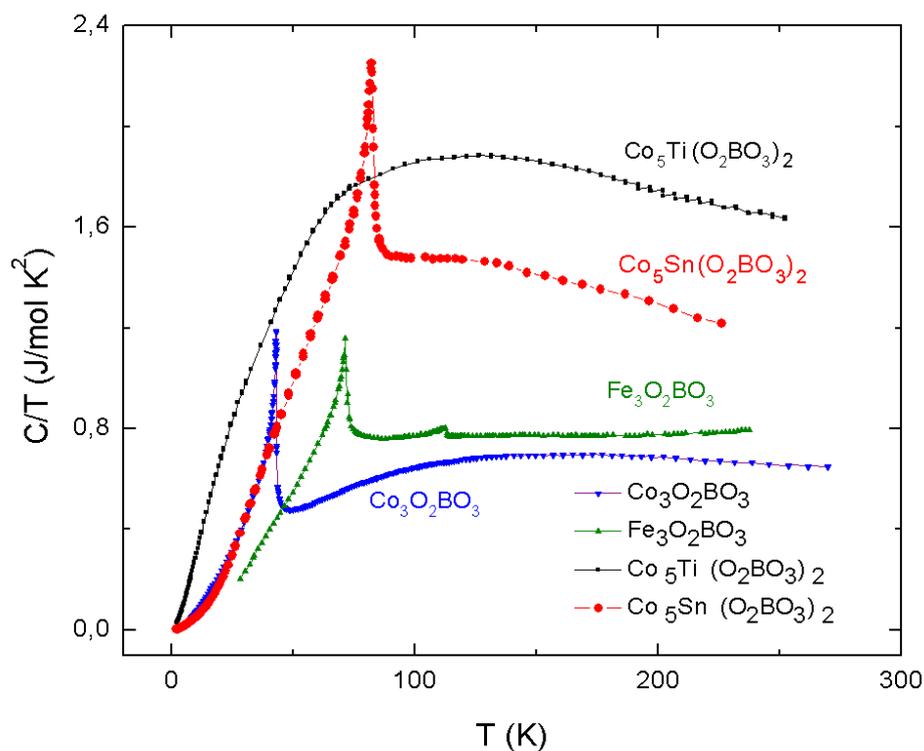


Figura 3.18: Calor específico do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  representado como  $C/T$  versus  $T$ . As outras medidas de calor específico foram tomadas das referências [4], [5], [21].



No  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  a transição em  $T_{C1} = 112$  K é devida ao ordenamento magnético dos momentos dos íons com os íons de valência mista  $\text{Fe}^{2+}(2)$  e  $\text{Fe}^{3+}(4)$  ao longo das escadas 4-2-4 ([11, 16-19]). A outra transição em  $T_{C2} = 70$  K marca o ordenamento magnético do sistema completo. Esta é, portanto, a temperatura de Néel,  $T_N$ , do sistema. A ludwigita de  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  exibe um único pico em  $T_N=42$  K o qual é correlacionado com a transição magnética de todo o sistema, com interações predominantemente ferromagnéticas [4]. Por outro lado, a curva correspondente a ludwigita de  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  não apresenta nenhum pico que pudesse indicar uma transição magnética. Estudos de magnetização e calor específico mostraram que, diferente das ludwigitas homometálicas de Co e Fe, o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  não apresenta ordem magnética de longo alcance indo para um estado de vidro-spin a baixas temperaturas.

A ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  apresenta um único pico bem definido em 81,5 K, similar aos picos observados na ludwigita homometálica de Fe e Co. Esta temperatura coincide com a temperatura das singularidades que aparecem nas diversas medidas magnéticas. Por isso esta temperatura foi identificada como a temperatura de transição magnética do sistema  $T_M = 81,5$  K.

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 (Figura 3.19), similar à curva de entropia exibida pela ludwigita homometálica de Co.

A curva da entropia (Figura 3.19) foi calculada a partir da integral da curva da Figura 3.18 através da expressão:

$$S(T) = \int \frac{C(T')}{T'} dT' \quad (13)$$

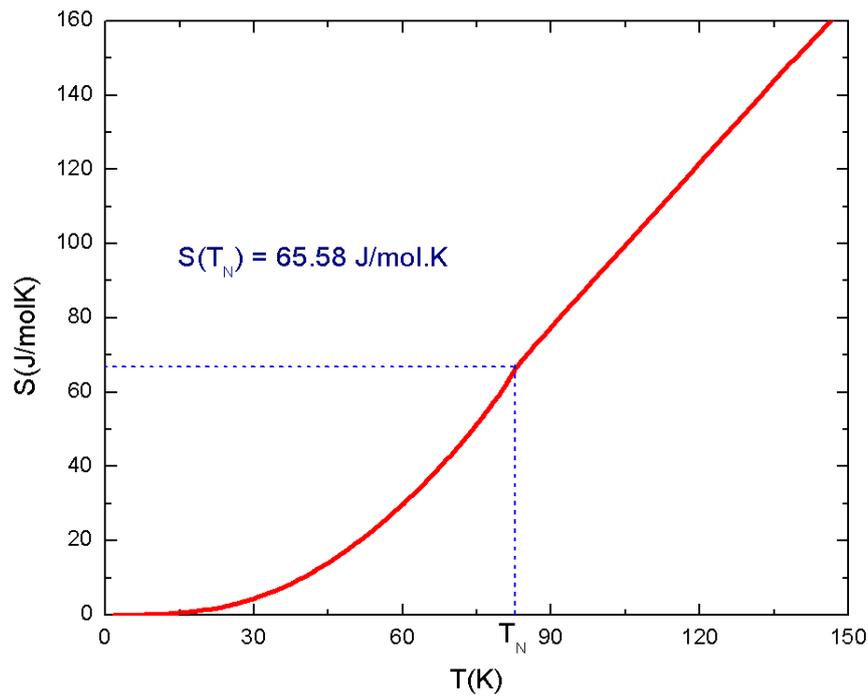


Figura 3.19: Entropia em função da temperatura do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  calculada a partir da integral da curva da Figura 3.18.

Em  $T_M$  a entropia liberada é  $S(T_N) = 65,68 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , este valor é praticamente igual à entropia magnética completa

$$S = \sum_{i=1}^n R \ln (2J + 1) = 67,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (14)$$

onde foi considerado  $J=2,04$  (obtido das medidas magnéticas) para os átomos de Co e  $n = 5$  (número de íons magnéticos por fórmula unitária). Então parte da entropia liberada até  $T_N$  é devido às vibrações da rede e parte devido à entropia magnética. Este resultado é diferente daquele obtido para a ludwigita homometálica de Co, onde a maioria da entropia liberada até  $T_N$  é devido às vibrações da rede.

A baixas temperaturas ( $T < 5\text{K}$ ) o calor específico exibe uma dependência com a temperatura (Figura 3.20) que é descrita pela seguinte lei de potencia:

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (15)$$

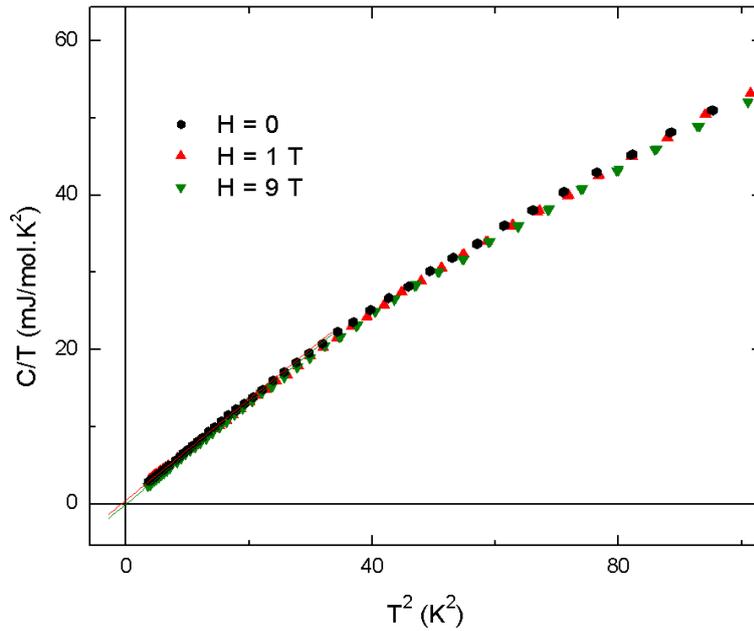


Figura 3.20: Calor específico representado como  $C/T$  versus  $T^2$  para campo aplicado de 0 T, 1 T e 9 T.

Na Figura 3.20 são mostrados os ajustes das curvas  $C/T$  versus  $T^2$  com a equação linear (15) para medidas com campo magnético aplicado de 0, 1 e 9 T. Os valores dos parâmetros de ajuste  $\gamma$  e  $\beta$  são apresentados na Tabela 3.13. Podemos observar que o parâmetro  $\beta$  é praticamente independente do campo magnético aplicado e seus valores estão muito próximos dos valores encontrados para a ludwigita homometálica de Co.

O termo  $T^3$  em sólidos é devido geralmente à excitações da rede. Em sólidos magnéticos com estruturas antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos, ele pode surgir de ondas de spin em 3D com relação de dispersão linear. A partir do coeficiente  $\beta$  podemos extrair a temperatura de Debye efetiva  $\theta_D$  supondo que o mesmo é devido exclusivamente às excitações da rede. A equação que relaciona estas duas variáveis é

$$\theta_D^3 = 234 \frac{R}{\beta} \quad (16)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases. Utilizando a equação (16) e o valor de  $\beta=0,650$  obtemos  $\theta_D \approx 144,7 K$  para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Esta temperatura de Debye é muito parecida com a temperatura de Debye para a ludwigita homometálica de Co.

