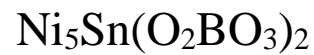




INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Propriedades Estruturais e Magnéticas da Ludwigita



Davor Lopes Mariano

Niterói

2016

Davor Lopes Mariano

Propriedades estruturais e magnéticas da Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

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

Orientador

Professor Doutor Dalber Ruben Sanchez Candela

Universidade Federal Fluminense

Instituto de Física

Niterói

2016

M227 Mariano, Davor Lopes.

Propriedades Magnéticas e estruturais da Ludwigita
 $\text{Ni}^5\text{Sn}(\text{O}^2\text{BO}^3)^2$ / Davor Lopes Mariano ; orientador: Dalber Ruben
Sanchez Candela -- Niterói, 2016.
127 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense,
Instituto de Física, Niterói, 2016.

Bibliografia: p. 124-127.

Dedicatória

Dedico esta dissertação,
Primeiramente a minha mãe,
Marileia Lopes Mariano,
A meu pai,
Luiz Carlos Mariano,
A minha tia,
Marileila Pereira Lopes,
A Minha avó,
Orminda Pereira Lopes,
Ao meu Tio,
Robson de Oliveira Bastos
A minha namorada,
Francine Neiva Domingos,
E a todos amigos conquistados ao longo dos anos.

Agradecimentos

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro fornecido para a realização deste trabalho.

Agradeço primeiramente a minha mãe Marileia Lopes Mariano e meu pai Luiz Carlos Mariano, por terem me apoiado e sempre me incentivaram a estudar.

A minha Tia Marileila Pereira Lopes, pelo incentivo e toda ajuda.

Ao meu orientador Prof. Dr. Dalber Ruben Sanchez Candela, por todo conhecimento transmitido e me servir como exemplo de professor e orientador.

A minha amiga Cynthia Paola Contreras Medrano, pelas discussões e experiência transmitida.

A minha amiga Mariella Alzamora Camarena, por toda ajuda fornecida na realização das medidas presentes nesta dissertação e pela experiência transmitida.

A minha namorada Francine Neiva Domingos, por sempre estar ao meu lado incentivando.

A todos os amigos conquistados durante meus anos de vida, dentre eles posso citar: Magno Verly, Marcel Paulista, Pedro Paulo Bár, Thiago Melo, Luiz Slash, Wagner Tavares, Rodrigo Pereira, Lucas Ramalho e Eduardo Bicus, Fernando Nandão e Diego Marinho, os destaco pela amizade e pelos momentos de descontração.

Resumo

Os materiais com propriedades magnéticas possuem uma gama de aplicações práticas. Por isso, o entendimento dos fenômenos físicos e suas propriedades magnéticas é de fundamental importância no desenvolvimento de novas tecnologias.

As ludwigitas por possuírem propriedades magnéticas complexas, têm atraído a atenção da comunidade científica. Elas apresentam magnetismo de baixa dimensionalidade e efeitos de fortes correlações. Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e magnéticas da ludwigita heterometálica $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, utilizando as técnicas experimentais de difração raios X, MEV, EDS, magnetização e espectroscopia Mössbauer (EM) do ^{57}Fe e ^{119}Sn .

Através do método do fundente conseguimos sintetizar monocristais da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. Uma ludwigita pura e outra dopada com 2% de ^{57}Fe foram estudadas neste trabalho. Os resultados de raios X em pó confirmaram a formação da estrutura ortorrômbica (com grupo espacial *Pbam*) da ludwigita, com o Sn ocupando principalmente o sítio 4. A substituição de 2% dos íons de Ni por ^{57}Fe na ludwigita não alterou a estrutura do composto, mas modificou significativamente suas propriedades magnéticas.

Medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer mostraram uma transição magnética do composto em ~ 78 K, com uma estrutura magnética bastante complexa entre os íons de Ni^{2+} ($S = 1$). Apresentando predominância de interações antiferromagnéticas, que possuem como resultado uma componente ferromagnética.

Medidas de espectroscopia Mössbauer mostraram que o Sn^{4+} entra num único sítio cristalográfico (sítio 4), e que o Fe^{3+} entra majoritariamente na escada 4–2–4. Em 78K uma fração dos íons de Fe começa a se ordenar magneticamente. E entre 78 K e 40K há uma coexistência de íons paramagnéticos e íons ordenados magneticamente. Mostrando que diferentes subredes se ordenam magneticamente em diferentes temperaturas.

A amostra dopada com 2% de Fe apresenta magnetização reversa quando é resfriada no regime FC, com campo de 100 Oe. Dois estados de magnetização, positivo e negativo, são alcançados com campos de 100 Oe e 200 Oe, respectivamente. A magnetização

reversa pode ter sua origem no fato de diferentes subredes se ordenarem magneticamente em temperaturas diferentes, como sugerem os resultados de EM.

Abstract

Materials with magnetic properties have a wide range of technological applications. The understanding of the physical phenomena involved and their magnetic properties is of fundamental importance for the development of new technologies.

The magnetic properties of the ludwigites have called the attention of researchers in recent years. This is because these materials have shown low dimensionality magnetism and strong correlation effects. In this work we studied the structural and magnetic properties of the heterometallic ludwigite $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ using powder X-ray diffraction SEM, EDS, magnetization and Mössbauer spectroscopy of ^{57}Fe and ^{119}Sn techniques.

The $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ single crystals were synthesized by heating at 1150 °C a stoichiometric mixture of NiO, SnO_2 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ and H_3BO_3 in borax under an oxygen atmosphere. Two ludwigites were studied, the pure one and that doped with 2% ^{57}Fe . The analysis of the powder X-ray data confirmed the orthorhombic structure (space group *Pbam*) for the $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ with the Sn occupying mainly the site 4. The substitution of 2% of the Ni atoms by ^{57}Fe does not alter the structure of the compound, but change significantly their magnetic properties.

The magnetic and Mössbauer spectroscopy measurements show a magnetic transition occurring at ~ 78K for both compounds. Below this temperature the compound seems to exhibit a complex magnetic structure between the Ni^{2+} ($S=1$) spins, with predominant antiferromagnetic interactions, resulting in a ferromagnetic component.

The Mössbauer measurements show that Sn^{4+} enters in a unique crystallographic site (site 4), and that Fe^{3+} occupies mainly (75%) the 4-2-4 ladder. At 78K a fraction of the Fe ions start to order magnetically and between 78 K and 40K there is a coexistence of paramagnetic and magnetically ordered Fe ions. This result indicates that different sublattices get magnetically ordered at different temperatures.

In the ludwigite doped with 2% Fe a reverse magnetization was observed in the FC regime with an applied field of 100 Oe. Two magnetization states, positive and negative, are achieved with external fields of 100 Oe and 200 Oe, respectively. The

existence sublattices which order magnetically at different temperatures can give rise to the reverse (negative) magnetization.

Sumário

Dedicatória	4
Agradecimentos	5
Resumo	6
Abstract	8
Lista de Figuras	13
Lista de Tabelas	19
Capítulo 1	20
Introdução.....	20
Capítulo 2	23
Ludwigitas	23
2.1 Propriedades Físicas.....	25
2.2.1 Ludwigita Homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	26
2.2.2 Ludwigita Homometálica $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	30
2.2.3 Ludwigita Heterometálica $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	34
2.2.4 Ludwigita Heterometálica $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	37
2.3 Magnetização reversa.....	38
2.3.1 Teoria Fenomenológica da Magnetização Reversa.....	38
2.3.1.1 Acoplamento de troca negativa entre subredes ferromagnéticas na ferrita....	38
Capítulo 3	41
Técnicas Experimentais	41
3.1 Difração de raios X.....	41
3.1.1 Formulação de Bragg da difração de raios X por um cristal.....	44

	11
3.1.2 O Método do Cristal Rotativo.....	45
3.1.3 O Método do Pó.....	45
3.1.4 Geometria Bragg-Bretano.....	47
3.2 Magnetização.....	47
3.2.1 Medidas e definições.....	47
3.2.2 Dependência da temperatura e do campo magnético.....	48
3.2.3 Magnetização Reversa.....	50
3.2.4 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).....	51
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
3.4 Espectroscopia Mössbauer.....	55
3.4.1 Deslocamento Doppler de Segunda ordem.....	59
3.4.2 Interações Hiperfinas.....	60
3.4.2.1 Desvio Isomérico.....	61
3.4.2.2 Interação Quadrupolar.....	64
3.4.2.3 Interação Hiperfina Magnética.....	66
3.4.2.4 Interações Magnéticas e Elétricas Combinadas.....	67
Capítulo 4.....	69
Resultados.....	69
4.1 Síntese.....	69
4.2 Raios X.....	70
4.3 MEV e EDS.....	73
4.4 Caracterização Magnética.....	76
4.5 Espectroscopia Mössbauer.....	88

	12
4.5.1 Desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q e a distorção dos octaedros de oxigênio.....	88
4.5.2 Medidas de Espectroscopia Mössbauer.....	90
4.5.2.1 Espectroscopia Mössbauer com fonte ^{119}Sn	90
4.5.2.2 Espectroscopia Mössbauer com fonte ^{57}Fe	95
Capítulo 5	105
Discussões	105
Capítulo 6	119
Conclusões	119
Capítulo 7	122
Referências	122

Lista de Figuras

- Figura 2.1: 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 indicam as direções dos eixos cristalográficos. A figura foi gerada utilizando o software Vesta[8,10].....24
- Figura 2.2: Os sítios 1 e 3 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rotacionado 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 ajuda do software Vesta [8,10].....24
- Figura 2.3: 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 [8,10].....25
- Figura 2.4: Transição estrutural da ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Ao lado esquerdo, figura a, é mostrada a estrutura a temperaturas superiores a 283K. Ao lado direito, figura b, é mostrada a estrutura para temperaturas inferiores a 283K. $C'=2c$ [7].....26
- Figura 2.5: Medida em pó de espectroscopia Mössbauer mostra uma Transição antiferromagnética a 112K [13].27
- Figura 2.6: 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 [13].....28
- Figura 2.7: Medidas de magnetização na direção a $M_a(T)$, e na direção b $M_b(T)$. Medidas da ludwigita homometálica de Fe [12].....28
- Figura 2.8 : Isotermas da magnetização versus campo magnético. Acima e abaixo da transição a 74 K, na ludwigita homometálica de Fe [13].....29
- Figura 2.9: Arranjo da estrutura magnética a 82 K (esquerda) e 10 K (direita) da ludwigita homometálica de Fe. A 82 K: Fe1 e Fe3: branco (paramagnético); Fe₁: cinza, Fe₄: preto. A 10 K: Fe1 e Fe3: cinza-claro, Fe₂: cinza-escura, Fe₄: preto [11].....30
- Figura 2.10: Curvas de histerese da ludwigita homometálica de Co para várias temperaturas. (a) Magnetização na direção b, (b) magnetização na direção c, (c) magnetização nas direções a, b, e c a $T = 2\text{K}$ [15].....32
- Figura 2.11: Ciclo de histerese magnética do $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, em cristais aleatoriamente orientados a 2K e 10K [7].....33
- Figura 2.12: Medidas de calor específico das ludwigitas homometálicas de Fe e Co [7].....33

Figura 2.13: Medidas de calor específico em diferentes campos da ludwigita homometálica de Co [7].....	34
Figura 2.14: Espectros Mössbauer do $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ em função da temperatura utilizando o ^{119}Sn como fonte Mössbauer [8].....	35
Figura 2.15: Calor específico do $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)$ representado como C/T versus T . As outras medidas de calor específico foram tomadas das referências [7,8,17].....	36
Figura 2.16: Curvas de FC e ZFC com campo aplicado de 0,1 e 1 T da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [8].....	36
Figura 2.17: Ferromagnetismo tipo N, a teoria de L.Néel [20]. A magnetização da rede é mostrada pela linha pontilhada.....	40
Figura 3.1: Esquema mostra o intervalo de comprimento de onda do raio X [21].....	41
Figura 3.2: Esquema mostra a absorção do raio X pelo material [21].....	42
Figura 3.3: Gráfico do coeficiente de absorção μ em função do comprimento de onda λ dos raios X [21].....	42
Figura 3.4: Filtro de Ni para a eliminação do Cu $K\beta$ [21].....	43
Figura 3.5: Uma reflexão de Bragg de uma família em particular de planos de rede, separados por uma distância d [21].....	44
Figura 3.6: Cone de difração[21].....	46
Figura 3.7: Anéis concêntricos gerados pelos cones de difração quando incidem no filme [21].....	46
Figura 3.8: Esquemática da geometria de focagem ideal (à esquerda), sua modificação comum conhecida como geometria de Bragg-Bretano, utilizando uma amostra plana (direita). F-foco da fonte de Raios-X, DS-Fenda de divergência, RS-fenda de convergência, D- detector, θ -ângulo de Bragg [22].....	47
Figura 3.9: A esquerda a componente da medida de magnetização dc, ao longo do campo magnético externo aplicado. A direita sinais de magnetização para vários materiais, sobre aplicação de campo magnético externo [1].....	48
Figura 3.10: Magnetização reduzida vs. $\mu_B H/T$, comportamento de um material paramagnético para diferentes valores de J [1].....	49
Figura 3.11: Ilustração do Magnetômetro de amostra vibrante [24].....	52
Figura 3.12: Princípio de funcionamento do MAV, PPMS da Quantum Design [25].....	53
Figura 3.13: Ilustração do funcionamento do MEV [24].....	54

Figura 3.14: Espectrômetro Mössbauer em geometria de transmissão [27].....	59
Figura 3.15: Esquema do deslocamento dos níveis de energia e o deslocamento do espectro respectivamente. O δ da figura acima é o desvio isomérico.....	63
Figura 3.16: Deslocamento hiperfino devido à interação quadrupolar elétrica do nível $I=3/2$, e o espectro Mössbauer correspondente. O espectro se apresenta deslocado por δ . (Desdobramento característico do ^{57}Fe)	65
Figura 3.17: Desdobramento dos níveis nucleares no ^{57}Fe devido a interação hiperfina magnética. Todas as linhas estão igualmente separadas.....	67
Figura 3.18: Espectros Mössbauer quando a interação magnética (esquerda) e Magnética + Elétrica (direita)	68
Figura 4.1: Cristais de $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopados com 2% de ^{57}Fe em forma de agulhas.....	70
Figura 4.2: Refinamento Rietveld do difratograma de raios X à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. Estrutura ortorrômbica n°55 e grupo espacial <i>Pbam</i>	71
Figura 4.3: Refinamento Rietveld do difratograma de raios X à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe . Estrutura ortorrômbica n°55 e grupo espacial <i>Pbam</i>	71
Figura 4.4: Estrutura cristalina da Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ vista do plano <i>a-c</i> . Os íons de Sn estão representados em cores cinzas e os íons de Ni em cores verdes.....	72
Figura 4.5: Escada 4-2-4 da Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, vista no plano <i>a-b</i> mostrando a distribuição dos íons de Sn no sítio 4 da ludwigita.....	73
Figura 4.6: Imagens de MEV da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	74
Figura 4.7: Espectros de EDS correspondentes aos pontos 1, 2 e 3 indicado na Figura 4.6.....	74
Figura 4.8: Imagens de MEV da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe	75
Figura 4.9: Espectros de EDS correspondentes aos pontos 1,2 e 3 indicado na Figura 4.8.....	75
Figura 4.10: Magnetização em função da temperatura, medida realizada com campo aplicado de 100 Oe na Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e dopada com 2% ^{57}Fe . Na figura (a) é mostrado a medida no regime ZFC e na figura (b) a medidas no regime FC. Ambas as medidas foram realizadas no <i>Versalab</i>	77
Figura 4.11: Magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC da Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe , realizada com campo aplicado de 100 Oe. Medida realizada no <i>DynaCool</i>	78

Figura 4.12: Magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC com campo de 500 Oe. (a) Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e (b) dopada com 2% ^{57}Fe . Medidas realizadas no *Versalab*.....79

Figura 4.13: Magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC da Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe , realizada com campo aplicado de 500 Oe. Medida realizada no *DynaCool*.....79

Figura 4.14: Magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC com campo de 1T. (a) Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e (b) dopada com 2% ^{57}Fe . Medidas realizadas no *Versalab*.....80

Figura 4.15: Inverso da susceptibilidade $1/x_{dc} = M/H (H = 1 T)$ em função da temperatura (a) Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura (b) ludwigita dopada com 2% ^{57}Fe . Ambas amostras possuem temperatura de Curie-Weiss negativa.....81

Figura 4.16: Medidas de histerese realizadas na Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ nas temperaturas de 50K, 100K, 200K e 300K. Acima de 100K a linearidade da curva de histerese indica um estado paramagnético. Em 50K (abaixo da transição magnética) a histerese exibe uma magnetização remanente e um campo coercitivo, indicando uma estrutura com componente ferromagnética. Medida realizada no *Versalab*.....85

Figura 4.17: Medidas de histerese realizadas na Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ nas temperaturas de 5K, 50K, 100K, 200K e 300K. Acima de 100K a linearidade da curva de histerese indica um estado paramagnético. Em 5K (abaixo da transição magnética), a histerese exibe uma magnetização remanente e um campo coercitivo, indicando uma estrutura com componente ferromagnética. Medida realizada no *Versalab*.....86

Figura 4.18: Chaveamento da magnetização em 50K para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe . A amostra é resfriada até 50K com campo aplicado de 100 Oe. À temperatura constante de 50K, o campo aplicado varia na sequência 100 Oe, 200 Oe, 100 Oe com tempos constantes de 15 min.....87

Figura 4.19: Chaveamento da magnetização em 50K para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe . A amostra é resfriada até 50K com campo aplicado de 100 Oe. À temperatura constante de 50K, o campo aplicado varia na sequência 100 Oe, 200 Oe, 100 Oe com tempos de 3, 5, 7, 9 e 15 min.....88

Figura 4.20: Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ com fonte ^{119}Sn . Ajuste feito com apenas um dublete paramagnético.....91

Figura 4.21: Espectro Mössbauer à 4K da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ com fonte ^{119}Sn . Ajuste feito com apenas um sexteto magnético.....93

- Figura 4.22: Espectro Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe à temperatura ambiente, ajustado com 3 sítios paramagnéticos (dubletos).....96
- Figura 4.23: Relação entre os parâmetros IS e ΔE_Q que nos fornece o estado de oxidação do Fe na amostra [28].....97
- Figura 4.24: Espectros Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe entre 300K e 60K. Abaixo de 80 K o espectro começa a sofrer um alargamento magnético.....98
- Figura 4.25: Espectros Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe entre 55K e 3,5K. Entre 40K e 15K os espectros foram ajustados com uma distribuição de campos hiperfinos. Em 3,5 K o espectro é mais fino e somente 5 sítios magnéticos (sextetos) são necessários para o seu ajuste.99
- Figura 4.26: Variação da área de absorção em função da temperatura dos sítios paramagnéticos e ordenados magneticamente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% de Fe. Da figura podemos ver que entre 40K e 80K há uma região de coexistência dos sítios magnéticos e paramagnéticos.....100
- Figura 4.27: Espectros Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe à 3,5K. Somente 5 sextetos foram necessários para o seu ajuste. O sítio cristalográfico 4 se divide em 3 sítios magnéticos.....102
- Figura 4.28: Campo magnético hiperfino em função da temperatura para a ludwigita dopada com 2% ^{57}Fe . Os valores dos campo magnéticos correspondem ao máximo valor da distribuição do campo magnético hiperfino, obtido no ajuste dos espectros. Extrapolando esta curva de magnetização podemos ver que o início da transição magnética ocorre em ~ 78 K.....104
- Figura 5.1: (a) Estrutura cristalina das ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ obtida por [9]. (b) estrutura cristalina da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ estudada neste trabalho. Em cinza são indicados os íons de Sn, em verde os íons de Ni. No plano *a-b* as estruturas são muito similares.....107
- Figura 5.2: (a) Escada 4-2-4 da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ obtida por [9], (b) escada 4-2-4 da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ da ludwigita estudada nesse trabalho. Nas informações disponíveis na literatura os íons de Sn estão intercalados periodicamente com os íons de Ni, enquanto em (b) os íons de Sn se distribuem aleatoriamente nas posições 4. Isto faz com que a célula unitária em (a) possuir o parâmetro de rede *b* dobrado em relação a cela unitária na figura (b).....107

Figura 5.3: Representação do octaedro de oxigênio com o íon metálico no centro. Por razões de simetria, o eixo V_{zz} está ao longo do eixo maior do octaedro. O vetor campo magnético hiperfino (B_{hf}) faz um ângulo θ com este eixo [33].....111

Figura 5.4: Posição os íons de Fe, na escara 4-2-4. Há a possibilidade de 3 ocupações diferentes. Íons de Fe cercado por Sn (figura a). Íon de Fe cercado por íons de Ni (figura b). Íons de Fe cercado por Sn e Ni (figura c). Este último sítio pode ser devido a possíveis inomogeneidades da amostra.....114

Figura 5.5: Campo magnético hiperfino normalizado ($B_{hf}(T)/B_{hf}(3,5K)$) em função da temperatura reduzida (T/T_N). Os pontos foram obtidos experimentalmente através do campo de probabilidade máxima obtidos do ajuste com distribuição dos espectros Mössbauer. Para comparação incluímos curvas de Brillouin para alguns valores de J115

Figura 5.6: Estrutura magnética do $Cu_{0,73}Mn_{0,77}[Fe(CN)_6].zH_2O$. Em azul o momento referente ao Cu, em verde o momento referente ao Mn e em vermelho o momento referente ao Fe [34]. O Mn possui maior momento magnético, e se orienta antiferromagneticamente em relação ao Fe e Cu..... 116

Figura 5.7: Esquema mostra o ordenamento das subredes 3-1-3 e 4-2-4. Abaixo da temperatura de ordenamento magnético da escada 4-2-4 apenas a subrede 4-2-4 se ordena ferromagneticamente com o campo externo aplicado (figura a). Abaixo da temperatura de ordenamento magnético da escada 3-1-3, a mesma se ordena antiferromagneticamente com a escada 3-1-3 (figura b). Com campos externos acima de 200 Oe, ambas as escadas se ordenam ferromagneticamente com o campo (figura c).....118

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Principais propriedades físicas das Ludwigitas homometálicas de Co e Fe.....	31
Tabela 2.2: Parâmetros estruturais obtidos pela a análise Ritveld da ludwigita de $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [9].....	37
Tabela 3.1: Tabela com elementos e suas respectivas taxas de absorção.....	43
Tabela 4.1: Parâmetros de rede das Ludwigitas $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e dopada com 2% ^{57}Fe , obtidas através da refinamento Rietveld.....	72
Tabela 4.2: Valores da componente principal do GCE, V_{zz} , para as ludwigitas estudadas.....	90
Tabela 4.3: Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste do espectro Mössbauer a tempera ambiente para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura. Os valores de IS são dados em relação ao Sn metálico.....	92
Tabela 4.4: Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste do espectro Mössbauer à 4K para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. Os valores de IS são dados em relação ao Sn metálico.....	94
Tabela 4.5: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos do ajuste do espectro Mössbauer do $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe à temperatura ambiente. O ajuste foi realizado com três dubletos paramagnéticos. Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico.....	96
Tabela 4.6: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste do espectro Mössbauer a temperatura de 3,5K. Os valores do desfvio isomérico são referentes ao Fe metálico.....	102

Capítulo 1

Introdução

Os materiais magnéticos possuem propriedades que constituem muitos tópicos de pesquisa na física, como a magnetorresistência gigante, magnetorresistência colossal, efeito magnetocalórico, magnetismo de baixa dimensionalidade, magnetização reversa e muitos outros. O entendimento desses fenômenos físicos é de fundamental importância para o desenvolvimento de novas tecnologias [1].

Materiais magnéticos com spin diferente de zero, como os paramagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos, tendem a apresentar magnetização positiva. Alguns materiais diamagnéticos como os supercondutores, costumam apresentar magnetização negativa (no que se diz respeito ao campo magnético externo aplicado). O fenômeno da magnetização reversa ou negativa, como também é chamada, não surge do diamagnetismo nos sistemas que apresentam ordenamento magnético. A magnetização reversa é definida como a passagem da magnetização *dc* de valores positivos para os valores negativos como função da temperatura em um material que está abaixo da sua temperatura de ordenamento magnético. Esse fenômeno tem sido reportado na literatura em uma grande variedade de materiais que apresentam ordenamento magnético, como perovskitas, magneto moleculares, ligas intermetálicas, ludwigitas entre outros [1,2]. O fenômeno da magnetização reversa se dá por parâmetros intrínsecos do composto, como a estrutura do cristal, anisotropia magnética, interações magnéticas de troca e dependência da temperatura na magnetização das subredes [1]. A fenômeno da magnetização reversa foi experimentalmente observado nas ferritas [3], em 1950 por L. Néel Gave que propôs a teoria fenomenológica da magnetização reversa em 1948 [4].

Os oxiboratos, em particular as ludwigitas com metais de transição *3d*, têm chamado muito a atenção devido a sua gama de propriedades estruturais, magnéticas e de transporte. Essas propriedades são determinadas pela combinação de correlações fortes e efeitos de baixa dimensionalidade [5,6,7,8].

As duas únicas ludwigitas homometálicas conhecidas são as $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [6] e $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [7]. Embora sejam estruturalmente muito parecidas, elas apresentam propriedades físicas diferentes. Na ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, tem sido observado a coexistência de ordenamento magnético dos íons de Fe^{3+} e paramagnetismo dos íons de Fe^{2+} entre 70K e 112K. Também foi observado ordenamento de carga e transição estrutural próximo da temperatura ambiente [6]. Estas observações levaram a pesquisar as propriedades estruturais e magnéticas da outra ludwigita homometálica conhecida, a ludwigita $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Surpreendentemente, um estudo cuidadoso mostrou que a ludwigita homometálica de Co não apresenta nenhuma das propriedades da ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [7]. A ludwigita de cobalto sofre somente uma transição magnética, em contraste com as duas transições magnéticas observadas na ludwigita de Fe. A ludwigita de Co se ordena magneticamente abaixo de $T_N = 42$ K, onde as interações antiferromagnéticas parecem ser as mais importantes. Nenhuma transição estrutural foi observada na ludwigita de Co, contrastando com a ludwigita de Fe.

Por outro lado quando a ludwigita de Co é dopada com o íon não magnético Sn formando a ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, a temperatura de transição magnética é elevada até 82 K, a mais alta entre as ludwigitas. Abaixo desta temperatura o composto apresenta uma ordem magnética de longo alcance, apesar de conter íons não magnéticos em sua estrutura. À baixas temperaturas aparenta ter uma ordem tipo ferromagnética [8]. É proposto que o aumento da temperatura da transição magnética está relacionada com a extinção das interações de duplatroca, devido à dopagem com Sn, deixando o sistema ser governado unicamente pelas interações de supertroca e elevando assim a temperatura de transição magnética [8].

Este fato levou a estender os estudos a outras ludwigita heterometálica dopada com o íon não-magnético Sn. Nesta tese estudamos a ludwigitas com fórmula $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ que apresentam um ordenamento magnético complexo e magnetização reversa. Esta última propriedade lhe confere muitas aplicações tecnológicas.

Com exceção de informações estruturais [9], não existe na literatura informações sobre as propriedades magnéticas da ludwigita heterometálica $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$.

Neste trabalho sintetizamos monocristais da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. Duas amostras em particular foram estudadas, a ludwigita pura e uma dopada com 2% de ^{57}Fe . Esta segunda amostra foi preparada visando estudar as propriedades magnéticas do composto através da sonda local Mössbauer ^{57}Fe . Para nossa surpresa a dopagem da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ com 2 % de ^{57}Fe lhe conferiu a propriedade de magnetização reversa sob o efeito de um campo aplicado.

As diferentes técnicas experimentais (raios X, MEV, EDS, magnetização e espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn e ^{57}Fe) utilizadas para caracterizar ambas amostras mostraram que eles se ordenam magneticamente abaixo de $\sim 78\text{K}$ com estrutura magnética complexa, onde a pesar das interações antiferromagnética serem dominantes dão como resultado uma componente ferromagnética. A amostra dopada com 2% de Fe, além das propriedades mencionadas acima, apresenta uma magnetização reversa abaixo da temperatura de transição magnética. Esta propriedade em particular lhe confere potenciais aplicações tecnológicas.

Capítulo 2

Ludwigitas

As ludwigitas possuem estrutura cristalina ortorrômbica, com grupo espacial $Pbam$ (N°55) e parâmetros de rede $a \approx 9 \text{ \AA}$, $b \approx 12 \text{ \AA}$, $c \approx 3 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Figura 2.1). Sua 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 (ver figura 2.1, 2.2, 2.3). Estas estruturas se caracterizam por serem altamente anisotrópicas.

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 \AA . As principais propriedades físicas observadas nestes materiais são atribuídas a estas curtas distâncias. É por este motivo que as ludwigitas também são representadas por duas subestruturas formadas por tríades de octaedros correspondentes aos 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” (Figura 2.2, 2.3).

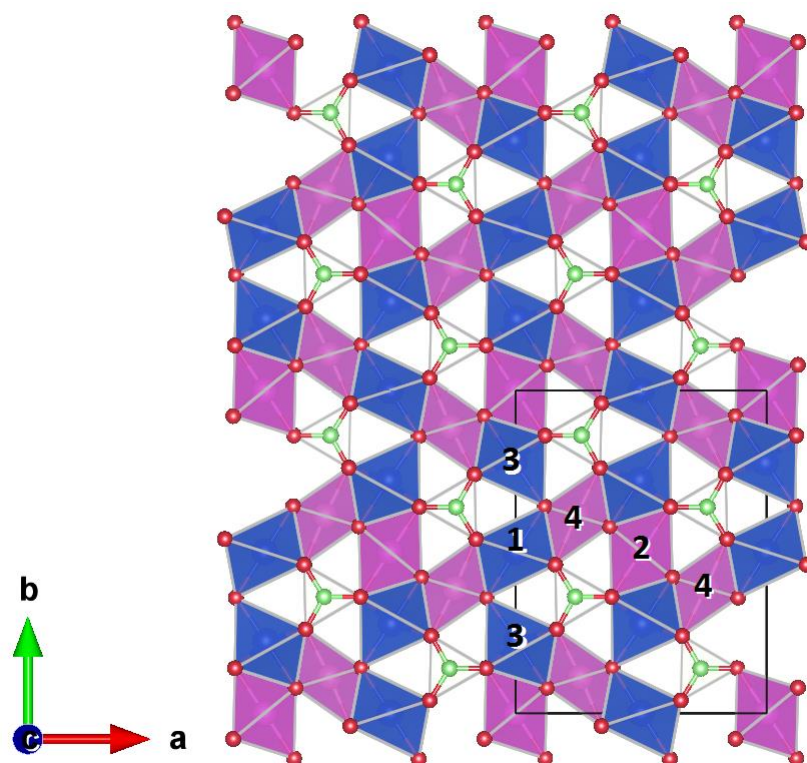


Figura 2.1: Estrutura da ludwigita projetada no plano (a,b). Os sítios 2 e 4 são representados pelos octaedros de cor roxa, e os sítios 1 e 3 pelos octaedros cor azul. As setas indicam as direções dos eixos cristalográficos. A figura foi gerada utilizando o software Vesta [8,10].

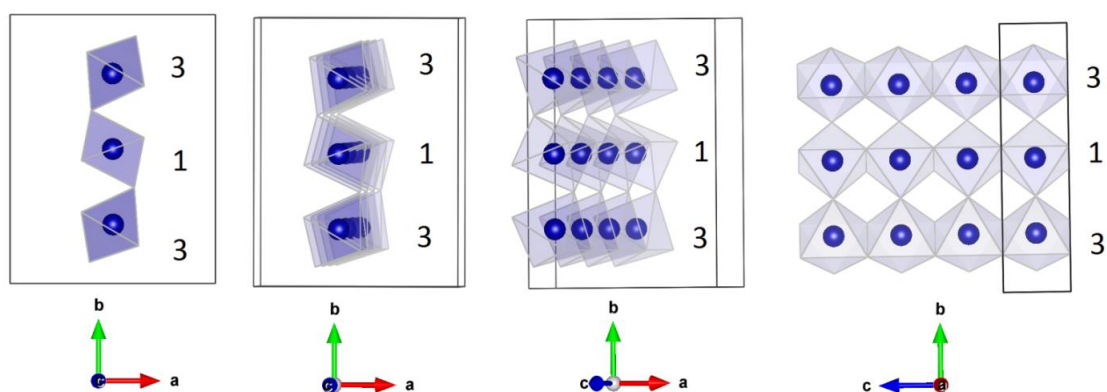


Figura 2.2: Os sítios 1 e 3 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rotacionado gradualmente entorno do eixo b de forma de exibir a escada de três pernas, formada pelos íons metálicos nos sítios 3-1-3 ao longo do eixo c.[8,10].