Em materiais isolantes o parâmetro  $\gamma$  é relacionado a efeitos de frustração ou desordem magnética. O  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  se distingue das outras ludwigitas por possuir o valor de  $\gamma$



mais alto, o qual é consistente com a natureza de vidro-spin de seu estado magnético a baixa temperatura [5]. A introdução do íon não magnético Ti na estrutura da ludwigita homometálica de Co parece levar a efeitos de desordem e/ou frustração magnética [5]. No nosso caso, espera-se que a introdução do íon não magnético Sn possa também introduzir efeitos de frustração magnética aumentando os valores de  $\gamma$ . Porém, o valor de  $\gamma$  encontrado para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é pequeno, uma ordem de magnitude menor que o valor da ludwigita de Co (Tabela 3.13), indicando que os efeitos de frustração e desordem são pequenos. Este resultado pode ser correlacionado ao fato de todos os íons de Co possuírem o mesmo momento magnético, minimizando assim os efeitos de desordem que poderiam ser induzidos pela presença de íons com diferentes momentos magnéticos, como acontece na ludwigita de Co. Sob campo aplicado o parâmetro  $\gamma$  tem uma dependência irregular, para 1 T o valor aumenta ligeiramente mas para 9 T o valor cai para quase zero.

Tabela 3.13: Valores dos parâmetros  $\gamma$  e  $\beta$  obtidos do ajuste linear de  $C/T$  versus  $T^2$  (figura 3.20). Os valores de  $\theta_D$  foram obtidos através da equação (16).

Composto	H (T)	$\gamma$ (mJ/ mol K <sup>2</sup> )	$\beta$ (mJ/ mol K <sup>4</sup> )	$\theta_D$ (K)	Ref.
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	0	3,30	0,72	139	[4]
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	9	3,48	0,70	140	[4]
$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	0	<b>0,542</b>	<b>0,650</b>	<b>144</b>	<b>e.t.<sup>3</sup></b>
$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	1	<b>0,903</b>	<b>0,613</b>	<b>147</b>	<b>e.t.</b>
$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	9	<b>0,002</b>	<b>0,656</b>	<b>143</b>	<b>e.t.</b>
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	0	15,03	3,94	79	[5]
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	3	6,88	2,78	89	[5]
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	9	3,61	2,76	89	[5]
$\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	0	3,28	0,23	203	[2]

<sup>3</sup> As incertezas encontradas para os valores de  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\theta_D$  são:  $\Delta\gamma=0,01$ ,  $\Delta\beta=0,02$  e  $\Delta\theta_D=0,4$ . As incertezas foram obtidas ajustando a curva  $C/T$  VS  $T^2$  (Figura 3.20) para  $2K < T < 5K$ . O ajuste da curva para uma faixa menor de temperatura quase não muda os valores de  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\theta_D$  e suas respectivas incertezas.

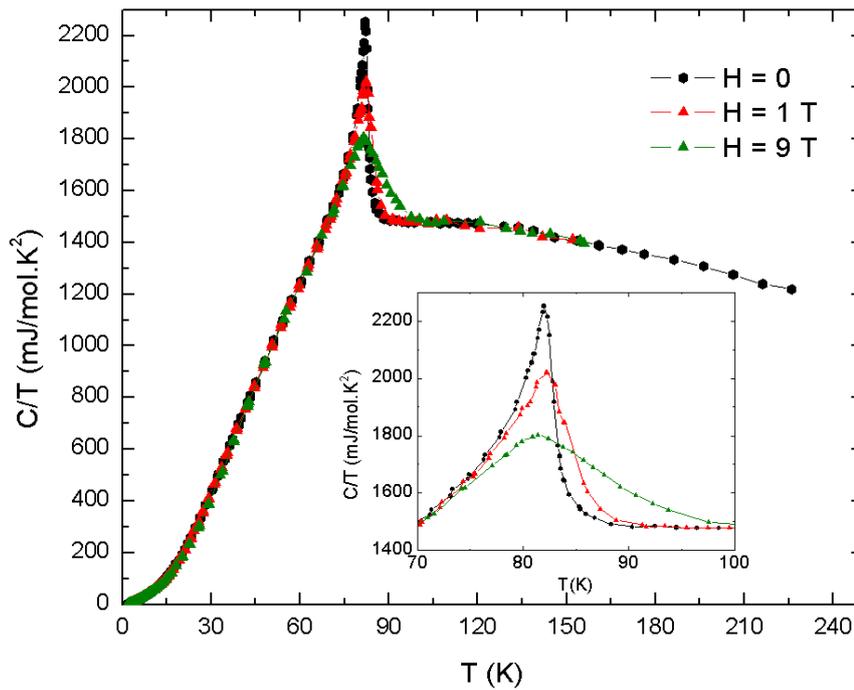


Figura 3.21 : Calor específico do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)$  representado como  $C/T$  versus  $T$ , para diferentes campos magnéticos aplicados.

As medidas de calor específico com campos aplicados de 0, 1 e 9T são mostrados na Figura 3.21. A intensidade do pico a 81,5 K é reduzida com o aumento do campo. Isso acontece também nos materiais ferromagnéticos como é o caso do ferro puro e da própria ludwigita homometálica de Co cujas interações ferromagnéticas são predominantes[4]. Uma explicação para isto é a polarização dos spins pelo campo aplicado nos dois lados da transição reduzindo assim a diferença de entropia. Isto mostra mais uma vez o caráter ferri- ou ferro-magnético do nosso composto.

# Capítulo 4

---

## Discussão

---

Este trabalho mostrou que o método utilizado para a síntese da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é o mais adequado, pois permite um alto grau de substituição do metal de transição.

De acordo com as medidas de difração de raios-X em monocristais no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  o íon de Sn ocupa somente uma posição cristalográfica não equivalente, o sítio 4. Estes sítios são igualmente ocupados tanto por íons de Sn, quanto por íons de  $\text{Co}^{2+}$ . Estes resultados estão em plena concordância com os resultados de espectroscopia Mössbauer que indicam que o Sn ocupa majoritariamente um único sítio cristalográfico.

Utilizando o método da soma de ligações de valência [35] encontramos que todos os íons de Co no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  possuem um estado de oxidação  $\text{Co}^{2+}$ . Por outro lado, experimentos de espectroscopia Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$  mostraram que o estado de oxidação do Sn é 4+. Assim, a partir da análise dos dados de raios-X e espectroscopia Mössbauer junto com os cálculos do número de oxidação para o Co obtivemos a seguinte fórmula química para o nosso composto:  $\text{Co}_5^{2+}\text{Sn}_1^{4+}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

Ao comparar os resultados obtidos para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com as do composto pai  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  percebemos que algumas características do composto pai são preservadas, enquanto que outras são completamente modificadas. Por exemplo, no  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  todos os íons de Co nas escadas 3-1-3 possuem estado de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ) [4] enquanto que os íons de Co nas escadas 4-2-4 possuem estados de oxidação  $\text{Co}^{3+}$  ( $S = 2$ , sítio 4) e  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ , sítio 2). Quando a ludwigita de Co é dopada com Sn, formando o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , todos os íons de Co



nas escadas 3-1-3 e nos sítios 2 mantêm o mesmo estado de oxidação  $\text{Co}^{2+}$ , porém os íons de Co nos sítios 4 mudam seu estado de oxidação de  $\text{Co}^{3+}$  para  $\text{Co}^{2+}$ . Assim, no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  *todos* os íons de Co passam a ter o mesmo estado de oxidação:  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ). Esta característica faz do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  um composto único dentre as ludwigitas. É a única ludwigita com todos os íons de Co com o mesmo estado de oxidação e spin.

A introdução do Sn na ludwigita de Co leva a um aumento de  $\sim 10\%$  do volume da cela unitária (Tabela 3.7). A causa desta mudança pode ter sua origem na diferença de tamanho entre os íons envolvidos nas substituições. O raio iônico do  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0,69\text{Å}$ ) é maior que o raio iônico do  $\text{Co}^{3+}$  ( $0,61\text{Å}$ ). Os íons  $\text{Co}^{3+}$  do sítio 4 (aqueles que não são substituído pelo Sn) mudam para  $\text{Co}^{2+}$  cujo raio iônico é bem maior ( $0,74\text{Å}$ ).

De acordo com os cálculos da componente principal do GCE ( $V_{zz}$ ), os íons de Sn ocupam preferencialmente os sítios caracterizados pelo valor mais baixo deste parâmetro. Estes sítios, com maior grau de simetria, são os sítios 2 e 4. Quase o mesmo padrão foi notado no caso da substituição de íons de Co por metais de transição [29], [28] e pelo íon não magnético Ga [7]. Porém, quando se substitui Co por Ti a situação é bem diferente, neste caso o Ti, além de ocupar o sítio 4, também ocupa o sítio 1 [5], um sítio não tão simétrico. Por outro lado, comparando o grau de distorção dos octaedros 1 e 3, causados pela substituição do Co com diferentes íons, nossos cálculos mostraram que a substituição de Co por Sn leva à mais alta distorção destes dois octaedros (ver Tabela 3.9). Isto parece explicar a ausência dos íons de Sn nestes dois sítios.

Assim, o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  parece ser a primeira ludwigita com o íon dopante (Sn) ocupando um único sítio cristalográfico e onde *todos* os átomos de Co tem o mesmo numero de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  no estado de alto spin ( $S = 3/2$ ). Embora as distâncias interatômicas aumentem com a dopagem de Sn (ver Tabela 3.6) este composto apresenta ordenamento magnético de longo alcance exibindo características de um composto ferromagnético ou ferrimagnético.