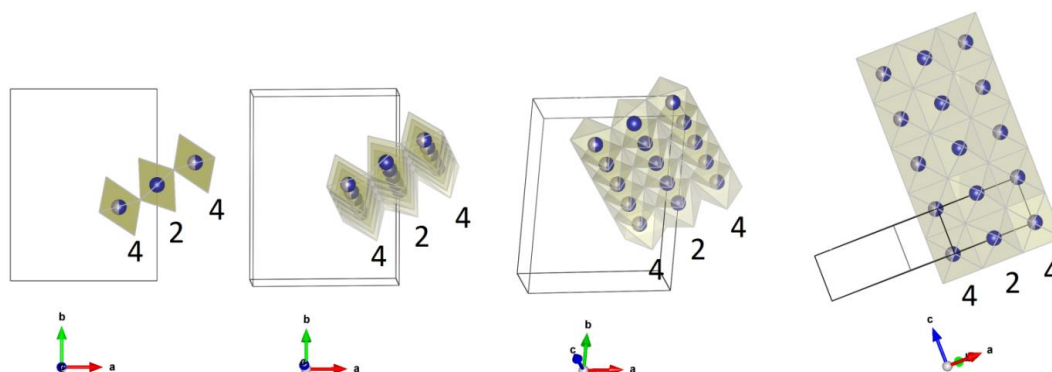


Figura 2.3: Sítios 2 e 4 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rodado gradualmente entorno de um eixo particular de forma a exibir a escada de três pernas formada pelos íons metálicos nos sítios 4-2-4 ao longo do eixo c. [8,10].

2.1 Propriedades físicas

As ludwigitas apresentam uma variedade muito grande de propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e de transporte. Propriedades essas, determinadas pela combinação de correlações fortes e efeitos de baixa dimensionalidade. As propriedades magnéticas destes compostos estão relacionadas com os diferentes tipos de interações envolvidos. Como as interações de supertroca que envolvem os oxigênios nos vértices dos octaedros, ou as interações de dupla troca, que envolvem 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 as interações de dupla troca favorecem o ordenamento ferromagnético.

A seguir daremos um breve resumo sobre as principais propriedades das duas únicas ludwigitas homometálicas $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ e $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. E sobre as ludwigitas heterometálicas de cobalto $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ e de níquel, $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, dopadas com íon não magnéticos (Sn).

2.2.1 Ludwigita Homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

A ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ é a única ludwigita que apresenta transição estrutural conhecida até agora. 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 2.4 [7].

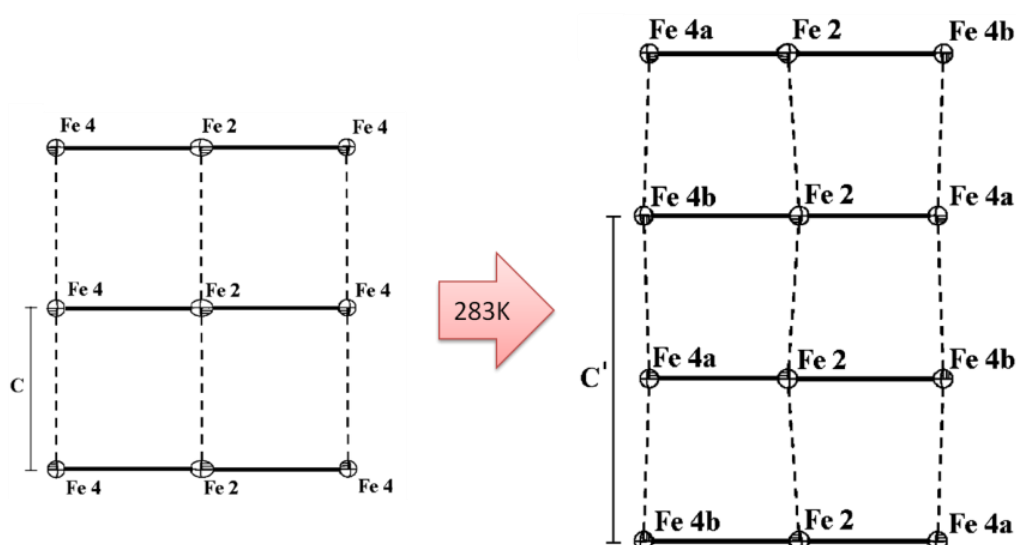


Figura 2.4: Transição estrutural da ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Ao lado esquerdo, figura a, é mostrada a estrutura a temperaturas superiores a 283K. Ao lado direito, figura b, é mostrada a estrutura para temperaturas inferiores a 283K. $C'=2c$ [7].

A 300K observa-se também uma mudança na carga dos íons metálicos. Acima de 300K os sítios 2 e 4 (da escada 4-2-4) são ocupados por Fe^{3+} , e na escada 3-1-3 todos os íons são Fe^{2+} . A contagem eletrônica por célula unitária mostra que a escada 4-2-4 possui um elétron adicional por degrau. Este elétron está localizado principalmente no sítio 2.

Medidas de espectroscopia Mössbauer indicam que uma fração dos íons de Fe correspondentes a escada 4-2-4. Eles se ordenam magneticamente abaixo de 112K (Figura 2.5). Medidas de difração de nêutrons [11] e medidas magnéticas [12] 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 (Figura 2.9). As medidas

magnéticas sugerem um ordenamento ao longo do eixo a [12]. Medidas de nêutrons indicam um ordenamento antiferromagnético ao longo da escada, e ferromagnético ao longo dos degraus no plano a-b (Figura 2.9).

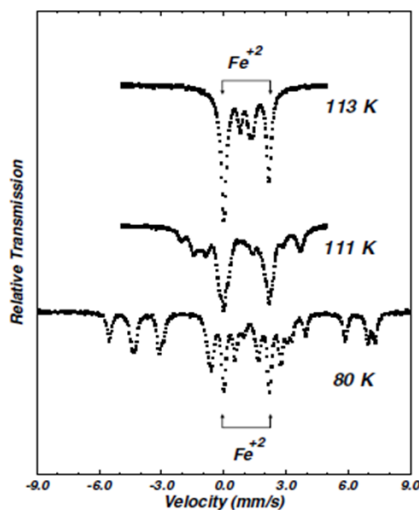


Figura 2.5: Medida em pó de espectroscopia Mössbauer mostra uma Transição antiferromagnética a 112K [13].

Assim, entre 112 e 74K há uma coexistência de spin paramagnético e antiferromagnético. Abaixo de 74K um aumento nas curvas de magnetização determinada pelos campos magnéticos hiperfinos, de cada íon de Fe, é observado. Esse aumento indica que todo o composto se ordena magneticamente abaixo desta temperatura (Figura 2.6) [14]. Medidas de difração de neutros detalham a escada 3-1-3, que possui ordenamento ferromagnético, e antiferromagnético ao longo de cada degrau (Figura 2.9).

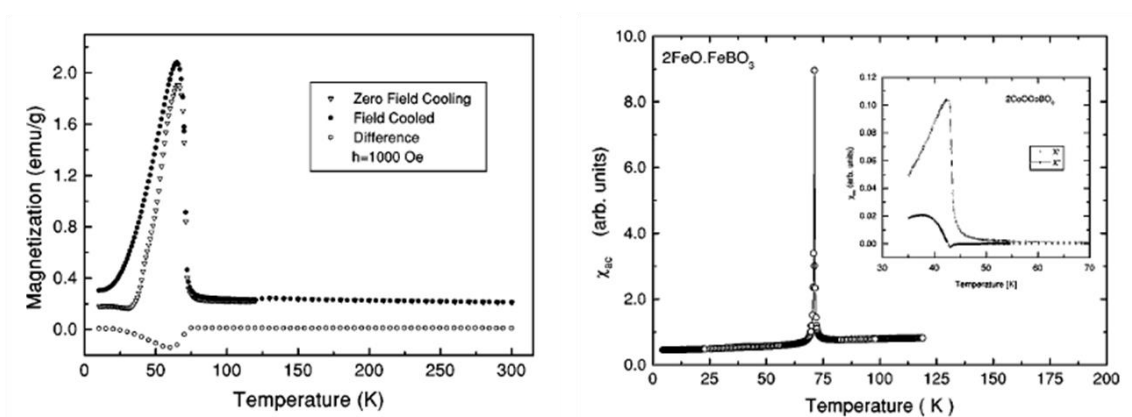


Figura 2.6: Medidas de magnetização do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em função da temperatura. Uma transição magnética é claramente observada à 74 K [13].

Medidas magnéticas em amostras direcionadas, demonstraram que esta transição está a uma temperatura mais baixa ~ 30 K. Sendo b o eixo de fácil magnetização (Figura 2.7). Medidas magnéticas $M(H)$, em pó, da ludwigita homometálica de Fe são mostradas abaixo.

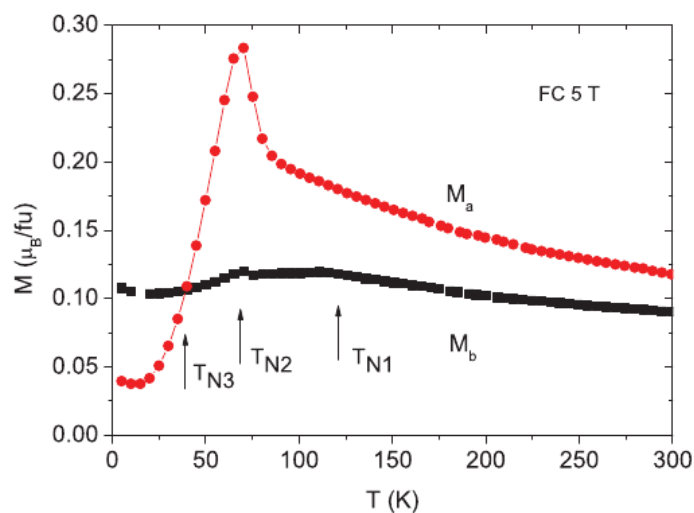


Figura 2.7: Medidas de magnetização na direção a $M_a(T)$, e na direção b $M_b(T)$. Medidas da ludwigita homometálica de Fe [12].

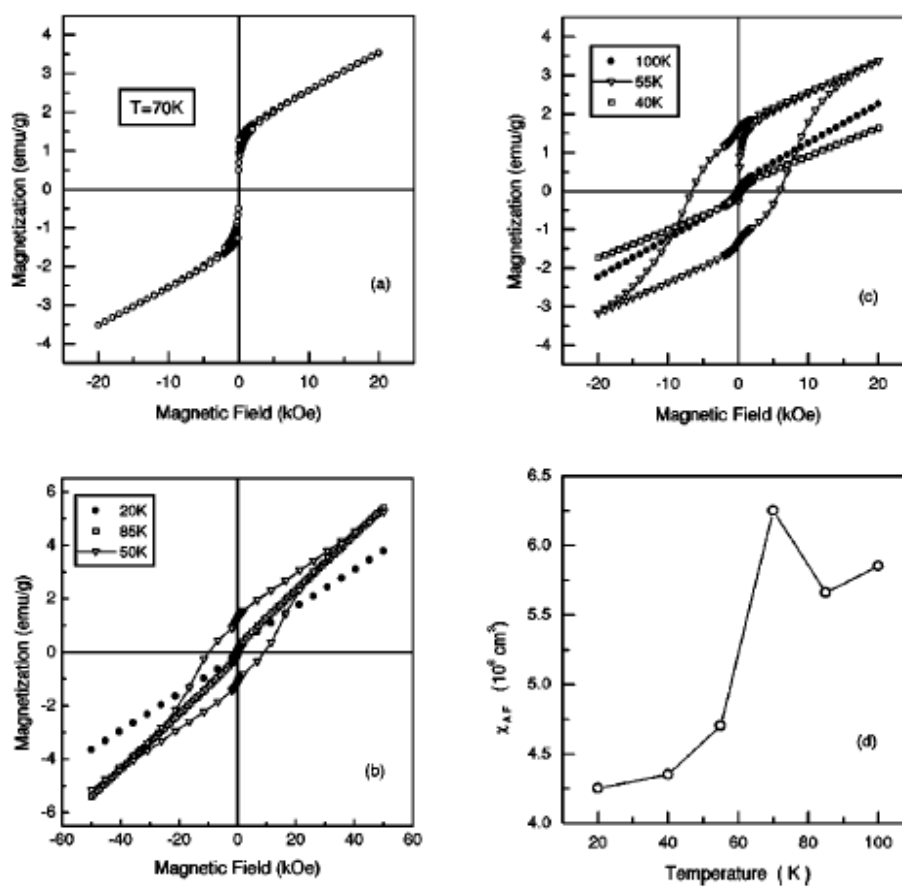


Figura 2.8 : Isotermas da magnetização versus campo magnético. Acima e abaixo da transição a 74 K, na ludwigita homometálica de Fe [13].

A medida de difração de nêutrons da ludwigita homometálica de Fe, indica a presença de duas subestruturas magnéticas (Figura 2.9) [11].

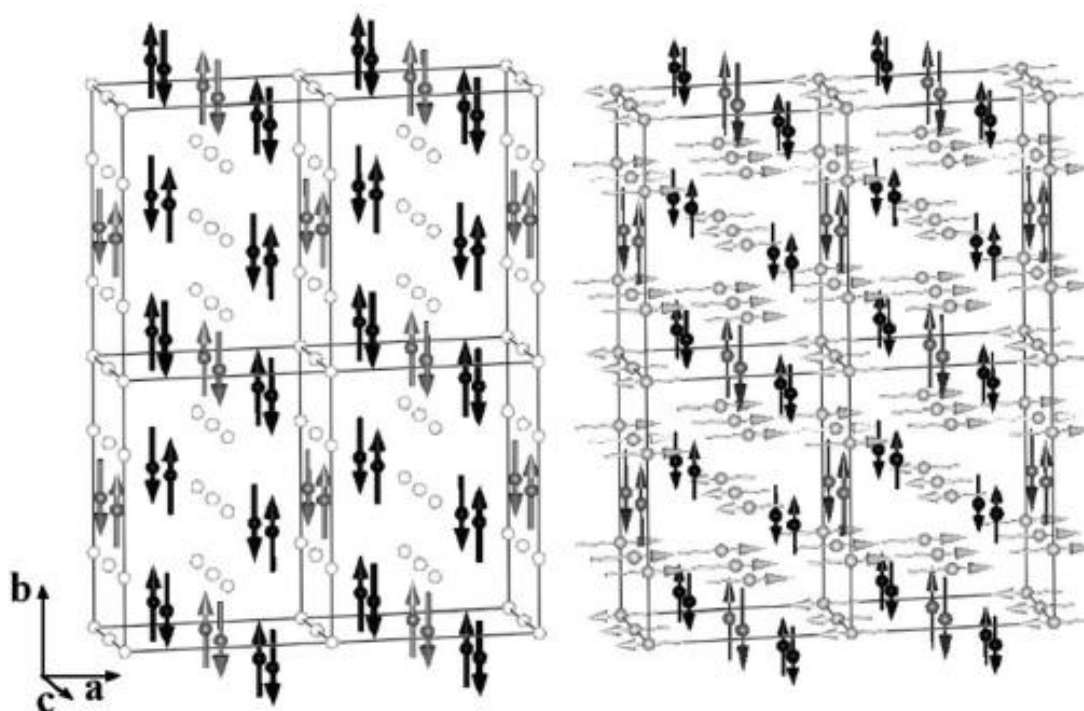


Figura 2.9: Arranjo da estrutura magnética a 82 K (esquerda) e 10 K (direita) da ludwigita homometálica de Fe. A 82 K: Fe1 e Fe3: branco (paramagnético); Fe2: cinza, Fe4: preto. A 10 K: Fe1 e Fe3: cinza-claro, Fe2: cinza-escuro, Fe4: preto [11].

2.2.2 Ludwigita homometálica $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

A primeira ludwigita homometálica sintetizada foi a $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, também conhecida como ludwigita de Co. Possui fórmula química $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ou Co_3BO_5 [15,16]. Sua estrutura e configuração eletrônica são muito semelhante a ludwigita homometálica de Fe. O Co é um metal de transição 3d, e seus estados de oxidação nesse composto são 2+ e 3+. A temperatura ambiente ambas as ludwigitas de Co e de Fe, possuem praticamente os mesmos parâmetros estruturais [7]. Ambas ludwigitas homometálicas são condutoras, porém possuem momentos magnéticos ligeiramente diferentes. Devido a estas semelhanças, é lógico esperar que as propriedades físicas destes dois compostos sejam similares. Entretanto, estudos mostram que as propriedades físicas destes dois compostos são completamente diferentes. As principais diferenças são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Principais propriedades físicas das Ludwigitas homometálicas de Co e Fe[6,7]

Propriedade	Co₃O₂BO₃	Fe₃O₂BO₃
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 θ _{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 θ _D	140 K	106 K
Eixo de fácil magnetização	<i>b</i>	<i>a</i>
Escada 3-1-3	íons 2+	íons 2+
Escada 4-2-4	íons 3+	íons 3+

Devemos ressaltar que nas medidas da ludwigita de Fe, a magnetização estática e dinâmica não mostraram a ordem magnética parcial a 112K. 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 2.13). Curvas de histerese (Figura 2.10) mostram que o eixo de fácil magnetização é o eixo *b*.

Na ludwigita de Co não é observado nenhuma transição estrutural entre 100 e 300 K. Assim, não é observado ordenamento magnético parcial nas escadas para $T > T_N$. A distribuição de cargas não foi medida diretamente nesta estrutura. E só podemos ter uma ideia desta distribuição a partir de cálculos empíricos e por comparação.

A temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}), para a ludwigita de Co, é aproximadamente 20 vezes menor que da ludwigita de Fe. Esta diferença foi interpretada na referência [7], possuindo uma interação predominantemente ferromagnética. Mas não foi descartada a possibilidade de frustrações na ludwigita de Fe [7].

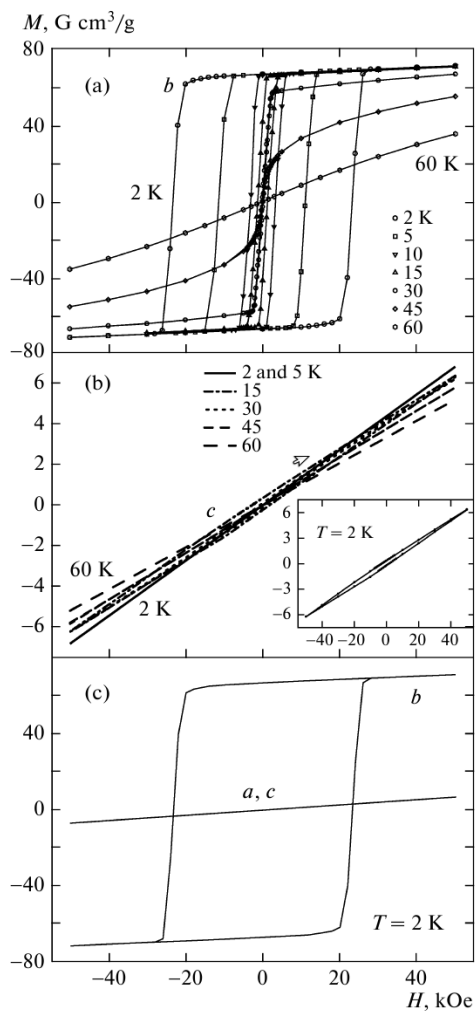


Figura 2.10: Curvas de histerese da ludwigita homometálica de Co para várias temperaturas. (a) Magnetização na direção b , (b) magnetização na direção c , (c) magnetização nas direções a , b , e c a $T = 2 \text{ K}$ [15].

Levando em consideração a temperatura de Debye $\theta_D = 140 \text{ K}$, obtida das medidas de calor específico. Poderíamos esperar uma transição estrutural, como no caso da ludwigita de Fe. Transições estruturais requerem modos suaves para acontecer. Mas segundo a referência [7], tais transições não foram observadas na ludwigita de Co.

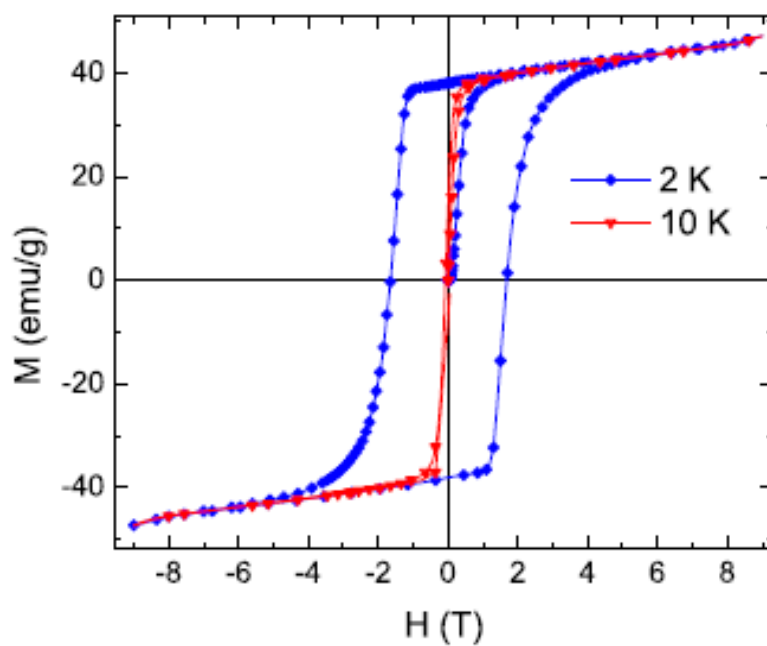


Figura 2.11: Ciclo de histerese da magnetização do $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, em cristais aleatoriamente orientados a 2K e 10K[7].

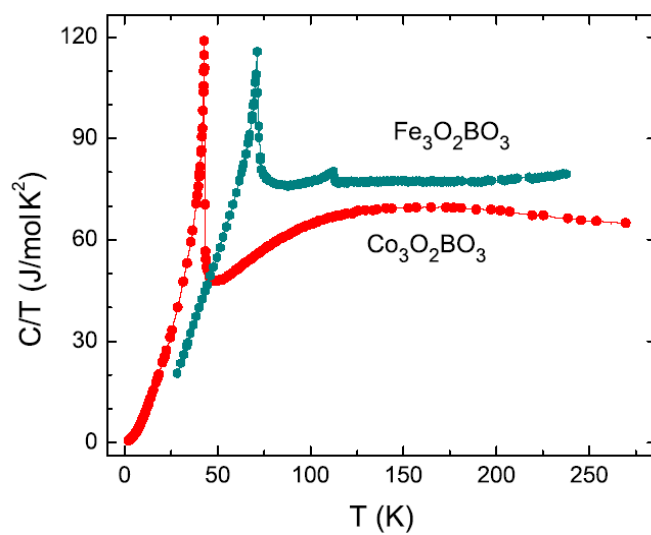


Figura 2.12: Medidas de calor específico das ludwigitas homometálicas de Fe e Co [16].

Através das medidas de calor específico com campo magnético aplicado (Figura 2.13), foi observado que a temperatura de transição não muda com o campo. O que descarta um ordenamento simples no sistema.

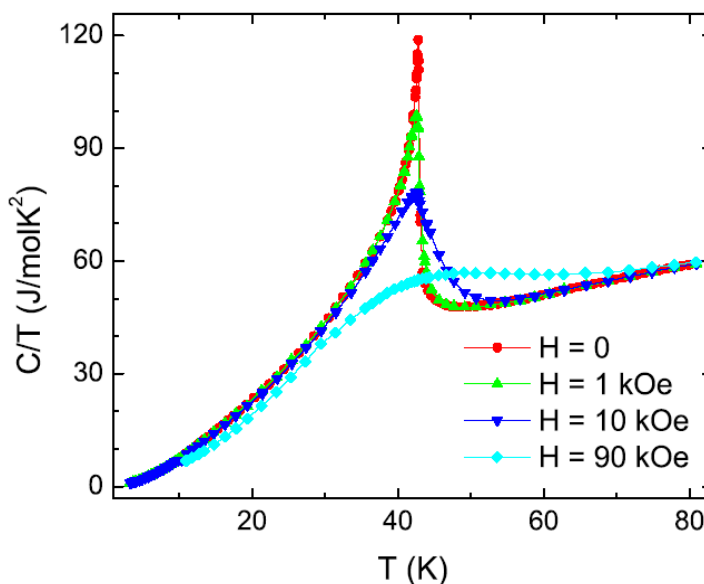


Figura 2.13: Medidas de calor específico em diferentes campos da ludwigita homometálica de Co [7].

2.2.3 Ludwigita heterometálica $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

A ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ foi estudada por difração de Raios-X de monocristais, magnetização, calor específico e espectroscopia Mössbauer. A difração de raios-X em monocristais, mostrou que o íon de Sn ocupa somente uma única posição cristalográfica não equivalente, o sítio 4. Este sítio é igualmente ocupado tanto por íons de Sn, quanto por íons de Co^{2+} . Estes resultados foram confirmados por medidas de espectroscopia Mössbauer (Figura 2.14), na qual o espectro em temperatura ambiente é ajustado com apenas um dubleto. O que indica que o Sn ocupa apenas um único sítio cristalográfico, ratificando o resultado das medidas de raios X. A espectroscopia Mössbauer mostrou também, que os íons de Sn apresentam estado de oxidação 4+ [8].

Medidas de calor específico mostraram uma transição magnética em 81,5K (Figura 2.15). As curvas de magnetização nos regimes FC e ZFC com campo aplicado de 0,1T (Figura 2.16) apresentaram uma magnetização espontânea abaixo de 81,5K. O que ratifica a transição magnética nesta temperatura. A partir do inverso da curva FC obteve-se uma temperatura de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -32,5K$. A temperatura de Curie-Weiss negativa indica a presença de interações antiferromagnéticas.

Espectroscopia Mössbauer à baixas temperaturas, deixou clara a evidencia desta transição magnética. Na qual o espectro sofre um alargamento em 82K (Figura 2.14). Abaixo desta temperatura o composto apresenta uma ordem magnética de longo alcance. Surpreendentemente, esta é a maior temperatura de transição encontrada dentre as ludwigitas estudadas até o momento. Em baixas temperaturas, o composto parece ir para um estado de estrutura do tipo ferromagnético [8].

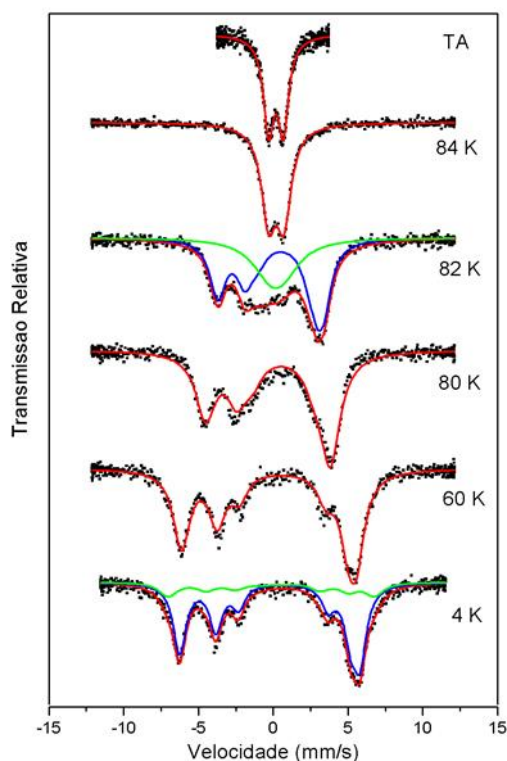


Figura 2.14: Espectros Mössbauer do $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ em função da temperatura utilizando o ^{119}Sn como fonte Mössbauer [8].

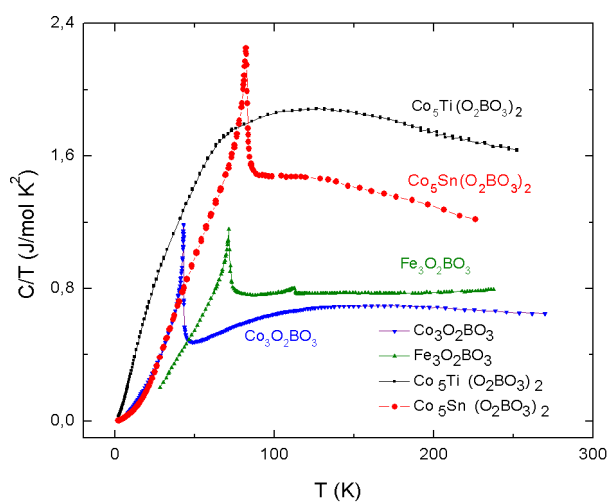


Figura 2.15: Calor específico do $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ representado como C/T versus T . As outras medidas de calor específico foram tomadas das referências [7,8].

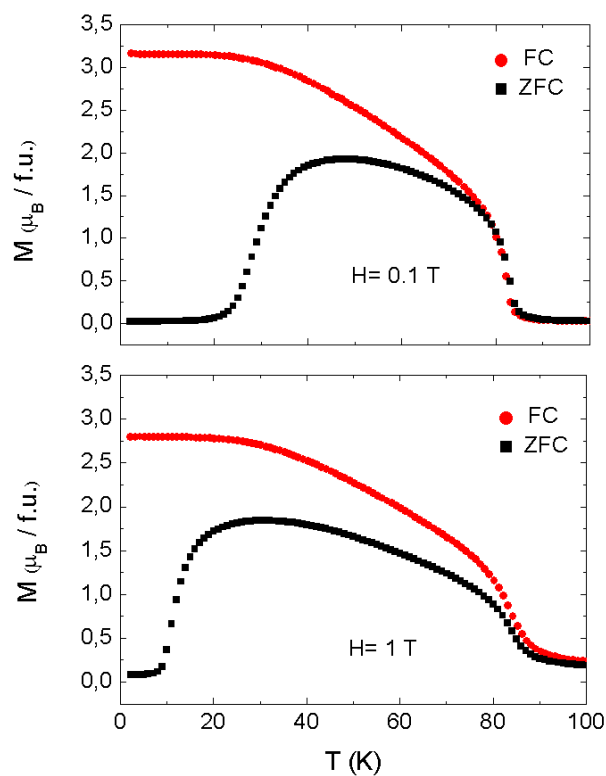


Figura 2.16: Curvas de FC e ZFC com campo aplicado de 0,1 e 1 T da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [8].

2.2.4 Ludwigita heterometálica $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

A única informação disponível na literatura sobre a ludwigita heterometálica $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ corresponde aos dados estruturais [9]. As medidas de difração de raios X em monocristal mostraram estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo $Pnma$ e a presença do Sn em um único sítio cristalográfico da ludwigita, o sítio 4. Os parâmetros de rede encontrados foram: $a = 9,302\text{Å}$, $b = 6,089\text{Å}$ e $c = 12,280\text{Å}$. O cálculo do fator de estrutura feito para essa ludwigita mostrou que o Sn entra no composto com estado de oxidação 4+, já o níquel possui estado de oxidação 2+. Com exceção de dados estruturais [9], ainda não há na literatura nenhum estudo sobre as propriedades magnéticas deste composto. Medidas de magnetização desta ludwigita, apontam um ordenamento magnético $\sim 78\text{K}$ (ver sessão 4.4). Já para as medidas magnéticas realizadas para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% de ^{57}Fe , apontaram uma magnetização reversa nas medidas magnéticas no regime FC com campos magnéticos aplicados baixos (ver seção 4.4).