Em relação às propriedades magnéticas das ludwigitas, estudos prévios em ludwigitas heterometálicas desordenadas de Co-Fe e Ni-Fe mostraram que a só presença de íons magnéticos diferentes não é suficiente para destruir a ordem magnética de longo alcance estabelecidas à baixas temperaturas. Por outro lado, quando a ludwigita homometálica  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  é diluída diamagneticamente com um íon não magnético, a situação é bastante diferente. A substituição de íons de Co por íons de Ga leva a um enfraquecimento das interações magnéticas assim como a uma diminuição da temperatura de transição magnética [7]. A ordem ferrimagnética do composto pai ( $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) parece permanecer inalterada e há um desaparecimento da anisotropia magnética uniaxial [7]. A mudança mais drástica acontece com a substituição de íons de Co por íons de Ti. Com esta substituição não se produz ordem magnética de longo alcance e um congelamento dos momentos magnéticos num estado de vidro-spin é observado à baixas temperaturas [5].

Com este retrospecto, é de se esperar que a dopagem com o metal não magnético Sn leve a um enfraquecimento das interações magnéticas. Contrariamente ao esperado, a diluição diamagnética com íons de Sn parece, de certa forma, fortalecer as interações magnéticas, elevando a temperatura de transição magnética e estabelecendo um ordenamento tipo ferromagnético<sup>4</sup>.

Antes de começar a discutir as propriedades magnéticas do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  devemos ressaltar que as interações magnéticas presentes nos óxidos podem ser de três tipos: a troca direta (direct exchange), devido a uma superposição dos orbitais dos íons metálicos; a interação de supertroca (superexchange), que geralmente favorece um ordenamento antiferromagnético; e a interação de dupla troca (double-exchange) que pode surgir da interação entre íons com diferentes estados de oxidação. A competição dos 3 tipos de interações é característico em ludwigitas com íons  $3d$ . No  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  as interações de super e dupla troca parecem ter um papel dominante, mas uma troca direta dentro das tríades 4-2-4 também é possível [4].

---

<sup>4</sup> Demos até nome à estrutura magnética deste composto, pois como veremos mais na frente não se trata de ferromagnetismo, nem ferrimagnetismo, nem ferromagnetismo fraco.



Com as evidências mostradas acima de que todos os íons de Co na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  têm o mesmo estado de oxidação ( $\text{Co}^{2+}$ ), as interações de dupla troca podem ser, em princípio, excluídas deste composto. Este sistema passa então a ser governado basicamente por um único tipo de interação, a supertroca. Assim, considerando somente o mecanismo de interação envolvido, o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é diferente de todas as ludwigitas estudadas até hoje.

Embora as medidas de magnetização no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em temperaturas acima da transição magnética ( $T_N=81,5$  K) tenham mostrado um caráter antiferromagnético para este composto ( $\theta_{cw} = -32,5$  K), a magnetização remanescente que aparece nas curvas de histerese abaixo de  $T_N$  indicam um ordenamento do tipo ferromagnético.

A magnetização no sistema ordenado alcança um valor de saturação de  $3,3 \mu_B / (f.u.)$  a 2K tanto na curva de magnetização no regime FC (Figura 3.7) como na curva de histerese com campo aplicado de 9T a 2K (Figura 3.7). Este valor da magnetização de saturação junto com um modelo de estrutura magnética (considerando somente interações de supertroca) proposto para o  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  vão nos permitir propor uma estrutura magnética para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . A estrutura cristalina do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  é composta por dois tipos de escadas de 3 pernas formadas pelo sítios 3-1-3 e 4-2-4 (Figura 4.1). Cálculos, considerando unicamente interação de supertroca [28], sugerem uma estrutura tipo ferromagnética no plano  $a-b$  para o  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Esta estrutura magnética é mostrada na Figura 4.1. Os momentos magnéticos dos íons de Co nas escadas 3-1-3 e 4-2-4 estão alinhados antiferromagneticamente e cada camada do plano  $a-b$  se repete ao longo do eixo  $c$ .

Devemos sinalar que os spins dos sítios 1, 2 e 3 são iguais a  $S=3/2$  e os spin do sítio 4 é  $S=2$ . Mesmo que os momentos magnéticos estejam alinhados antiferromagneticamente a soma deles no plano  $ab$  não se anula, sobrando assim uma componente magnética na direção do eixo  $b$ . Considerando as triadas 3-1-3 e 4-2-4 esta estrutura magnética pode ser representada da seguinte maneira:



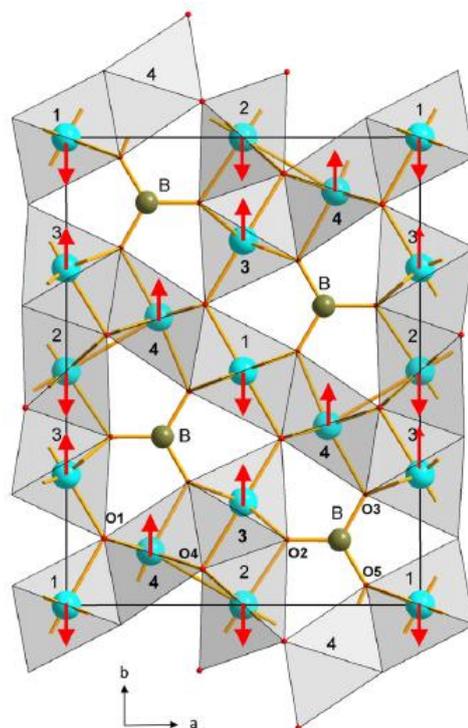


Figura 4.1: Estrutura magnética proposta para o  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  considerando unicamente interações de supertroca [28]. Os spins dos sítios 1, 2 e 3 são iguais ( $S=3/2$ ). O spin do sítio 4 é  $S=2$ .

Sabendo que este modelo foi feito considerando somente interações de supertroca, ele poderia se ajustar muito bem para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  onde somente interações de supertroca parecem estar presentes. Levando em consideração este modelo, propomos a seguinte configuração de spin para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  no estado ordenado (por fórmula unitária):



A configuração da escada 3-1-3 no plano  $a$ - $b$  é justificável já que esta escada não é modificada com a presença do íon não magnético Sn, pois este íon passa a ocupar somente os sítios 4. Além do mais, os estados de oxidação (2+) e os spins ( $S=3/2$ ) de todos os íons de Co na escada continuam sendo os mesmos. Por outro lado, se bem a configuração antiferromagnética na escada 4-2-4 do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  foi proposta



considerando a interação entre dois íons com spin diferentes ( $S=3/2$  e  $S=2$ ), no caso da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  esta interação passaria a ser entre dois íons com o mesmo spin ( $S=3/2$ ). Como veremos a seguir esta configuração antiferromagnética proposta para a escada 4-2-4 no plano  $a-b$  também é justificada pelos resultados de magnetização e espectroscopia Mössbauer.

Segundo o modelo da estrutura magnética proposto para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , o cálculo da magnetização de saturação a baixas temperaturas por f.u. será :  $m_0^{\text{cal.}} = 3gJ(\uparrow) - 2gJ(\downarrow) = gJ \mu_B / f.u.$  [37], [38]. Aproximando  $J \approx S=3/2$ , com  $L \approx 0$  e  $g \approx 2$  obtemos:  $m_0^{\text{cal.}} \approx 3\mu_B / f.u.$ . Este valor esta muito próxima do valor observado experimentalmente  $m_0^{\text{exp.}} = 3,3 \mu_B / f.u.$  (Figura 3.7) para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , justificando assim o modelo de estrutura magnética proposto, quer dizer, os momentos magnéticos dos íons de Co nos sitio 4 e 2 estão alinhados antiferromagneticamente. Por outro lado, através da análise das medidas de magnetização observamos que a contribuição orbital não esta completamente apagada (seção 33.3). Assim, a diferença entre o valor de M encontrado experimentalmente e o valor calculado, considerando somente a contribuição do spin, pode estar relacionada com a contribuição orbital para o momento magnético do  $\text{Co}^{2+}$ .

Por outro lado, a repetição da estrutura magnética, no plano  $a-b$ , ao longo do eixo  $c$  pode ser justificado através de experimentos Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$ .

Abaixo de  $T_N$ , um campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  no núcleo de Sn é observado. Evidentemente este campo é transferido pelos momentos magnéticos de Co vizinhos do Sn. Este campo hiperfino segue uma curva de magnetização de uma sub-rede regular com uma temperatura de transição magnética  $T_M \approx 82,5$  K alcançando um estado de saturação a  $\sim 20$  K (Figura 3.713). A temperatura de saturação do campo hiperfino coincide com temperatura de saturação da curva de magnetização FC (Figura 3.7), confirmando a proporcionalidade entre o  $B_{hf}$  e a magnetização M do composto. A análise da curva de magnetização obtida por espectroscopia Mössbauer usando o modelo ferromagnético de campo médio (Figura 3.14) mostrou que a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  não é um composto



ferromagnético clássico. Este resultado é compatível com o modelo de estrutura proposto acima onde todos os momentos estão alinhados antiferromagneticamente porem um dos momentos não é compensado.

Na Figura 4.2 é mostrado o campo magnético hiperfino normalizado ( $B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)$ ) versus a temperatura reduzida ( $T/T_N$ ), do  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  e do  $Fe_3O_2BO_3$  [18], para comparação. Cuja estrutura é AFM no plano  $a_b$  e FM ao longo do eixo  $c$  (Figura 2.18). A semelhança nas curvas parece indicar um mesmo tipo de ordenamento magnético para ambas subestruturas. A pequena diferença observada nas curvas pode estar relacionada com os diferentes spins envolvidos no acoplamento de cada subestrutura. No caso do  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  na escada 4-2-4 estão envolvidos íons de  $Co^{2+}(S=3/2)$  e no caso do  $Fe_3O_2BO_3$  na escada 3-1-3 estão envolvidos íons de  $Fe^{2+}(S=2)$ . A curva do  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  representa a magnetização do subsistema formado pelas escadas 4-2-4 (lembre-se que o Sn esta nesta escada) e a curva do  $Fe_3O_2BO_3$  representa a magnetização do subsistema 3-1-3<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup>A curva de magnetização total para a sub-rede 3-1-3 pode ser estimada somando os campos hiperfinos dos íons de Fe que formam a subrede, cada um deles contribuindo com um peso dado pela área de absorção de cada subespectro [18].