Tabela 2.2: Parâmetros estruturais obtidos pela análise Rietveld da ludwigita de $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [9].

	Lage	x	y	z	$B [\text{Å}^2]$
Sn	(4c)	0.2401 (2)	0.25	0.6161 (1)	0.32 (2)
Ni1	(4c)	0.2398 (3)	0.75	0.6145 (3)	0.03 (3)
Ni2	(4c)	0.5082 (4)	0.25	0.4996 (3)	0.29 (3)
Ni3	(4b)	0.0	0.0	0.5	0.34 (3)
Ni4	(8d)	0.9974 (2)	0.0045 (4)	0.2173 (1)	0.32 (2)
B1	(4c)	0.226 (2)	0.25	0.358 (2)	0.23 (28)
B2	(4c)	0.217 (3)	0.75	0.359 (2)	1.21 (39)
O1	(8d)	0.396 (1)	0.998 (2)	0.143 (1)	0.38 (12)
O2	(8d)	0.388 (1)	0.492 (2)	0.577 (1)	0.35 (12)
O3	(4c)	0.877 (2)	0.25	0.140 (1)	0.31 (22)
O4	(4c)	0.872 (2)	0.75	0.142 (1)	0.74 (26)
O5	(4c)	0.150 (2)	0.25	0.261 (2)	0.53 (22)
O6	(4c)	0.148 (2)	0.75	0.265 (2)	0.29 (20)
O7	(4c)	0.650 (1)	0.25	0.043 (1)	0.30 (21)
O8	(4c)	0.648 (2)	0.75	0.041 (2)	0.54 (23)

2.3 Magnetização Reversa

O fenômeno da magnetização reversa tem sido observado em um grande número de sistemas magnéticos. Como indicado nas referências [17,18], os mecanismos responsáveis pela magnetização reversa, são classificados em cinco categorias distintas:

- i) Acoplamento de troca negativa entre as subredes ferromagnéticas.
- ii) Acoplamento de troca negativa entre as subredes antiferromagnéticas inclinadas.
- iii) Acoplamento de troca negativa entre subredes ferromagnéticas, antiferromagnéticas inclinadas e paramagnéticas.
- iv) Desbalanço de momento orbital de spins.
- v) Acoplamento de troca entre as interfaces das fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas.

2.3.1 Teoria Fenomenológica da Magnetização Reversa

Agora iremos fazer uma abordagem dos aspectos teóricos da magnetização negativa.

Fazendo o uso das teorias fenomenológicas presentes na literatura.

2.3.1.1 Acoplamento de troca negativa entre subredes ferromagnéticas na ferrita.

As ferritas, com fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B são metais de transição $3d$, foram a primeira classe de materiais onde a magnetização reversa foi observada [1,18,19]. L. Néel criou a teoria para explicar a magnetização de compensação no âmbito da teoria do Campo Médio (mean field theory) [18,19]. Nas ferritas, os momentos dos sítios cristalográficos, tetraedro A e octaedro B, estão acoplados antiferromagneticamente. De acordo com a teoria de Néel, o campo molecular local nos sítios A e B é dado por:

$$H_A = \gamma(\alpha M_A - M_B) \quad (2.1)$$

$$H_B = -\gamma(M_A - \beta M_B) \quad (2.2)$$

Onde os M_i , são as magnetizações das i -ésimas subredes, γ é o valor absoluto do coeficiente do campo molecular correspondente a interação de troca magnética entre os sítios A e B. α e β são os coeficientes de campo molecular para as interações intra subredes A-A e B-B normalizadas por γ . As magnetizações das subredes compostas pelos sítios A e B seguem a função de Brillouin dada por:

$$M_A = \lambda N g \mu_B S_A B_{SA} \frac{(g \mu_B S_A (H + H_A))}{K_B T} \quad (2.3)$$

$$M_B = \delta N g \mu_B S_B B_{SB} \frac{(g \mu_B S_B (H + H_B))}{K_B T} \quad (2.5)$$

Onde T é a temperatura, H é o campo magnético externo, N é o número total de íons magnéticos por unidade de volume e S_A e S_B são os momentos angular de spin dos sítios A e B. λ e δ são a fração molar dos íons magnéticos dos sítios A e B, onde $\lambda + \delta = 1$. As equações 2.1 a 2.4 possuem solução numérica para obter as variações da magnetização com a temperatura e campo externo das sub-redes A e B, bem como a magnetização resultante. Em sua teoria, Néel [3], aponta a possibilidade de ferromagnetismo tipo Q, P, R e N, dependendo dos valores de α , β , λ , δ , S_A e S_B . O mais interessante tipo descrito por ele foi o ferromagnetismo tipo N com temperatura de compensação (T_{comp}) entre as temperaturas de $0 < T < T_N$. Isso acontece quando $\alpha > \beta$, e $0 > \beta > -1$; a magnetização resultante é paralela à magnetização da sub-rede A logo abaixo da T_N , e para $\lambda S_A < \delta S_B$, a magnetização resultante é paralela a magnetização da sub-rede B próximo de $T=0$ com a possibilidade de haver magnetização reversa em temperaturas intermediárias.

Para as ferritas do tipo N, o gráfico da magnetização dependente da temperatura das subredes A e B é mostrado na figura 2.17. É evidente que a magnetização dependente da temperatura das subredes, calculadas pela teoria de campo médio MFT, produz uma magnetização reversas nas ferritas. Por outro lado, a teoria de Néel não prediz como a magnetização deveria de se comportar uma vez que ele vira oposta (negativa) ao campo aplicado. Se o sistema possuir anisotropia magnética finita, então para baixos campos magnéticos, quando a energia Zeeman é mais baixa que a energia de anisotropia, a

reversão da magnetização resultante na direção do campo aplicado será proibida pela anisotropia magnética do sistema, e portanto, uma magnetização negativa pode aparecer.

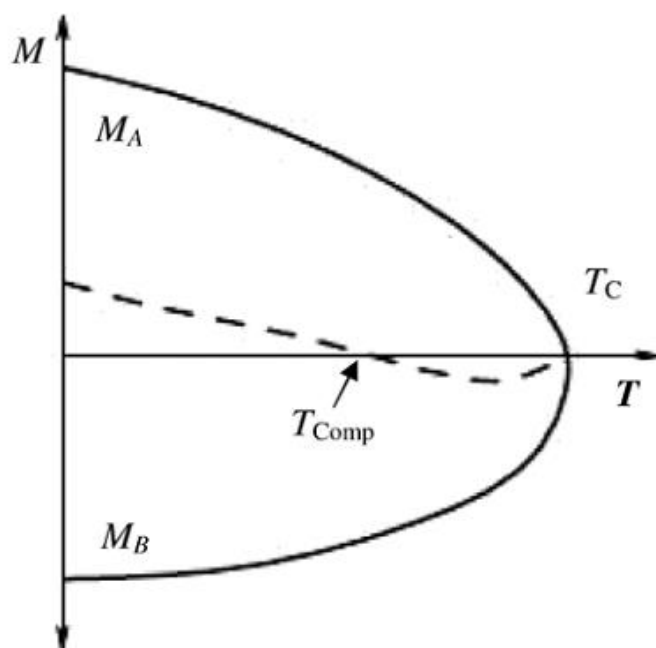


Figura 2.17: Ferromagnetismo tipo *N*, a teoria de L.Néel [19]. A magnetização da rede é mostrada pela linha pontilhada.

O modelo de duas subrede de Neel pode facilmente ser generalizado para explicar a magnetização reversa em *Spinels* com mais de duas sub-redes. Qualquer subrede adicional aumenta um parâmetro mais na equação da magnetização total $M_T = (M_A + M_B)$ com suas próprias características de dependência com a temperatura. Como resultado, a forma da curva de magnetização resultante fica mais complexa com a possibilidade de ter mais de um ponto de compensação, como foi encontrado experimentalmente em alguns compostos [20].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 Difração de raios X

Ondas eletromagnéticas de comprimento de onda no intervalo de 10^{-11}m a 10^{-8}m (Figura 3.1), são chamadas de raio X. Estes por sua vez, são produzidos quando elétrons são acelerados em direção a um alvo metálico. O choque do feixe de elétrons (que saem do catodo com energia de dezenas de KeV) com o anodo (alvo), produz dois tipos de raios X. Um deles constitui o espectro contínuo, e resulta da desaceleração do elétron durante a penetração no anodo. O outro tipo é o raio X característico do material do anodo. Assim, cada espectro de raios X é a superposição de um espectro contínuo e de uma série de linhas espectrais características do anodo.

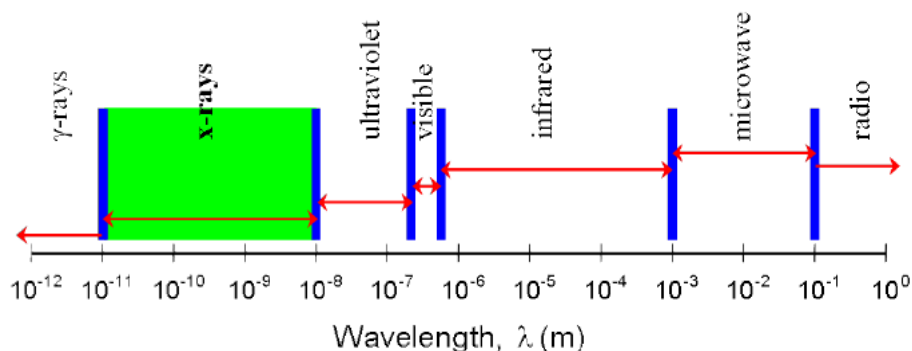


Figura 3.1: Esquema mostra o intervalo de comprimento de onda do raio X [21].

Algumas propriedades dos Raios X são: interação fraca e penetração de grande profundidade. O número de fótons absorvidos é 10 vezes maior que os de fótons elasticamente espalhados. Os fótons são bósons com spin igual a 1. Eles podem ser polarizados e apresentar efeitos magnéticos muito pequenos, entre outras propriedades [21]. A absorção de raios X por um determinado material é dada pela expressão abaixo, onde μ é o coeficiente de absorção, e $1/\mu$ é chamado de profundidade de penetração.

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d} \quad I_t = I_0 \cdot \int_0^d e^{-\mu(x) \cdot x} dx \quad (3.1)$$

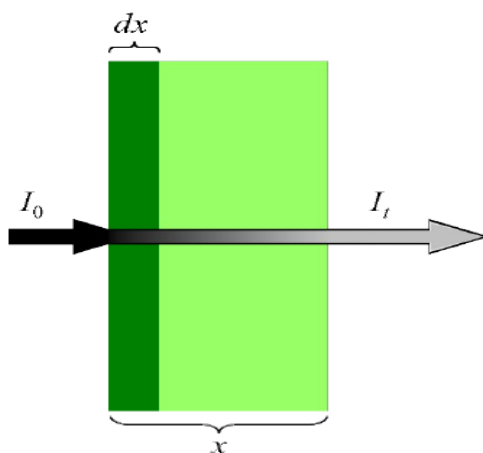


Figura 3.2: Esquema mostra a absorção do raio X pelo material [21].

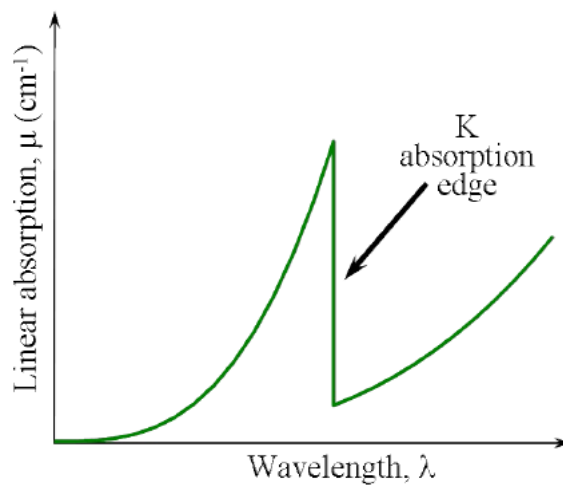


Figura 3.3: Gráfico do coeficiente de absorção μ em função do comprimento de onda λ dos raios X [21].

Diferentes elementos apresentam diferentes coeficientes de absorção. Um comportamento típico de absorção em função do comprimento de onda (Figura 3.3). A Tabela 3.1 mostra o coeficiente de absorção de alguns elementos. Como podemos ver

na tabela, o Ni é um excelente absorvedor de raios X do tipo $K\beta$, mas sua taxa de absorção do $K\alpha$ não é tão grande. Esse é um excelente material pra ser usado na filtragem de raios $K\alpha$, onde o Ni absorve quase todo raio $K\beta$ e deixa passar o raio $K\alpha$ (Figura 3.4) [21].

Tabela 3.1: Tabela com elementos e suas respectivas taxas de absorção.

Anode	Cr		Fe		Cu		Mo	
Element	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
H	0.412	0.405	0.400	0.396	0.391	0.388	0.373	0.370
He	0.498	0.425	0.381	0.335	0.292	0.268	0.202	0.197
...								
C	15.0	11.2	8.99	6.68	4.51	3.33	0.576	0.458
N	24.7	18.6	14.9	11.0	7.44	5.48	0.845	0.645
O	37.8	28.4	22.8	17.0	11.5	8.42	1.22	0.908
...								
Sc	516	403	332	256	180	137	20.8	14.9
Ti	590	444	358	277	200	152	23.4	16.8
V	96.5	479	399	309	219	166	26	18.7
Cr	86.8	67.0	492	385	247	185	29.9	21.5
Mn	97.5	75.3	61.6	37.5	270	207	33.1	23.8
Fe	113	86.9	71.0	54.3	302	232	37.6	27.1
Co	124	96.0	78.5	60.0	321	248	41.0	29.6
Ni	144	112	91.3	69.8	48.8	279	46.9	34.0
Cu	153	118	96.8	74.0	51.8	39.2	49.1	35.7

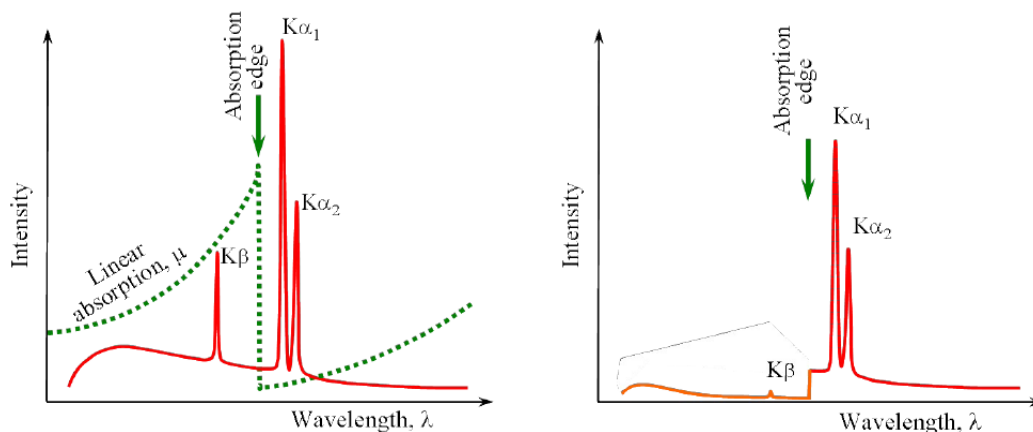


Figura 3.4: Filtro de Ni para a eliminação do Cu $K\beta$ [21].

Distâncias interatômicas típicas em um sólido, são da ordem de um angström (10^{-8} cm). Uma sonda eletromagnética da estrutura de um sólido deve, portanto, ter um

comprimento de onda, no mínimo, tão curto quanto este o que corresponde a uma energia de:

$$\omega\hbar = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8} \text{ cm}} \approx 12,3 \times 10^3 \text{ eV} \quad (3.2)$$

3.1.1 Formulação de Bragg da difração de raios X por um cristal

Em 1913, W. H. e W. L. Bragg descobriram que substâncias cujas formas macroscópicas eram cristalinas, forneciam padrões notavelmente característicos de radiação X refletida. Em metais cristalinos, em determinados comprimentos de onda e direções incidentes nitidamente definidos, foram observados picos de radiação espalhada (picos de Bragg) [22].