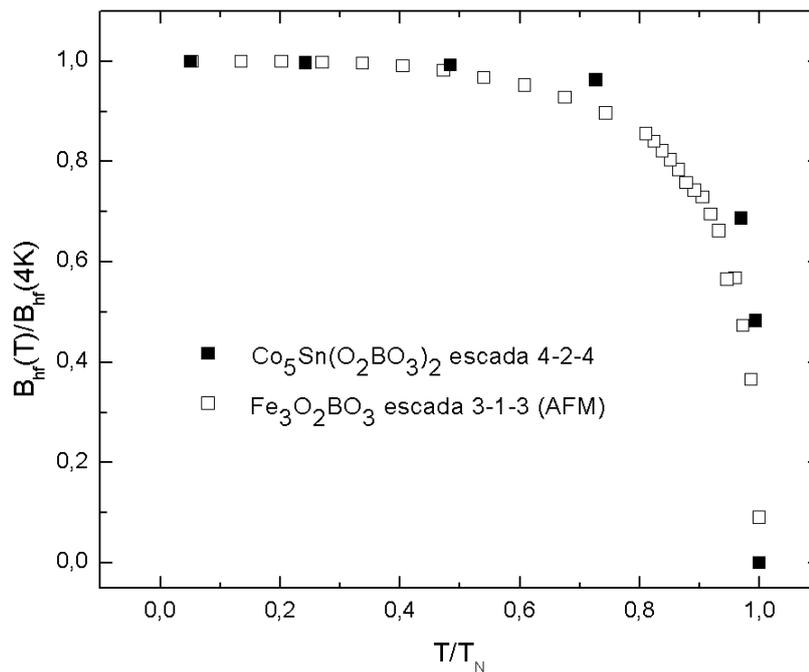


Figura 4.2: Campo magnético hiperfino normalizado ( $B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)$ ) versus a temperatura reduzida ( $T/T_N$ ) da ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  e da escada 3-1-3 do  $Fe_3(O_2BO_3)_2$  (este último tomado da referência [18]).

Por outro lado, cálculos de integral de supertroca no  $Co_3O_2BO_3$  indicaram um acoplamento ferromagnético entre íons de  $Co^{2+}$  nos sítios 2 ao longo do eixo  $c$  ( $J'_{22}, > 0$ ) [28].

Assim, dos cálculos das integrais de supertroca no  $Co_3O_2BO_3$  e da similaridade das curvas de magnetização das escadas 4-2-4 no  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  e das escadas 3-1-3 no  $Fe_3O_2BO_3$ , podemos assumir um acoplamento AFM no plano  $a-b$  entre os íons 4 e 2 e FM entre os íons 2-2 ao longo do eixo  $c$  na escada 4-2-4 da ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ , em concordância com o modelo de spins proposto acima.

As medidas de espectroscopia Mössbauer na ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  com campo aplicado de até 7 T mostraram que o campo efetivo  $B_{eff}$  no núcleo de Sn é simplesmente a soma aritmética do campo transferido  $B_{hf}$  (desde os Co vizinhos) mais o campo magnético externo  $B_{ext}$  (Figura 3.17). Isto mostra que o campo magnético interno no núcleo de Sn coincide em direção com o campo aplicado externo. Das medidas de magnetização vimos também que a ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  fica (quase) completamente polarizada com campos externos  $> 3T$  (Figura 3.11). A ordem tipo ferromagnética deve ser conservada posto que o



campo molecular de Weiss nas ludwigitas deve ser bem maior que o maior campo aplicado por nós. Por exemplo, o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  não mostra sinais de saturação com campos de até 55T [5]. Portanto, já que todos os núcleos de Sn sentem o mesmo campo efetivo então todos os momentos magnéticos dos íons de Co mais próximos (no sítio 2) devem ter a mesma direção. Isto mostra que o acoplamento entre os momentos magnéticos dos íons de Co no sítio 2 deve ser ferromagnético ao longo do eixo  $c$ , em concordância com os cálculos de supertroca.

A análise dos espectros a baixas temperaturas mostraram também que o ângulo entre  $B_{hf}$  e  $V_{zz}$  é  $\theta = 0^\circ$ , isto é,  $B_{hf} \parallel V_{zz}$ . Seguindo argumentos de simetria a direção de  $V_{zz}$  deveria estar ao longo do eixo maior do octaedro de oxigênio, portanto, o campo transferido  $B_{hf}$  no sítio do Sn deveria estar na mesma direção. Os íons de Sn, na escada 4-2-4, independente das posições que ocupem no sítio 4, sempre terão como vizinho mais próximo um átomo de Co no sítio 2. Assim, a contribuição principal para o campo transferido no Sn virá então do átomo de Co no sítio 2. Isto implica que a direção do momento magnético do Co no sítio 2, que transfere o campo hiperfino para o núcleo de Sn, deveria estar também na direção do eixo maior do octaedro.

Considerando os resultados de espectroscopia Mössbauer e o modelo proposto acima é possível representar a configuração de spin para a escada 4-2-4, no sistema ordenado magneticamente, através da Figura 4.3. Em relação à escada 3-1-3, segundo o nosso modelo o acoplamento entre os íons de Co no plano  $a-b$  é AFM, mas as medidas magnéticas e de calor específico não podemos dizer nada sobre a direção dos momentos. Aqui novamente a espectroscopia Mössbauer pode nos ajudar a intuir a direção dos momentos nesta escada. Os seguintes sítios mais próximos aos íons de Sn no sítio 4 são os sítios 1 e 3 (ver figura 3.4). Portanto a segunda contribuição mais importante para o  $B_{hf}$  no sítio do Sn deve vir destes dois sítios. Assim, para que a direção de  $B_{hf}$  no sítio do Sn esteja na direção do eixo maior do octaedro (como mostrado nos experimentos de espectroscopia Mössbauer) os momentos dos átomos de Co nos sítios 1 e 3, também devem estar nesta mesma direção. Sendo os octaedros 1, 3 e 4 praticamente paralelos então os momentos dos átomos de Co nos sítios 1 e 3 estão na direção do eixo principal do



octaedro como mostrado na Figura 4.4. Já o esquema da estrutura magnética de todo o cristal, considerando os resultados da espectroscopia Mössbauer e o modelo dado acima é mostrado na Figura 4.5.

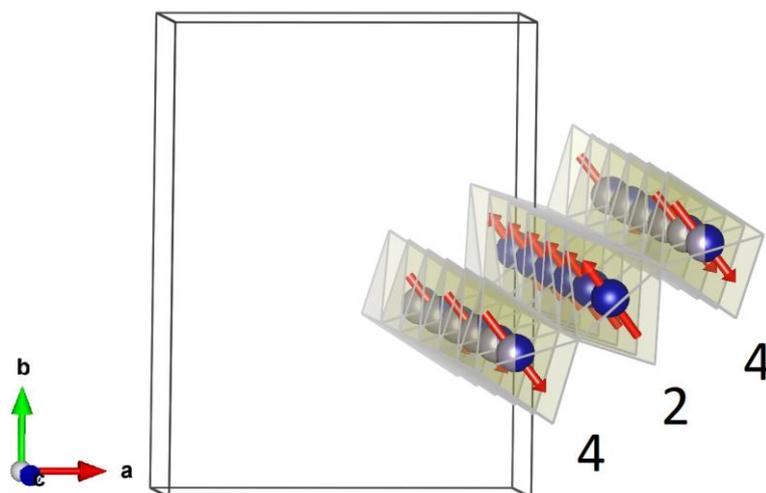


Figura 4.3: Esquema do ordenamento dos spins a baixas temperaturas  $T \ll T_N$  na escada 4-2-4.

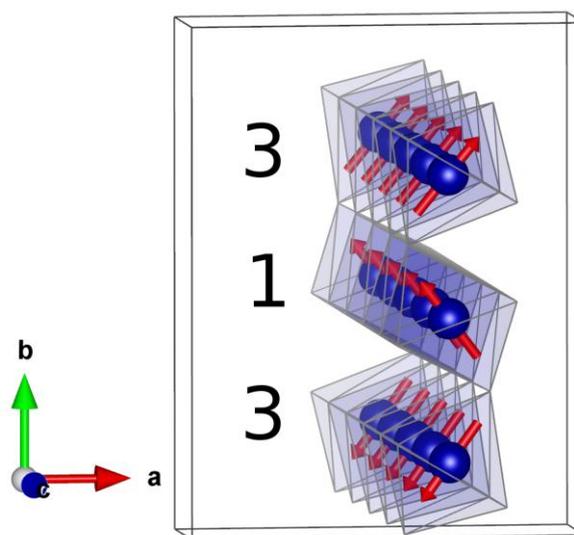


Figura 4.4: Esquema do ordenamento dos spins a baixas temperaturas  $T \ll T_N$  para a escada 3-1-3.