Este fenômeno foi explicado considerando um cristal formado por planos paralelos de íons, separado por uma distância d . As condições para a formação de um pico na intensidade de radiação espalhada eram: Que o ângulo de reflexão seja igual ao ângulo de incidência dos raios X, em qualquer um dos planos (Figura 3.5). E que os raios refletidos a partir de sucessivos planos, devem interferir construtivamente.

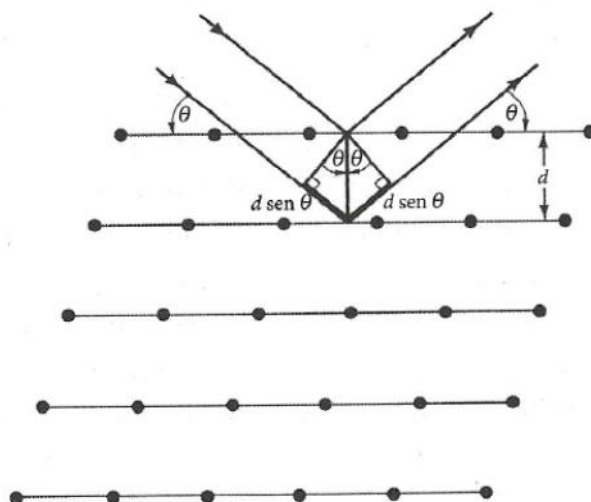


Figura 3.5: Uma reflexão de Bragg de uma família em particular de planos de rede, separados por uma distância d .

A diferença de caminho entre os dois raios é exatamente $2d\sin\theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Com isso, para que haja uma interferência construtiva dos raios x , é necessário que essa diferença de caminho seja um número inteiro de comprimento de onda. Essa condição é conhecida como condição de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

Onde o número inteiro n é conhecido como a ordem de reflexão correspondente. A difração de raios X em cristais pode ser feita por diversas técnicas. Entre elas estão o método de Laue, o método do cristal rotativo e o método do pó. Neste trabalho iremos apresentar apenas o método do cristal rotativo e o método do pó.

3.1.2 O Método do Cristal Rotativo

Este método emprega raios X monocromáticos e permite que o ângulo de incidência varie. A direção do feixe de raios X é fixa, e o cristal é posto para girar em torno de eixo fixo. À medida que o cristal gira, a rede recíproca vai girar com a mesma intensidade em torno do mesmo eixo. Assim sendo, o feixe de raios X vai incidir sobre vários planos diferentes. Todos os picos de Bragg que ocorrem durante a rotação são gravados em um filme [22].

3.1.3 O Método do Pó

Este método é equivalente a um experimento de cristal rotativo, na qual desta vez, a amostra em pó é mantida fixa. Apesar de ser uma amostra em pó, os grãos ainda são enormes na escala atômica e, portanto, capazes de difratar raios X. Como os eixos dos cristais são orientados aleatoriamente, o padrão de difração produzido por este pó é o mesmo que se produziria com a combinação dos padrões de difração para todas as orientações possíveis de um único cristal. O feixe de raios X incidente é posto para girar. Sendo assim, refratado por vários planos diferentes e distribuídos aleatoriamente na amostra em pó. O detector move-se juntamente com o feixe incidente de raios X. Os raios X serão difratados pelos cristalitos que estejam orientados casualmente. Os raios x

difratados formam um ângulo θ com o feixe incidente. Esse ângulo θ deve satisfazer a equação de Bragg. Os raios difratados deixam a amostra ao longo das geratrizes de cones concêntricos com o feixe original. As geratrizes fazem um ângulo de 2θ com a direção do feixe original, onde θ é o ângulo de Bragg (Figura 3.6). Os cones interceptam o filme numa série de anéis concêntricos. Os anéis concêntricos demonstram a intensidade de reflexão dos raios X em um determinado ângulo θ (Figura 3.7). [22]

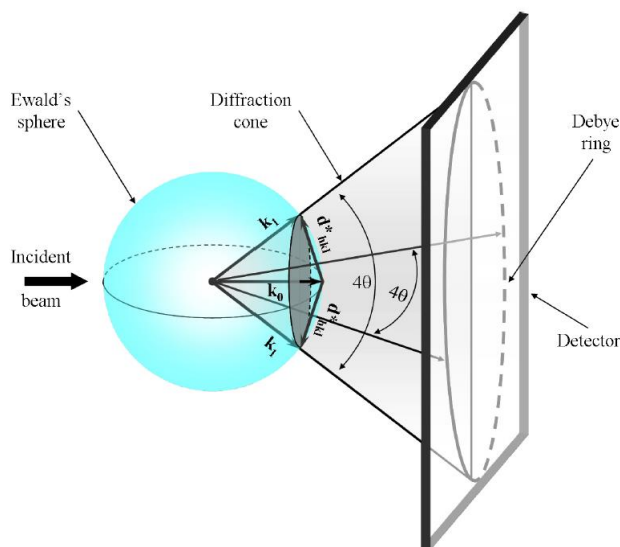


Figura 3.6: Cone de difração [22].

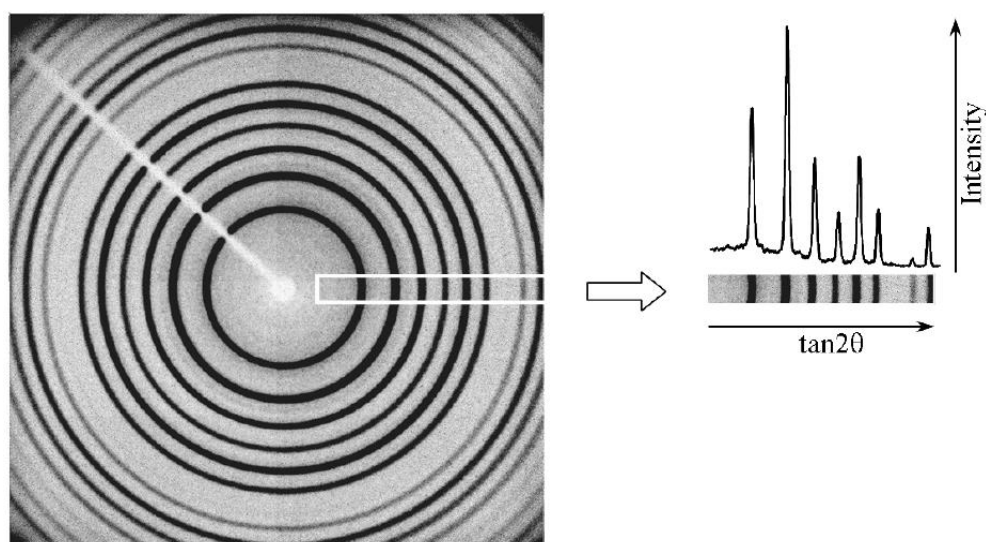


Figura 3.7: Anéis concêntricos gerados pelos cones de difração quando incidem no filme [22].

3.1.4 Geometria Bragg-Bretano

Dados de difração em pó são coletados, quase que exclusivamente, usando instrumentos analíticos muito mais sofisticados. Um difratômetro de raios x em pó fornece dados experimentais totalmente digitalizados, nos fornecendo intensidade em função dos ângulos de Bragg. Pela sua natureza, os dados do difratômetro são processados digitalmente por computador. O difratômetro fornece informações precisas sobre a estrutura dos materiais, especialmente quando combinadas com a análise de Rietveld. Esta última consiste na análise dos picos de Bragg, que são utilizados para extrair informações sobre os detalhes estruturais [22].

Neste trabalho, as medidas de raios x em pó foram feitas utilizando um difratômetro Bruker D8 do IF-UFF. Esse difratômetro utiliza a geometria Bragg-Bretano (Figura 3.8). Nesta geometria, a fonte e o detector se movem ao longo de um círculo (círculo Goniômetro), cujo centro é fixado a amostra. O movimento é sincronizado, de modo que os focos do feixe incidente e difratado estejam sobre um círculo de focalização.

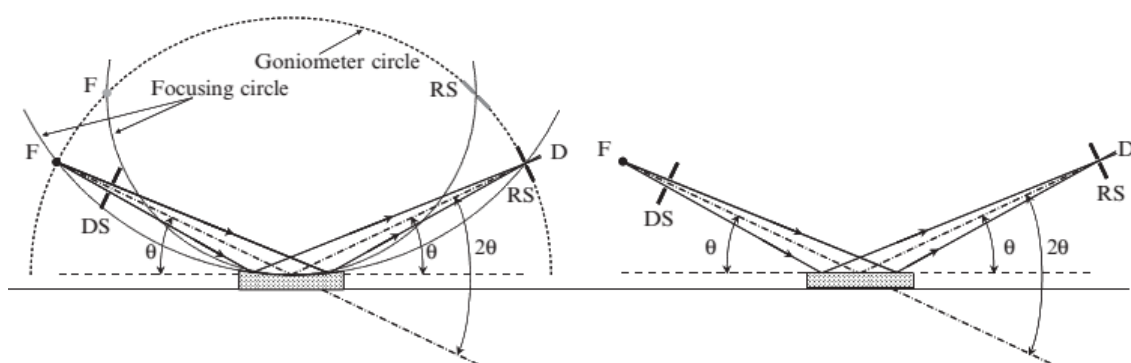


Figura 3.8: Esquemática da geometria de focalização ideal (à esquerda), sua modificação comum conhecida como geometria de Bragg-Bretano, utilizando uma amostra plana (direita). F- foco da fonte de Raios-X, DS- Fenda de divergência, RS- fenda de convergência, D- detector, θ -ângulo de Bragg [22].

3.2 Magnetização

3.2.1 Medidas e definições

A magnetização é definida com o somatório dos momentos de dipolos magnéticos, de todos os átomos que constituem o material. Experimentalmente, a magnetização dc

medida (M) é a componente da magnetização total M_0 , ao longo de H (campo magnético externo aplicado) (Figura 3.9). Os materiais ferromagnéticos, paramagnéticos e ferrimagnéticos, geralmente, mostram magnetização positiva. Os materiais diamagnéticos incluindo os supercondutores, mostram uma magnetização negativa em relação à direção do campo magnético externo aplicado H [1].

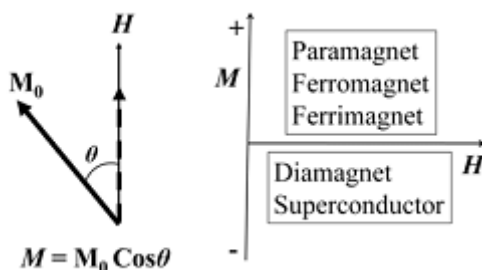


Figura 3.9: A esquerda a componente da medida de magnetização dc , ao longo do campo magnético externo aplicado. A direita sinais de magnetização para vários materiais, sobre aplicação de campo magnético externo [1].

3.2.2 Dependência da temperatura e do campo magnético

A magnetização dependente da temperatura e do campo magnético em um composto paramagnético pode ser descrita pela função de Brillouin, $B_J(x)$, que é dada por:

$$M(H, T) = NgJ\mu_B B_J(x) \quad (3.4)$$

Onde

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cot\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \cot\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (3.5)$$

$$x = \frac{gJ\mu_B H}{K_B T} \quad (3.6)$$

Onde J é o momento angular total, g é o fator de Lange, μ_B é o magnéton de Bohr, K_B é a constante de Boltzmann e N é o número total de íons magnéticos no material por unidade de Volume [1].

A curva de Brillouin para vários valores de J é mostrado (Figura 3.10). Para campos magnéticos altos e à baixas temperaturas, $B_J(x) = 1$ e $M = M_0 (= NgJ\mu_B)$, há saturação da magnetização.

Para os materiais que apresentam ordenamento ferrimagnéticos e ferromagnéticos, a expressão para a magnetização pode ser mais complexa já que o campo total H_T , na teoria do campo médio(mean field theory), sentido pelos átomos magnéticos é dado por:

$$H_T = H + \lambda M \quad (3.7)$$

Onde H é o campo magnético externo aplicado, M é a magnetização e λ é o coeficiente do campo molecular. A dependência da magnetização com a temperatura e o campo aplicado podem ser numericamente calculados através das equações 3.4 a 3.7. Muitos sistemas magnéticos, incluindo as ferritas *spinel* e *garnets* têm sido descritos consistentemente com a teoria do campo médio. A teoria do campo médio simplifica um problema de muitos espines a um problema de um único spin substituindo o acoplamento via interação de troca de um sitio específico por um acoplamento médio específico no sítio. Essas condições podem não ser satisfeitas por um sistema possuindo heterogeneidade estrutural, assimetria ou flutuações nas interações de troca, etc. Para essas situações um desvio da magnetização da magnetização calculada pela teoria de campo médio é possível [1].

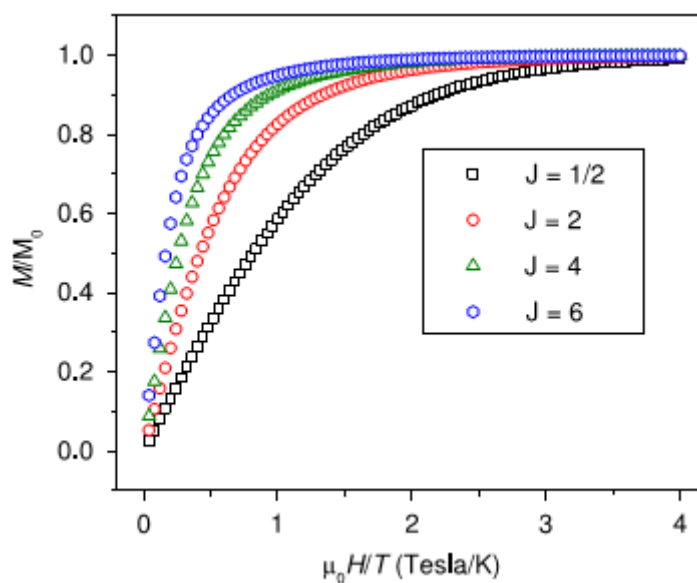


Figura 3.10: Magnetização reduzida vs. $\mu_B H/T$, comportamento de um material paramagnético para diferentes valores de J [1].

3.2.3 Magnetização Reversa

O cruze da magnetização dc de valores positivos para valores negativos para medidas no regime FC (resfriado com campo aplicado) de um material é chamada de magnetização negativa ou magnetização reversa. O estado de uma magnetização negativa (com uma susceptibilidade $\partial M/\partial H$ positiva) é diferente de um estado diamagnético (com uma susceptibilidade negativa) que ocorre com os materiais supercondutores/diamagnéticos. Neste trabalho trataremos com magnetização negativa sem diamagnetismo. No estudo da magnetização dc em função da temperatura, a temperatura na qual a magnetização vai a zero e muda de sinal é chamada de temperatura de compensação T_{comp} .

A magnetização de uma amostra depende do histórico de resfriamento ou do aquecimento (sob um campo magnético externo aplicado). Isso é essencial para entender os protocolos adotados durante as medidas de magnetização. Na nomenclatura padrão, nas medidas zero field-cooled (ZFC), a amostra é resfriada na ausência de campo magnético externo aplicado desde uma temperatura alta, acima da temperatura de ordem magnética (temperatura de Curie T_c ou temperatura de Néel), até a temperatura mais baixa possível, e a partir de ali a magnetização é medida em função da temperatura sob a aplicação de um campo magnético externo no ciclo de aquecimento. Nas medidas field-cooled cooling (FCC), a magnetização é medida enquanto a amostra é resfriada na presença de um campo magnético externo. Por outro lado, nas medidas field-cooled warming (FCW), primeiro a amostra é resfriada até a mais baixa temperatura na presença de um campo magnético externo e so então é medida a magnetização no ciclo de aquecimento mantendo o campo magnético ligado.