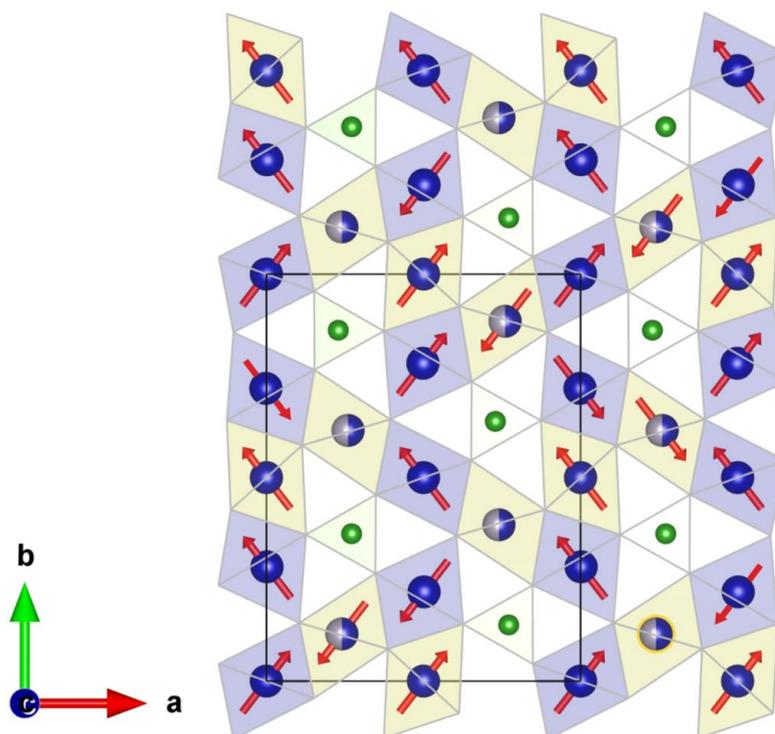


Figura 4.5: Modelo de spins para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

A pequena variação da temperatura de transição magnética ( $T_N$ ) com a frequência (Figuras 3.9 e 3.10) pode estar relacionada com a possibilidade de ter íons de Co em clusters formados majoritariamente por átomos de Sn criando uma espécie de frustração magnética.

O valor de  $\beta$  nos dá uma temperatura de Debye muito próxima ao observado na ludwigita homometálica de Co. O valor de  $\gamma$  encontrado para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é pequeno, menor ainda que aquele da ludwigita de Co, indicando que os efeitos de frustração e desordem diminuíram com a introdução do íon não magnético Sn. O baixo valor de  $\gamma$  pode ser correlacionado com o fato de todos os íons de Co adotarem o mesmo estado de oxidação e spin excluindo assim a interação de dupla troca. Desta forma o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  passa a ser governado basicamente por um único tipo de interação magnética, a interação de super troca, diminuindo a desordem magnética.

# Capítulo 5

---

## Conclusões

---

A diluição diamagnética do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  com metais não magnéticos podem levar a mudanças drásticas nas propriedades físicas do composto. Neste trabalho apresentamos um extenso estudo experimental da ludwigita heterometálica  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  utilizando medidas magnéticas, termodinâmicas, raios-X e espectroscopia Mössbauer. Um estudo similar foi realizado no composto  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [5]. Nele mostrou-se que, diferentes das outras ludwigitas, este composto não apresenta ordem magnética de longo alcance e o estabelecimento de um estado magnético vidro-spin é observado à baixas temperaturas. Em vista da similaridade entre os parâmetros estruturais (Tabela 3.3, Tabela 3.4 e Tabela 3.5) esperava-se encontrar propriedades similares entre o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  e o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Porém, os resultados mostraram que as propriedades físicas do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  são completamente diferentes das do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Estes resultados podem dar uma luz sobre a natureza da competição entre diferentes mecanismos que determinam as propriedades físicas dos oxiboratos.

Neste trabalho mostramos que o Sn na ludwigita heterometálica  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  ocupa majoritariamente um único sítio cristalográfico num estado de oxidação  $\text{Sn}^{4+}$ . O Sn ocupa preferencialmente o sítio 4 (sítio mais simétrico, com menor valor de  $V_{zz}$ ). Uma pequena fração dos íons de Sn ( $\sim 7,6\%$ ) parece ocupar o sítio 2. Até 110 K não foi observada nenhuma transição estrutural no composto.

Cálculos do estado de oxidação, utilizando o método da soma de ligações de valência [35], indicaram um estado de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  para *todos* os íons de Co. A través de medidas de raios-X em monocristais encontramos a razão  $\text{Co}:\text{Sn} \approx 5:1$ . Isto



permitiu fazer um balanço eletrônico e a determinar a fórmula química do composto:  $Co_5^{2+}Sn_1^{4+}(O_2BO_3)_2$ .

Medidas Mössbauer a baixas temperaturas revelaram que uma pequena fração dos íons de Sn (7,6%) , que assumimos ocupam o sítio 4, parecem ter um entorno de íons magnéticos de Co diferente da maioria dos íons de Sn. Uma outra possibilidade é que esta pequena fração de íons de Sn ocupem os sítios 2, sítios tão simétricos quando os sítios 4. Baixando a temperatura até 110 K o composto não sofre nenhuma transição estrutural.

Este resultado torna o  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  um composto único dentro de todas as ludwigitas estudadas até hoje. Este composto passa a ser a única ludwigita de Co dopada com um íon não magnético num único sítio cristalográfico e com todos os íons de Co com o mesmo estado de oxidação e de spin. Como consequência disto, a interação de supertroca torna-se o mecanismo principal que determina as propriedades magnéticas deste composto.

Os principais parâmetros magnéticos obtidos para o composto estão resumidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros magnéticos da ludwigita  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ .  $C$  é a constante de Curie em  $10^{-3} emuK/gOe$ ,  $\theta_{CW}$  é a temperatura de Curie-Weiss em graus Kelvin,  $T_M$  é a temperatura de transição magnética também em graus Kelvin,  $m_{eff}$  é o momento paramagnético efetivo por formula unitária ou por átomos em unidades de magnétons de Bohr,  $m_0^{calc.} = gS\mu_B$  é momento magnético de saturação à baixas temperaturas em unidades de magnétons de Bohr por formula unitária, e  $m_0^{exp.}$  é o momento magnético de saturação à baixas temperaturas observado experimentalmente em unidades de magnétons de Bohr por formula unitária.

	$C$	$\theta_{CW}$	$T_M$	$m_{eff}^{f.u.}$	$m_{eff}^{atomo}$	$m_0^{calc.}$	$m_0^{exp.}$
<b><math>Co_5Sn(O_2BO_3)_2</math></b>	26.06	-32.5	81.5	11.4	4.98	3	3.3

Uma temperatura de transição magnética para o  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  foi observada à  $T_M = 81,5 K$ . Esta temperatura é duas vezes maior que a temperatura de transição magnética observada para o composto puro  $Co_3O_2BO_3$  (42K) indicando que a substituição de íons de Co por Sn fortalece as interações magnéticas no composto.

A partir das medidas magnéticas e de espectroscopia Mössbauer do  $^{119}Sn$  junto com um modelo de spins (proposto para o  $Co_3O_2BO_3$  considerando somente



interações de supertroca [4]) [4]propomos um modelo de estrutura de spins tipo ferromagnético para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  (por fórmula unitária) como indicado abaixo.



Este modelo também é sustentado pelo fato de todos os íons de Co possuírem o mesmo estados de oxidação ( $\text{Co}^{2+}$ ) e de spins ( $S = 3/2$ ) priorizando a interação de supertroca. Os resultados de espectroscopia Mössbauer mostraram também que os momentos magnéticos dos íons de Co estão alinhados paralelamente a  $V_{ZZ}$  (ao longo do eixo maior do octaedro) e que há um acoplamento ferromagnético entre os íons de Co no sítio 2 ao longo do eixo  $c$ . Estes resultados permitem propor um modelo de estrutura de spin tridimensional onde há um acoplamento ferromagnético entre íons de Co em sítios equivalentes ao longo do eixo  $c$  e um acoplamento antiferromagnético no plano  $a-b$ .

Abaixo de  $T_M$  as curvas de histerese mostram uma magnetização remanescente indicando um ordenamento ferromagnético, ferrimagnético ou ferromagnético fraco dos momentos magnéticos do Co. Este resultado também corrobora o modelo de spin tipo ferromagnético proposto para este composto.

Os parâmetro  $\gamma$  encontrado para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  são uma ordem de magnitude menor que os valores de  $\gamma$  encontrados para outras ludwigitas de Co. Este resultado indica que a introdução do Sn na ludwigita de Co minimiza os efeitos de frustração e/ou desordem que possam ser causados pela competição entre interações de supertroca e dupla-troca como acontece na ludwigita homometálica de Co. A diminuição do valor de  $\gamma$  na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  pode ser atribuída à possível ausência de interação de dupla troca neste composto. A ausência de interação de dupla troca é sustentada pelo fato de todos os íons de Co ter o mesmo estado de oxidação. Assim, a interação de supertroca torna-se o principal mecanismo que governa as propriedades magnéticas da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

# Perspectivas de trabalhos futuros

Os resultados obtidos nesta tese nos oferece uma perspectiva ampla para desenvolver trabalhos futuros, entre os quais podemos mencionar:

- Estudar os efeitos de anisotropia no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  realizando medidas magnéticas em função da direção do cristal.
- Confirmar o estado de oxidação do Co na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  utilizando a técnica de espectroscopia XAF-X-ray absorption spectroscopy.
- Preparar amostras de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com  $^{11}\text{B}$  para realizar medidas de difração de nêutrons visando determinar a estrutura magnética deste composto.
- Estudar os efeitos da diluição diamagnética do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  com diferentes concentrações de Sn.
- Estudar os efeitos da diluição diamagnética do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  com íons não magnéticos de Al.

# Apêndice

---

## Espectroscopia Mössbauer

---

A espectroscopia Mössbauer é baseada no efeito Mössbauer o qual consiste em transições nucleares ressonantes sem recuo, já que o processo de ressonância tem sempre uma perda de energia por recuo é difícil que o efeito aconteça, veja Figura 5.1. A observação deste efeito é possível quando o átomo emissor (fonte radiativa) e o átomo absorvente, ambos correspondentes ao mesmo elemento químico, são incorporados a um sólido, de esta maneira o momento de recuo é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode-se considerar infinita em comparação com a massa de um só átomo, como resultado a perda de energia cinética por recuo resulta desprezível.

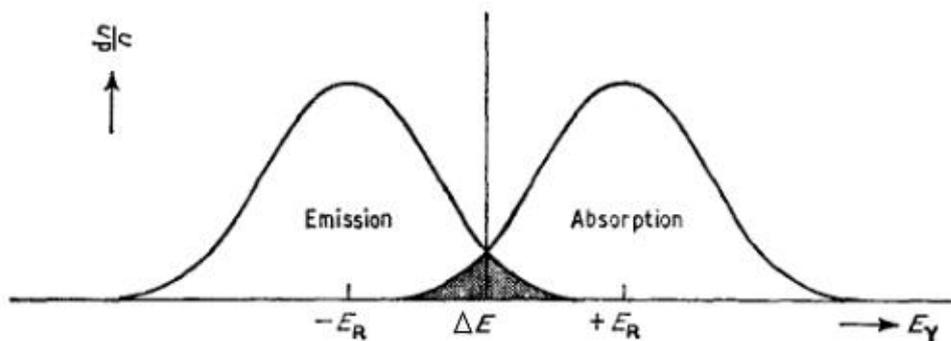


Figura 5.1: Distribuição estadística do efeito do recuo nas energias dos fótons de emissão e absorção correspondentes a átomos livres.

A maneira mais usual de observar o efeito Mössbauer é a chamada geometria de transmissão, na qual colocam alinhados a fonte radioativa, um absorvedor (quer dizer, uma amostra de alguma substância que contenha os núcleos Mössbauer) e



um detector de fótons colado à instrumentação eletrônica necessária (amplificador, contador de pulsos, etc.), veja Figura 5.2.

Para observar uma ressonância, é necessário variar a frequência da excitação, neste caso a energia dos fótons, em torno da frequência de ressonância, e ver como varia taxa de contagem de fótons no detector. Na ressonância, a banda ressonante é extremamente estreita, a ordem da largura natural do nível excitado é aproximadamente  $10^{-7}$  eV, em comparação com a posição do pico, normalmente da ordem de  $10^4$  eV, quer dizer que basta variar a energia dos fótons cerca de uma parte em  $10^{11}$  para sair da ressonância.

Isto é feito movimentando a fonte como um todo, como sugerido por Mössbauer, assim a energia dos fótons é modulada através do efeito Doppler, no qual se um núcleo em repouso emite um fóton de energia  $E(0)$ , a energia correspondente quando o núcleo tem velocidade  $v$  é  $E(v) = E(0)(1 + v/c)$ . Para cobrir a faixa de energia da ressonância bastam velocidades de até 3 mm/s.

Um espectro Mössbauer consiste num gráfico  $T(v)$  da taxa de contagem no detector em função da velocidade da fonte. Longe da ressonância,  $T$  é constante, enquanto na velocidade correspondente à ressonância, há uma diminuição em  $T$  porque os fótons que foram absorvidos pelos núcleos deixam de aparecer no contador.

A emissão (absorção) sem recuo é um fenômeno que tem uma certa probabilidade de ocorrer, é por isso que só em alguns átomos é possível a observação do efeito Mössbauer. Os átomos Mössbauer mais utilizados na espectroscopia são:  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , e  $^{151}\text{Eu}$ , eles respondem por 66%, 15% e 2 % da utilização respectivamente. Neste trabalho foi utilizado o  $^{119}\text{Sn}$ , na Figura 5.3, se mostra a transição nuclear correspondente a este átomo.

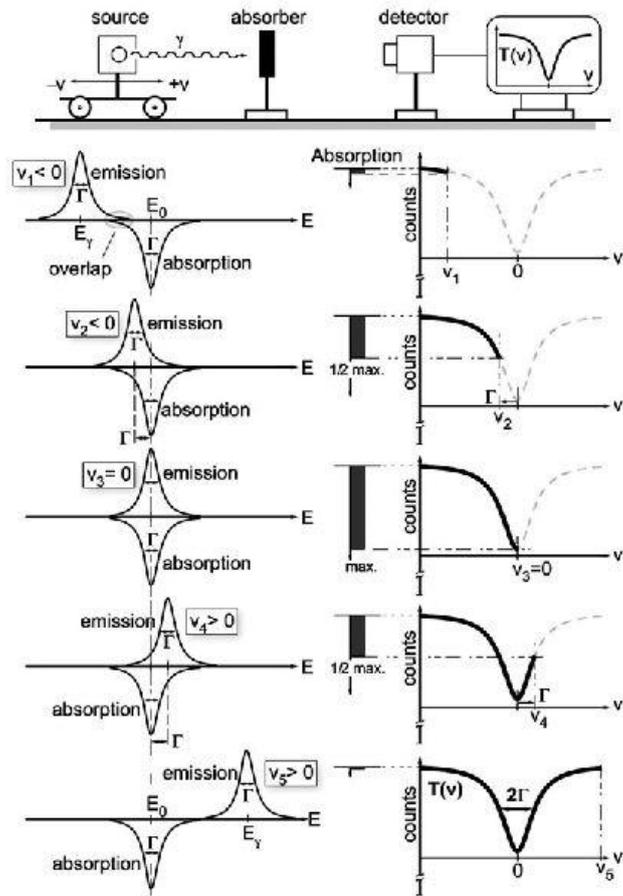


Figura 5.2: Representação do experimento de Mössbauer. As barras de absorção indicam a intensidade da absorção ressonante, quando a linha de emissão é deslocada por modulação Doppler com velocidades  $v_1, v_2$ , até  $v_5$ .

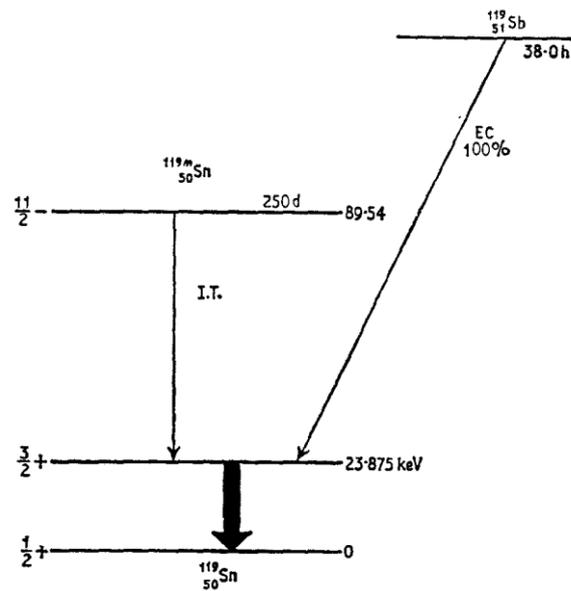


Figura 5.3: Esquema do decaimento nas fontes de  $^{119}\text{Sn}$ .



## A.1 Interações Hiperfinas.

As interações hiperfinas se produzem pelas interações eletromagnéticas entre um núcleo e seus vizinhos mais próximos. Um núcleo Mössbauer é utilizado como sonda para fornecer informações sobre a sua vizinhança imediata.

As interações hiperfinas produzem deslocamentos e desdobramentos dos níveis nucleares da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-7}$  eV, este rango de energia é extremadamente fraco em comparação dos níveis nucleares não perturbados que são da ordem dos keV, é por isso o término hiperfino.

As interações hiperfinas mais importantes são de três tipos: a interação monopolar elétrica, que gera o desvio isomérico ou isomer shift, a interação quadrupolar elétrica, que da conta da simetria na distribuição de carga envolta do átomo, e a interação magnética efetiva no núcleo.

O isomer shift ( $\delta$ ) o desvio isomérico se deve a que o volume do núcleo é diferente de zero e à densidade de carga eletrônica devido a que os elétrons dos níveis S têm probabilidade de estar dentro dele, isto leva a uma interação monopolar, deslocando os níveis de energia nuclear. As diferencias nos elétrons-S envolta do núcleo emissor e absorvente produz um desvio na energia ressonante. Isto desvia tudo o espectro positiva ou negativamente dependendo da densidade dos elétrons-S e determina o centro do espectro, veja Figura 5.4. O isomer shift permite determinar os estados de valencia, os tipos de enlace e a blindagem eletrônica.

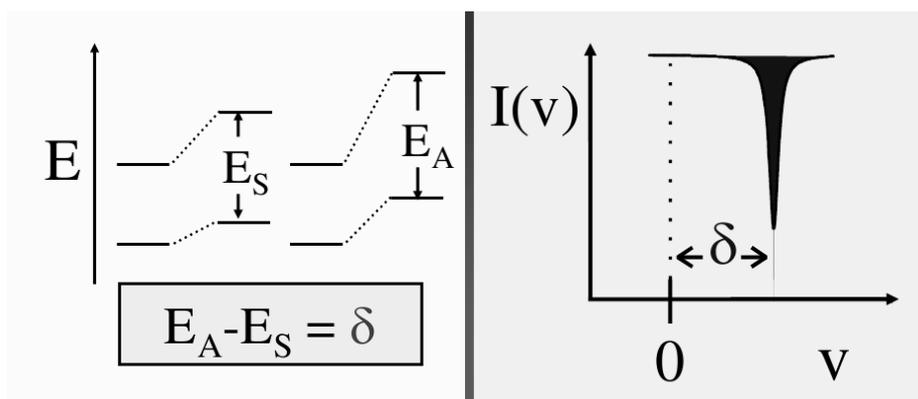


Figura 5.4: Esquema do deslocamento dos níveis de energia e o deslocamento do espectro respectivo.

A interação quadrupolar. Quando os núcleos têm estados com número quântico de momento angular  $I > 1/2$ , eles têm uma distribuição de carga assimétrica (não esférica), isto produz um momento quadrupolar nuclear. Se os núcleos se encontram num campo elétrico assimétrico, devido a uma distribuição de carga elétrica assimétrica envolta, os níveis de energia nuclear são desdobrados. A distribuição de carga é caracterizada pela gradiente de campo elétrico (EFG). No caso dos isótopos com estado excitado  $I = 3/2$ , como o  $^{57}\text{Fe}$  ou  $^{119}\text{Sn}$ , o estado excitado se desdobra em dois subestados  $m_I = \pm 1/2$  e  $m_I = \pm 3/2$ , gerando duas linhas espectrais ou dubleto. A magnitude do desdobramento,  $\Delta E_Q$ , está relacionada ao momento quadrupolar nuclear,  $Q$ , e à componente principal da EFG,  $V_{zz}$ , pela relação:  $\Delta E_Q = eQV_{zz}/2$ . Veja Figura 5.5.