Quando uma medida field-cooled (FC) é reportada na literatura, está subentendido que se trata de uma medida (FCW). Com esta nomenclatura definida, o fenômeno de magnetização reversa é maioritariamente observada nas medidas de magnetização dc nos regimes FCC ou FCW. Porém existem poucos exemplos na literatura onde este fenômeno tem sido observado nas medidas de ZFC unicamente ou em ambos regimes FC e ZFC. Há também poucos casos onde a magnetização reversa é visto na magnetização remanente, quer dizer, nas medidas de magnetização sem um campo

externo depois de esfriar a mostra abaixo de T_C/T_N sob a aplicação de um campo externo.

É importante mencionar o papel de outras condições experimentais adotadas durante a medida da magnetização *dc* [24].

Um das condições experimentais mais importantes é assegurar um campo residual zero na bobina (usualmente supercondutoras), especialmente nas medidas ZFC. Um campo negativo pequeno, preso na bobina supercondutora pode imitar uma magnetização negativa nas condições ZFC [24]. Uma maneira de eliminar o campo residual preso na bobina supercondutora é fazer um procedimento de *Degaussing* (aplicar na bobina uma corrente *dc* positiva e negativa sequencialmente, com uma amplitude atenuada linearmente) e subsequentemente fazer um ajuste fino de um pequeno campo de compensação [25]. Em amostras policristalinas é necessário ter certeza de que os grãos não vão se reorientar durante a medida. Em outras palavras, as amostras policristalinas devem estar na forma de uma pastilha de maneira que não possam rotar durante a aplicação de um campo magnético. Em filmes finos e multicamadas, onde é comum ter orientação preferencial, devem ser medidos cuidadosamente para reconhecer se realmente há o fenômeno da magnetização reversa [1].

3.2.4 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV), ou em inglês Vibrating Sample Magnetometer (VSM), foi desenvolvido por Simon Foner em 1955. O MAV tem como princípio de funcionamento a lei de indução de Faraday, a qual estabelece que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor situado próximo. Em um MAV, uma amostra magnetizada por um campo uniforme está oscilando entre duas bobinas captadoras, que se encontram em repouso em relação à amostra (Figura 3.10). Neste processo, onde a amostra se move, sua magnetização altera o fluxo magnético através das bobinas captadoras. O as bobinas então associam a uma voltagem alternada, diretamente proporcional a magnetização. Esse sinal é amplificado e detectada por um sistema eletrônico do equipamento [23].

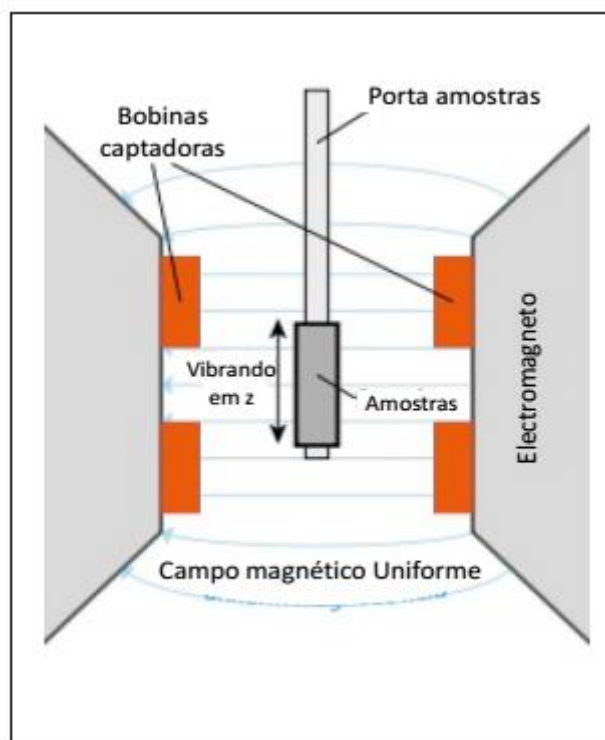


Figura 3.11: Ilustração do Magnetômetro de amostra vibrante [24].

O princípio de funcionamento do magnetômetro de amostra vibrante consiste em alterar o fluxo magnético, que por sua vez irá gerar uma f.e.m. nas bobinas captadoras. A indução da f.e.m. é dada pela equação:

$$V_{Bobina\ captadora} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (3.8)$$

Na equação 3.8, Φ é o fluxo magnético que atravessa a bobina captadora, z é a posição vertical na qual a amostra está localizada, em relação a bobina captadora, e t é o tempo. Para a oscilação sinusoidal da amostra a f.e.m. induzida vai ser dada pela equação:

$$V_{Bobina\ captadora} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (3.9)$$

Onde C é uma constante de acoplamento, m é momento de magnetização dc da amostra, A é a amplitude de oscilação e f a frequência da oscilação.

As medidas do momento magnético envolvem medir os coeficientes da voltagem senoidal que é detectada na bobina captadora. É mostrado o esquema de como a captação do sinal é feita no MAV (Figura 3.12).

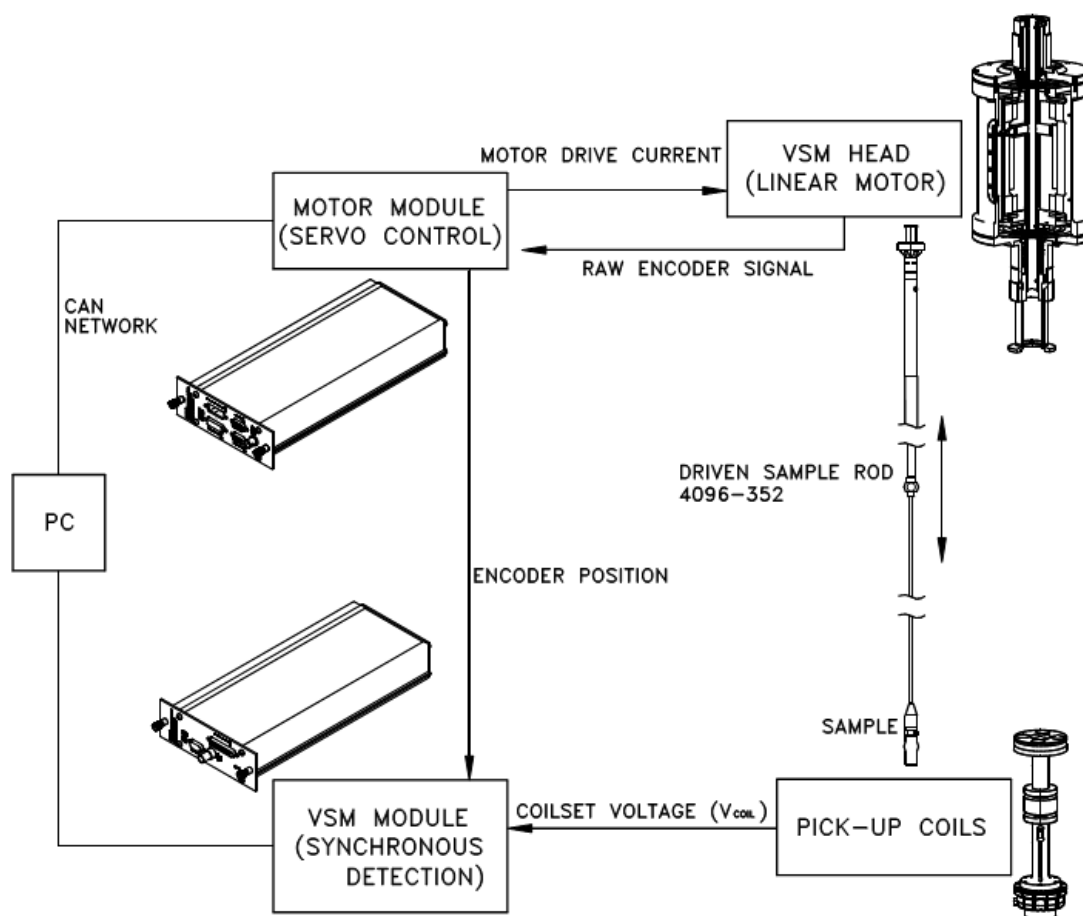


Figura 3.12: Princípio de funcionamento do MAV, PPMS da Quantum Design [25].

A amostra é colocada na extremidade de uma haste, e a mesma se move de forma sinusoidal. O centro dessa oscilação, é posicionado na vertical, no centro do captador gladiômetro. A posição precisa e a amplitude do movimento são controladas pelo módulo do motor, que codifica o sinal e envia ao motor de transporte. A voltagem induzida nas bobinas captadoras, é amplificada e detectada pelo módulo de detecção. O módulo de detecta a posição da haste, codificar o sinal e então envia ao módulo de sincrodeteção (responsável por sincronizar o movimento da haste com o módulo de detecção). O sinal codificado é enviado ao módulo do motor, que interpreta o sinal limpo vindo do motor de transporte. O módulo de detecção, detecta os sinais em fase e a quadratura de fase e da tensão amplificada, que são geradas na bobina captadora. Esse sinal captado é então enviado através da conexão com o computador e então o programa específico realiza a leitura [26]. O equipamento utilizado nas medidas magnéticas deste trabalho foi o *Dynacool* da marca *Quantum Design* que permite realizar medidas na

faixa de temperatura de 1,8K a 400K e campos magnéticos de 9T a -9T. Um segundo equipamento, dos mesmos fabricantes, chamado de *VersaLab* também foi utilizado para realizar medidas magnéticas. Este equipamento trabalha na faixa de temperatura de 50K a 400K e campos magnéticos de 3T a -3T. Ambos equipamentos, *Dynacool* e *Versalab*, possuem resolução de 10^{-6} emu.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é uma poderosa ferramenta experimental para caracterização de amostras e identificação de fases. Tal equipamento, baseia-se na aceleração dos elétrons por uma grande diferença de potencial, o qual aproveita o menor comprimento de onda para obter uma melhor resolução. Um esquema do MEV é mostrado na Figura 3.13. Os elétrons acelerados desde o filamento são focalizados pelas lentes condensadoras. Lentes objetivas reduzem o feixe, para que ao alcançar a amostra seja o mais fino possível. Com as bobinas de deflexão se varre o feixe de elétrons sobre a amostra, ponto a ponto e linha por linha com alta resolução [24].

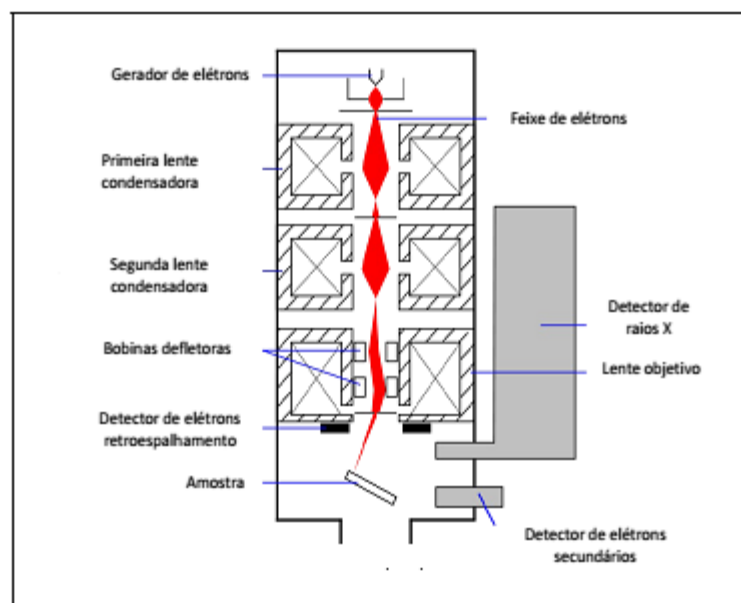


Figura 3.13: Ilustração do funcionamento do MEV [24].

3.4 Espectroscopia Mössbauer

Em 1957, o doutorando Rudolf L. Mössbauer efetuava medidas da vida média no nível de 129 keV do ^{191}Ir . Ao abaixar a temperatura da fonte para reduzira seção de choque de absorção ressonante, constatou que esta aumentava. Este resultado inesperado, por ele corretamente interpretado, ficou conhecido como "absorção ressonante nuclear sem recuo", ou simplesmente "efeito Mössbauer", e valeu-lhe o prêmio Nobel de Física em 1961 [28].

O efeito Mössbauer é o fenômeno de emissão ou absorção de raio γ sem a perda de energia por recuo do núcleo. O efeito Mössbauer pode ser explicado partindo de um núcleo de massa M e velocidade inicial v no estado excitado E_e , antes de emitir um raio γ na direção x quando volta ao estado base. Considerando a conservação de momentum e energia, podemos descrever a energia do raio γ emitido como:

$$E_\gamma = (E_e - E_g) - \frac{1}{2} M v_r^2 + M v_x v_R = E_0 - E_R + E_D \quad (3.10)$$

Onde E_0 é a diferença de energia entre o estado excitado E_e e o estado fundamental E_g , E_R é a energia de recuo do núcleo e E_D depende da velocidade inicial do núcleo e este termo é devido ao efeito Doppler. O núcleo no estado base precisa de uma energia de $E_0 + E_R$ para compensar o recuo causado pela emissão do raio γ . Esse último vem do núcleo no estado excitado. Desta forma, a condição para obter absorção é:

$$\frac{\Gamma_n}{2E_R} > 1 \quad (3.11)$$

Onde Γ_n é a largura característica da energia do estado excitado. Para a absorção dos raios x por átomo esta condição é satisfeita. Agora para os raios γ esta fração é de 1, isto se deve ao fato da energia do raio γ superar a correspondente do raio-X em 3 ordens de grandeza.

No caso em que $v_x \neq 0$, já que devido as flutuações térmicas dos átomos, v_x pode apresentar variações não desprezíveis. As distribuições de energia da emissão e absorção ficam alargadas. Podendo sobrepor estas distribuições e nos dando uma probabilidade não nula de ocorrer a absorção do raio γ . Para que haja uma compensação

do recuo do átomo e observar a absorção ressonante, seria necessário aumentar a temperatura ou deslocar a fonte de radiação.

Rudolf L. Mössbauer observou que esta energia de recuo poderia ser compensada se os núcleos se encontrassem ancorados numa rede cristalina. Sendo assim possível observar sem muita dificuldade a absorção ressonante. No caso particular do ^{57}Fe , esta energia de recuo é da ordem de 10^{-3}eV , enquanto as energias de ligação dos átomos na rede são da ordem de eV. Portanto as energias de ligação dos átomos compensam facilmente a energia de recuo. Uma explicação mais simples para esta condição (átomo ancorado na rede) está em afirmar que o momento de recuo (que existe necessariamente) é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita, resultando assim em uma energia cinética de recuo desprezível. Esta argumentação é bem simplista por considerar o átomo emissor fixado ao cristal, ao contrário, o cristal deve ser imaginado como um conjunto de osciladores harmônicos quantizados, que podem absorver quantidades finitas de energia através da criação de fônons. Tais osciladores oscilam em torno de uma posição de equilíbrio que dependem da formação destes fônons. Desta forma, para obter o efeito Mössbauer, é necessário que a energia de recuo do núcleo seja menor ao primeiro modo de vibração dos fônons na rede, isto é, $E_R < \omega\hbar$. A probabilidade desta condição de ressonância ser atingida é chamado "fator f " e é dado pela expressão [28].

$$f = \exp(-K^2 \overline{x^2}) \quad (3.12)$$

Onde K é o vetor de onda do fóton: $K = E_0/\hbar c$, e $\overline{x^2}$ é o deslocamento quadrático médio do núcleo emissor na direção do fóton emitido. Desta expressão podemos notar algumas propriedades:

(a) Em um fluido $\overline{x^2}$ é ilimitado, portanto $f = 0$

(b) Em um sólido, $\overline{x^2}$ é finito e, portanto $f \neq 0$. No entanto, para que f tenha um valor razoável, o valor de K não pode ser excessivamente grande. Na prática, isto limita a observabilidade do efeito Mössbauer a núclídeos que tenham um primeiro nível excitado a, no máximo, 10^2 keV.

(c) $\overline{\langle x^2 \rangle}$ aumenta com a temperatura, portanto f é função decrescente de T . Esta é a razão pela qual Mössbauer só observou o efeito a baixas temperaturas, na transição de 129 keV do ^{191}Ir .