A interação magnética, para observar uma interação magnética é necessário que: a) Os estados nucleares envolvidos possuam um momento dipolar magnético, e b) um campo magnético este presente no núcleo. A interação dipolar magnética produz o desdobramento dos estados nucleares  $|I, m_I\rangle$  em  $2I+1$  subestados igualmente espaçados, caracterizados pelo número de spin magnético  $m_I$ . A energia dos subníveis é dada por  $E_M = -g\mu_B H m_I$ , onde  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr e  $H$  é o campo magnético no núcleo. Os desdobramentos magnéticos hiperfinos permitem determinar a intensidade e a direção do campo magnético efetivo que se encontra no núcleo, veja Figura 5.6. O campo magnético pode ser aplicado externamente ou como no caso do Sn, que é um átomo não magnético, pode ter um campo magnético devido a íons magnéticos envolta.

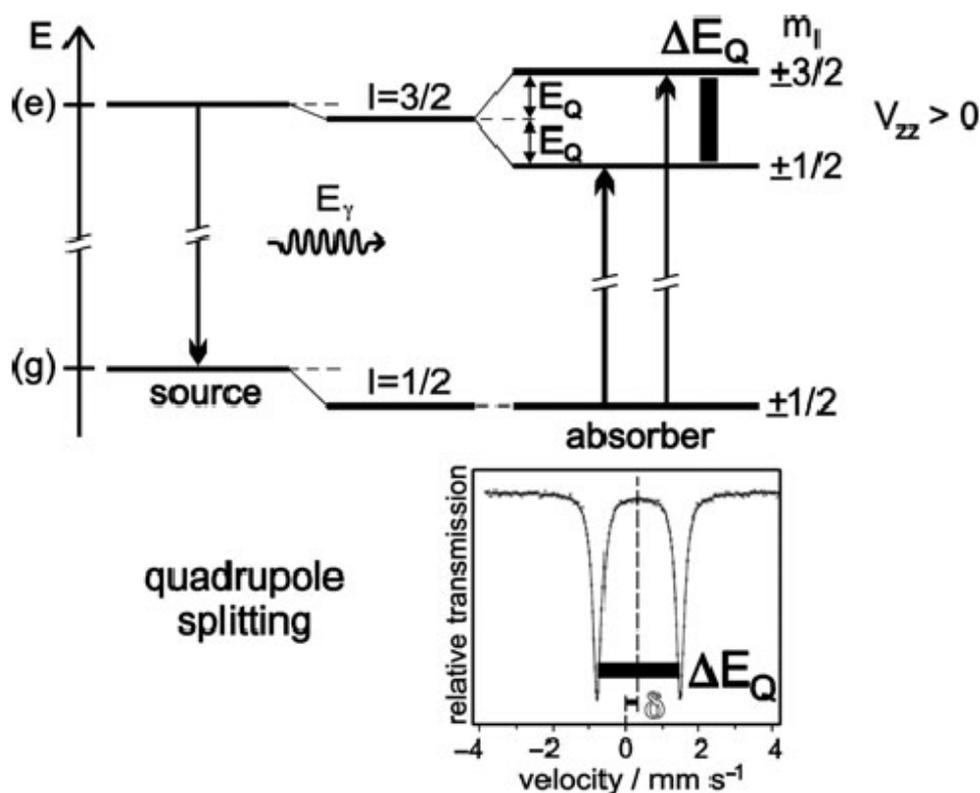


Figura 5.5: Deslocamento hiperfino devido à interação quadrupolar elétrica do nível  $I=3/2$  e o espectro Mossbauer correspondente. O espectro se apresenta deslocado por  $\delta$ . (Desdobramento característico do  $^{119}\text{Sn}$  e do  $^{57}\text{Fe}$ ).

Interações quadrupolares elétricas e dipolares magnéticas podem estar presentes simultaneamente no material, além das interações monopolares elétricas que se encontram sempre presentes. As perturbações são tratadas dependendo das intensidades relativas. No caso de interações quadrupolares relativamente fracas, os subníveis  $|I, m_I\rangle$  gerados pelas interações magnéticas são adicionalmente deslocados pelas energias da interação quadrupolar  $E_Q(I, m_I)$ , como resultado, os subníveis do estado excitado  $I=3/2$  não são mais igualmente espaçados.

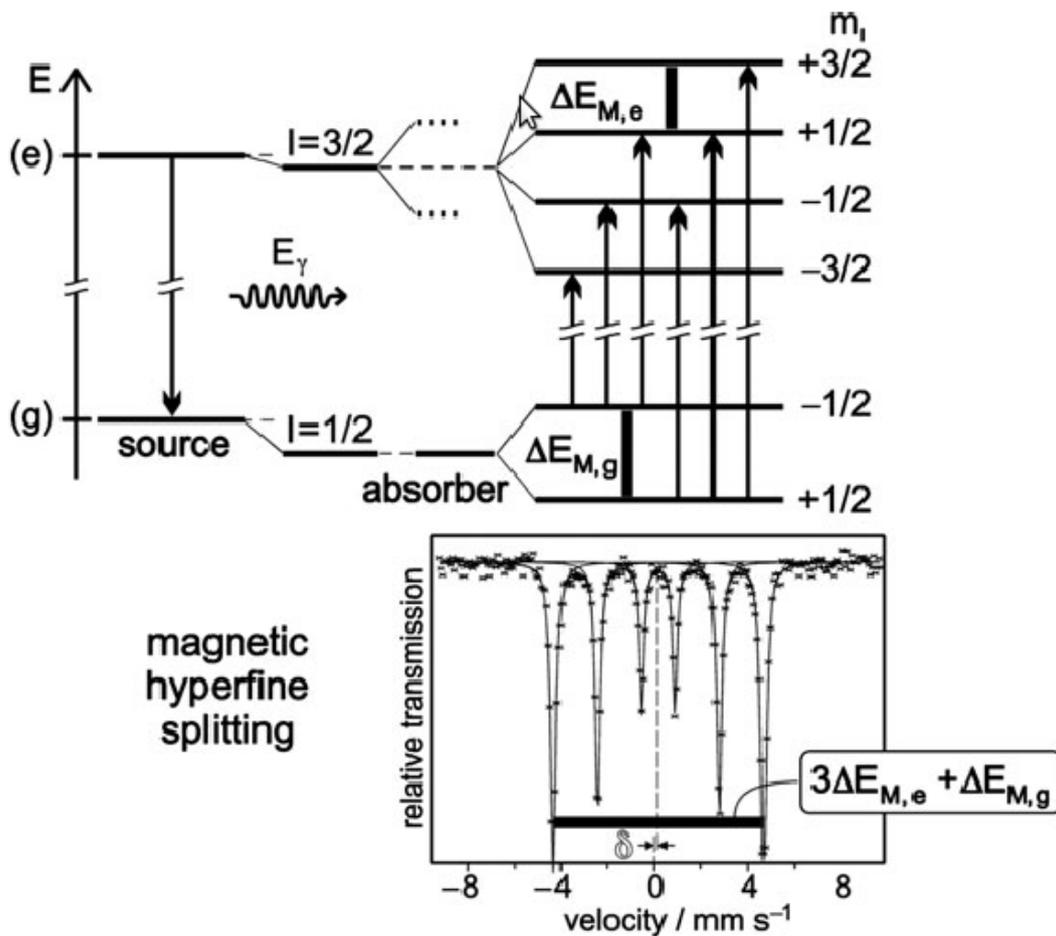


Figura 5.6: Desdobramento dipolar magnético dos níveis nucleares no  $^{119}\text{Sn}$  e  $^{57}\text{Fe}$  e o espectro Mössbauer correspondente.

## A.2 Intensidade das linhas espectrais

Para uma descrição completa de um espectro com estrutura hiperfina, é necessário conhecer as intensidades relativas de suas linhas espectrais, relacionada à probabilidade de transição radiativa entre um estado inicial  $|I, m_I\rangle$  e um estado final  $|I', m'_I\rangle$ . A menos de constantes, essa probabilidade é o produto de dois fatores:

- O quadrado do coeficiente de Clebsch-Gordan (C).
- Um fator angular  $\Theta$  que depende do ângulo entre o eixo de quantização e a direção de propagação da radiação  $\gamma$ .



No caso específico da transição de 28,75 KeV do  $^{119}\text{Sn}$ , a transição magnética é do tipo M1 (dipolar magnética), as probabilidades relativas da transição dipolar  $3/2 \rightarrow 1/2$  são mostrados na Tabela 5.2:

Tabela 5.2: Probabilidades da transições dipolar magnéticas  $3/2 \rightarrow 1/2$ . [39]

Magnetic spectra (M1)			C (1)	C <sup>2</sup> (2)	Θ (2)	θ = 90° (3)	θ = 0° (3)
m <sub>2</sub>	-m <sub>1</sub>	m					
+ $\frac{3}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	+1	1	3	1 + cos <sup>2</sup> θ	3	6
+ $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	2	2 sin <sup>2</sup> θ	4	0
- $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	-1	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	1	1 + cos <sup>2</sup> θ	1	2
- $\frac{3}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	-2	0	0	0	0	0
+ $\frac{3}{2}$	- $\frac{1}{2}$	+2	0	0	0	0	0
+ $\frac{1}{2}$	- $\frac{1}{2}$	+1	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	1	1 + cos <sup>2</sup> θ	1	2
- $\frac{1}{2}$	- $\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	2	2 sin <sup>2</sup> θ	4	0
- $\frac{3}{2}$	- $\frac{1}{2}$	-1	1	3	1 + cos <sup>2</sup> θ	3	6

Quadrupole spectra (M1)		C <sup>2</sup> (2)	Θ (2)	θ = 90° (3)	θ = 0° (3)
Transitions					
$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}$		1	2 + 3 sin <sup>2</sup> θ	5	2
$\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$		1	3(1 + cos <sup>2</sup> θ)	3	6

No caso de um sexteto magnético, se numeráramos as linhas de 1 a 6 de esquerda a direita na Figura 5.6, as intensidades correspondentes estão na razão  $I_{1,6}:I_{2,5}:I_{3,4} = 3(1 + \cos 2\theta): 4 \sin 2\theta: (1 + \cos 2\theta)$ .

# Referências

- [1]. Continentino M.A., Fernandes J.C., Guimarães R.B., Boechat B. and Saguia A. (2005) "Frontiers in Magnetic Materials", Ed.: A.V. Nalika, Publisher: Springer (Berlin, Heidelberg), 385-413, ISBN-103-540-24512-X.
- [2]. D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. Guimarães, J.C. Fernandes, E.P. Oliveira, R.E. Santelli, J. Ellena, G.G. Eslava and L. Ghivelder, "Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ ", Phys. Rev. B 79, 134437, 2009.
- [3]. M. Mir, R.B. Guimaraes, J. C. Fernandes, M.A. Continentino, A.C. Doriguetto, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E.E. Castellano, R.S. Freitas, and L. Ghivelder, "Structural Transition and Pair Formation in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ", Phys. Rev. Lett. 87, 147201, 2001.
- [4]. D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. Guimarães, J.C. Fernandes, J. Ellena, and L. Ghivelder, "Structure and magnetismo of homometallic ludwigites:  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  versus  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ", Phys. Rev. B 77, 184422, 2008.
- [5]. D.C. Freitas, R.B. Guimarães, D.R. Sanchez, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, J. Ellena, A. Kitada, H. Kageyama, A. Matsuo, K. Kindo, G.G. Eslava and L. Ghivelder, "Structural and magnetic properties of the oxyborate  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)$ ", Phys. Rev. B 81, 024432, 2010.
- [6]. N.B. Ivanova, M.S. Platunov, Yu.V. Knyasev, N.V. Kazak, L.N. Bezmaternykh, E.V. Eremin, and A.D. Vasiliev, "Spin-glass magnetic ordering in  $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$  ludwigite", Low Temp. Phys. 38, 2, pp. 172-174, 2012.
- [7]. N.B. Ivanova, M.S. Platunov, Yu.V. Knyasev, N.V. Kazak, L.N. Bezmaternykh, A.D. Vasiliev, S.G. Ovchinnikov, and V.I. Nizhankovskii, "Effect of the diamagnetic dilution on the magnetic ordering and electrical conductivity in the  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3\text{:Ga}$  ludwigite", Phys. Solid State 54, pp. 2212-2221, 2012.



- [8]. J. D. Dana, "Mineralogy". Prentice Hall, 2nd Edition. pp. 384-385.
- [9]. New Dana Classification. <http://webmineral.com/dana/>
- [10]. K. Momma, F. Izumi, "VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis", National Musium and Science & National Institute for Material Science, Japan, 2012.
- [11]. M.A. Continentino, A.M. Pedreira, R.B. Guimarães, M. Mir, J.C. Fernandes, A.C. Freitas, and L. Ghivelder, "Specific heat and magnetization estudies of  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$  and  $\text{MgScOBO}_3$ ", Phys. Rev. B 64, 014406, pp. 1-6, 2001.
- [12]. R. Norrestam, M. Kritikos, and A. Sjödin, "Manganese (II,III) oxyborate  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$ : A distorted homometallic warwickita- Synthesis, Crystal Structure, Band Calculations, and Magnetic Susceptibility", J. Solid State Chem. 114, pp. 311-316, 1995.
- [13]. J.P. Attfield, A.M.T. Bell, L.M. Rodriguez-Martinez, J.M. Greneche, R.J. Cernik, J.F. Clarke, and D.A. Perkins. "Electrostatically driven charge-ordering in  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ ", Lett. Nature 396, pp. 655-658, 1998.
- [14]. N.B. Ivanova, N.V. Kazak, Yu.V. Knyazev, D.A. Velikanov, L.N. Bezmaternykh, S.G. Ovchinnikov, A.D. Vasiliev, M.S. Platunov, J. Bartolome and G.S. Patrin, "Crystal Structure and Magnetic Anisotropy of Ludwigite  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ ", Journal of Experimental and Theoretical Physics 113, 6, pp.1015-1024, 2011.
- [15]. Yu.V. Knyazev, N.B. Ivanova, N.V. Kazak, M.S. Platunov, L.N. Bezmaternykh, D.A. Velikanov, A.D. Vasiliev, S.G. Ovchinnikov and G.Yu. Yurkin, "Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ", J. Magn. Mater. 324, pp. 923-927, 2012.
- [16]. P. Bordet and E. Suard, "Magnetic structure and charge ordering in  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study", Phys. Rev. B 79, 144408, 2009.



- [17]. M. Mir, J. Janczak and Y.P. Mascarenhas, "X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigita from room temperature", *J. Appl. Crystallogr.* 39, 42, 2006.
- [18]. J. Larrea, D.R. Sanchez, F.J. Litterst, E.M. Baggio-Saitovitch, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, and M. A. Continentino, "Magnetism and charge ordering in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectroscopy", *Phys. Rev. B* 70, 174452, 2004.
- [19]. J. Larrea, D.R. Sanchez, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M.A. Continentino, and F.J. Litterst, "Magnetism and charge ordering in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ludwigite", *J. Magn. Magn. Mater.* 226-230, PP. 1079-1980, 2001.
- [20]. J. Dumas, J.L. Tholence, M.A. Continentino, J.C. Fernandes and R.B. Guimaraes, "Electron paramagnetic resonance in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.* 226-230, pp. 468-469, 2000.
- [21]. J.C. Fernandes, R.B. Guimarães, M.A. Continentino, L. Ghivelder, and R.S. Freitas, "Specific heat of  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ : Evidence for a Wigner glass phase", *Phys. Rev. B* 61, R850, 2000.
- [22]. 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, "Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ", *Phys. Rev. B* 60, 9, pp. 6617-6622, 1999.
- [23]. J.C. Fernandes, R.B. Guimarães, M. Mir, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fontes, E.M. Baggio-Saitovitch, "Magnetic behavior of ludwigites", *Physica B* 281&282, pp. 694-695, 2000.
- [24]. R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofte, and N. Thorup, "Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites,  $\text{Mg}_{1.93}\text{M}_{1.07}\text{O}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ", *Zeitschrift für Kristallographie* 189, pp. 33-41, 1989.
- [25]. J.L.C. Rowsell, N.J. Taylor, and L.F. Nazar, "Crystallographic investigation of the C-B-O system", *J. Solid Stat. Phys.* 174, pp. 189-197, 2003.



- [26]. N.B. Ivanova, A.D. Vasil'ev, D.A. Velinakov, N.V. Kazak, S.G. Ovchinnikov, G.A. Petrakovskii, and V.V. Rudenko, "Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Oxyborate  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ ", *Phys. Solid State* 49, 4, pp. 651-653, 2007.
- [27]. N.V. Kazak, N.B. Ivanova, V.V. Rudenko, A.D. Vasil'ev, D.A. Velinakov, and S.G. Ovchinnikov, "Low-Field Magnetization of Ludwigites  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{BO}_3$  ( $X \approx 0.14$ )", *Phys. Solid State* 51, 5, pp. 966-969, 2009.
- [28]. 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. Knyasev, "The superexchange interactions in mixed Co-Fe ludwigite", *J. Magn. Magn. Mater.* 323, pp. 521-527, 2011.
- [29]. N.B. Ivanova, N.V. Kazak, Yu.V. Knyasev, D.A. Velinakov, L.N. Bezmaternykh, S.G. Ovchinnikov, A.D. Vasiliev, M.S. Platunov, J. Bartolomé, and A. Arauzo, and G.S. Patrin, "Crystal Structure and Magnetic Anisotropy of Ludwigite  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ ", *J. Exp. Theor. Phys.* 113, 6, pp. 1015-1024, 2011.
- [30]. J. Bartolomé, A. Arauzo, N.V. Kazak, N.B. Ivanova, O.A. Bayukov, S.G. Ovchinnikov, Yu.V. Knyasev, and I.S. Lyubutin, "Uniaxial magnetic anisotropy in  $\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_2\text{BO}_3$  compared to  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ludwigites", *Phys. Rev. B* 83, 144426, 2011.
- [31]. Yu.V. Knyasev, N.B. Ivanova, N.V. Kazak, M.S. Platunov, L.N. Bezmaternykh, D.A. Velikanov, A.D. Vasiliev, S.G. Ovchinnikov, and G.Yu. Yurkin, "Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.* 324, pp. 923-927, 2012.
- [32]. L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines", *J. Appl. Cryst.* 32, pp. 36-50, 1999.
- [33]. J. Rodriguez-Carvajal, "User's guide of fullprof", [http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp\\_text.htm](http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp_text.htm).



- [34]. A. Utzolino, and K. Bluhm, "Synthesis and X-Ray Characterization of Two New Compounds with Ludwigite-Structure:  $\text{Co}_5\text{Mn}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$ ", *Z. Naturforsch* 51b, pp. 305-308, 1996.
- [35]. CRYCALISPRO, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.41 (release 06-05-2009 CrysAlis 171.NET).
- [36]. R.M. Wood and G.J. Palenik, "Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. A Simple Method for Calculating the Oxidation State of Cobalt in Complexes Containing Only Co-O Bonds", *Inorg. Chem.* 37, pp. 4149-4151, 1998.
- [37]. K. H. J. Buschow and F. R. de Boer "Physics of Magnetism and Magnetic Materials". Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [38]. J. M. D. Coey. "Magnetism and Magnetic Materials". Cambridge University Press, 2010. pp. 114-115.
- [39]. N. N. Greenwood and T. C. Gibb "Mossbauer Spectroscopy". Chapman and Hall Ltd., 1971.