(d) Mesmo a $T=0\text{ K}$ o fator f é menor que 1, porque $\overline{\langle x^2 \rangle} \neq 0$ no estado fundamental do oscilador harmônico. Esta é, provavelmente, a única manifestação experimental direta do "movimento de ponto zero".

O $\overline{\langle x^2 \rangle}$ deve ser entendido como uma dupla média. média quântica de $\langle x^2 \rangle$ em cada autoestado do oscilador harmônico, e média térmica dos $\langle x^2 \rangle$ sobre os autoestados. Para um oscilador de massa M e frequência ω , temos:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{M\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (3.13)$$

A média térmica se obtém com auxílio da fórmula de Planck:

$$\overline{\langle x^2 \rangle} = \frac{\hbar}{M\omega} \left[\frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (3.14)$$

Em um cristal, a frequência dos osciladores não é única. Existe uma distribuição de frequências dos diferentes modos normais, que pode ser descrita por uma função de distribuição $D(\omega)$. Supondo a normalização $\int D(\omega)d\omega = 1$, podemos escrever:

$$-\ln f = K^2 \overline{\langle x^2 \rangle} = K^2 \frac{\hbar}{M\omega} \int_0^\infty \frac{D(\omega)}{\omega} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right) d\omega \quad (3.15)$$

A densidade de modos $D(\omega)$ pode ser calculada para um dado cristal a partir de modelos específicos para as forças interatômicas. Uma alternativa usada frequentemente é o modelo de Debye:

$$D(\omega) = \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2 \text{ para } \omega \leq \omega_D \quad (3.16)$$

$$= 0 \text{ para } \omega > \omega_D$$

Onde a frequência de corte ω_D é um parâmetro característico de cada material. Podemos escrever ω_D em termos da temperatura de Debye Θ_D , definida por $k\Theta_D = \hbar\omega_D$. Para esta forma particular de $D(\omega)$, a integral se reduz a:

$$K^2 \overline{\langle x^2 \rangle} = 6 \left(\frac{E_R}{k\Theta_D} \right) \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \times \int_0^{\Theta_D/T} \frac{1}{2} + \frac{1}{e^y - 1} y dy \quad (3.17)$$

$$= \frac{6E_R}{k\Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \frac{T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \quad (3.18)$$

onde $y = \hbar\omega/kT$.

Para $T \ll \Theta_D$, temos que:

$$f = \exp \left[-\frac{E_R}{k\Theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right\} \right] \quad (3.19)$$

Para $T \rightarrow 0$, vemos que:

$$f = \exp \left(-\frac{3E_R}{2k\Theta_D} \right) \quad (3.20)$$

No limite de altas temperaturas, $T \geq \frac{1}{2}\Theta_D$, podemos aproximar $e^y - 1 \approx y$ no integrando, e resulta:

$$\ln f \cong -\frac{6E_R}{k\Theta_D^2}T \quad (3.21)$$

3.4.1 Deslocamento Doppler de Segunda ordem

É chamada geometria de transição, a maneira mais usual de se observar o efeito Mössbauer (Figura 3.12) [28]. Colocam-se alinhados, a fonte radioativa, um absorvedor (amostra) e um detector de fótons acoplado à instrumentação eletrônica necessária (amplificador, contador de pulsos, etc.). O absorvedor deve ser suficientemente fino, para que a radiação possa atravessá-lo sem ser excessivamente atenuada. Abaixo, a ilustração de um espectrômetro Mössbauer em geometria de transmissão (Figura 3.14).

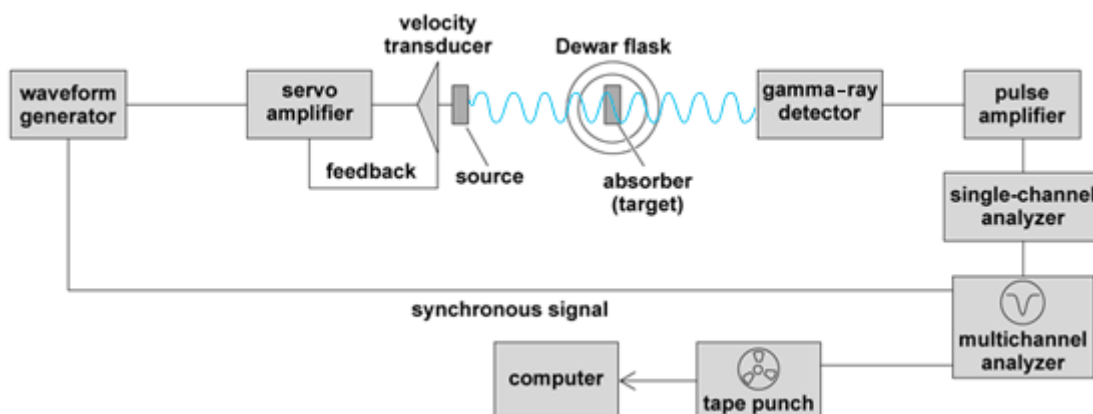


Figura 3.14: Espectrômetro Mössbauer em geometria de transmissão[26].

Para observar uma ressonância de qualquer natureza, é necessário variar a frequência da excitação. Neste caso, é a energia do fóton em torno da frequência de ressonância. Então vemos como varia a taxa de contagem de fótons no detector. Na ressonância Mössbauer, a “banda ressonante” é extremamente estreita, da ordem de 10^{-7} eV. Em comparação com a posição do pico, tipicamente da ordem de 10^4 eV. Com isso, basta variar a energia dos fótons de cerca de uma parte em 10^{11} para sair da ressonância.

Mössbauer sugeriu movimentar a fonte como um todo. Movendo a fonte podemos modular a energia dos fótons através do efeito Doppler. Se um núcleo em repouso emite um fóton de energia $E(0)$, a energia correspondente quando o núcleo tem velocidade v é:

$$E(v) = E(0) \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (3.22)$$

Pode-se ver que as velocidades necessárias são muito pequenas: para cobrir a faixa $\delta E/E \approx 10^{-11}$, bastam velocidades até 3 mm/s.

Um espectro Mössbauer, consiste num gráfico $N(v)$ da taxa de contagem no detector em função da velocidade da fonte. Longe de ressonância, N é constante, enquanto na velocidade correspondente à ressonância (em princípio, $v=0$), há uma diminuição em N porque os fótons que foram absorvidos pelos núcleos deixam de aparecer no contador.

Experimentalmente, observa-se que a ressonância Mössbauer, nunca (ou só fortuitamente) ocorre em $v=0$. Uma das causas deste efeito são as interações hiperfinas.

3.4.2 Interações Hiperfinas

São chamadas de Interações Hiperfinas (HI), as interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons que estão ao seu redor. Historicamente, tais interações foram primeiramente observadas em espectroscopia atômica, causando deslocamento (efeito isotópico) e desdobramento (estrutura hiperfina) de níveis atômicos [29]. De maneira análoga, podemos considerar as perturbações causadas pelos elétrons sobre os níveis nucleares. Estas perturbações são as que justamente interessam à espectroscopia Mössbauer. Pode-se dizer então, que o núcleo Mössbauer será uma sonda para fornecer informações sobre a sua vizinhança da rede cristalina. Tais núcleos são chamados de sonda Mössbauer e neste trabalho usaremos a sonda ^{57}Fe .

Algo importante de se notar, é que tais deslocamentos e desdobramentos hiperfinos são da ordem de 10^{-8} - 10^{-7} eV. Esses desdobramentos são extremamente fracos em comparação com as energias dos níveis nucleares não-perturbados.

As interações relevantes são de três tipos.

Interação monopolar elétrica, que dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer chamado de desvio isomérico.

Interação dipolar magnética, que provoca um deslocamento hiperfino do espectro em certo número de linhas, dependendo do spin nuclear.

Interação quadrupolar elétrica, que também provoca um desdobramento, porém num número menor de linhas espectrais.

3.4.2.1 Desvio Isomérico

Os níveis de energia do núcleo são determinados, obviamente, pelos seus mecanismos internos. Esses mecanismos incluem também a energia eletrostática de interação com os elétrons que o envolvem [27].

$$E_{e-n} = \int V_n(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}) d^3r \quad (3.23)$$

Onde V_n é o potencial eletrostático criado pelo núcleo, e $\rho_e = -e|\psi(\vec{r})|^2$ é a densidade de carga eletrônica. Supondo o núcleo como uma carga pontual.

$$V_n^{ponto}(r) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze}{r} \quad (3.24)$$

Uma aproximação melhor, consiste em tratar o núcleo como uma esfera uniformemente carregada de raio R.

$$V_n^{esfera}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} \right) \quad (r \leq R) \quad (3.25)$$

$$= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (r \leq R) \quad (3.26)$$

Estamos interessados na correção devida ao raio finito do núcleo, logo:

$$\Delta E = -e \int [V_n^{esfera}(r) - V_n^{ponto}(r)] |\psi(\vec{r})|^2 d^3r \quad (3.27)$$

$$= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int_{r < R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) |\psi(\vec{r})|^2 d^3r \quad (3.28)$$

Como $\psi(r)$ varia pouco na região do núcleo ($R \sim 10^{-15} \text{ m} \ll$ raio de Bohr), podemos retirá-la da integral com o valor $\psi(0)$ (notando que somente elétrons s contribuem). Fazendo a integração, obtemos:

$$\Delta E = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad (3.29)$$

O termo anterior é o responsável pelo "isotope shift" em espectroscopia atômica. Que são pequenos deslocamentos das raias espectrais de um dado elemento, correspondendo a diferentes isótopos cujos raios nucleares diferem ligeiramente entre si. No efeito Mössbauer, estamos considerando um único isótopo, mas a radiação gama envolve dois estados nucleares para os quais R^2 tem valores diferentes. Chamando de R_g e R_e o raio nuclear no estado fundamental e no estado excitado, respectivamente, temos:

$$\Delta E_0 \equiv E_e - E_g = E_{00} + \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) |\psi(0)|^2 \quad (3.30)$$

Onde E_{00} é a diferença de energia de origem puramente nuclear. O termo corretivo da equação acima não pode, é claro, ser medido experimentalmente. No entanto, se as funções de onda do átomo Mössbauer na fonte $[\psi(0)_s]$ e no absorvedor $[\psi(0)_a]$ forem diferentes entre si, então existirá uma diferença real entre $E_0(\text{fonte})$ e o $E_0(\text{absorvedor})$:

$$\delta E = \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) \{ |\psi(0)_a|^2 - |\psi(0)_s|^2 \} \quad (3.31)$$

A ressonância ocorrerá para uma velocidade $\delta v = c(\delta E/E_0)$, que é o desvio isomérico ("isomer shift") (Figura 3.12). Este deslocamento da linha Mössbauer se soma, naturalmente, ao deslocamento Doppler de segunda ordem, mas este último é desprezível se absorvedor e fonte estiverem a temperatura ambiente. Medidas do desvio isomérico permitem obter informações sobre a densidade eletrônica no núcleo em diferentes compostos químicos.

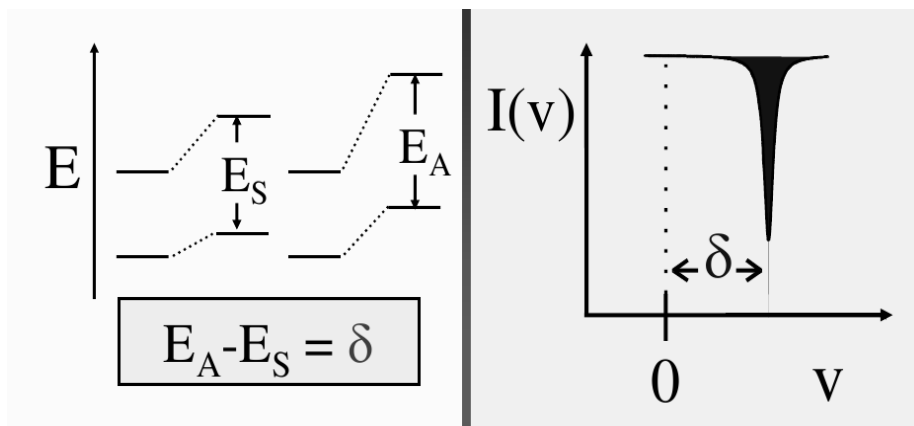


Figura 3.15: Esquema do deslocamento dos níveis de energia e o deslocamento do espectro respectivamente. O δ da figura acima é o desvio isomérico [28].

3.5.2.2 Interação Quadrupolar

A energia eletrostática do sistema núcleo-elétron também pode ser escrita como:

$$E_{e-n} = \int V_e(\vec{r})\rho_n(\vec{r})d^3r \quad (3.32)$$

Onde V_e é o potencial eletrônico e ρ_n é a densidade de carga nuclear [28]. O gradiente de campo elétrico no núcleo é definido como o tensor:

$$V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j \quad (3.33)$$

onde V é o potencial eletrônico. A equação de Laplace requer que $(\nabla^2 V)_0 = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, de forma que somente dois elementos do tensor GCE são independentes. Os eixos principais são escolhidos convencionalmente, de tal forma que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. E os dois parâmetros que descrevem completamente o GCE são definidos da seguinte forma: $eq \equiv V_{zz}$ é chamado de "gradiente de campo elétrico", é chamado "parâmetro de assimetria".

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.34)$$

O parâmetro eq (unidade: V/m^2) pode ter qualquer sinal, e $0 \leq \eta \leq 1$. No caso de simetria axial ($\eta = 0$) os níveis de energia resultantes são dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I - 1)] \quad (3.35)$$

Onde I é o spin nuclear, I_z é a componente z e Q é o momento quadrupolar nuclear. A interação quadrupolar quebra a degenerescência do nível nuclear (Figura 3.13). Em vez de um nível de energia único, teremos agora uma série de dubletes de Kramer identificados pelo número quântico $|I_z|$.

Para $I = \frac{1}{2}$ há somente um único nível, mas para $I = \frac{3}{2}$ há dois autovalores de energia distintos:

$$E_Q(1) = +(e^2qQ/4) \text{ para } I_z = \pm \frac{3}{2} \quad (3.36)$$

$$E_Q(2) = -(e^2qQ/4) \text{ para } I_z = \pm \frac{1}{2} \quad (3.37)$$

para uma transição $I = \frac{3}{2} \rightarrow I = \frac{1}{2}$, acontecerão duas transições com uma separação de energia.

$$\Delta E_Q = (e^2qQ/2) \quad (3.38)$$

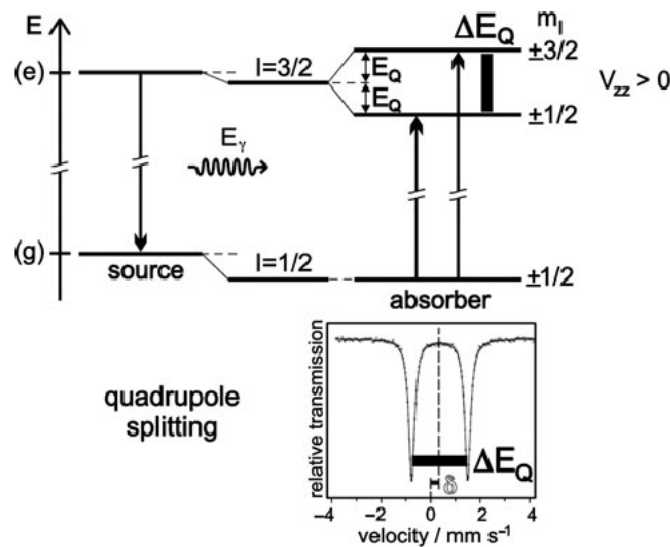


Figura 3.16: Deslocamento hiperfino devido à interação quadrupolar elétrica do nível $I=3/2$, e o espectro Mössbauer correspondente. O espectro se apresenta deslocado por δ . (Desdobramento característico do ^{57}Fe) [29].

Experimentalmente há duas possibilidades de ressonância, para as velocidades.

$$v_1 = \delta - \frac{c}{E_0} \frac{e^2qQ}{4} \quad (3.39)$$

$$v_2 = \delta + \frac{c}{E_0} \frac{e^2 q Q}{4} \quad (3.40)$$

E o espectro resultante é um dubleto (Figura 3.16). O intervalo $\Delta = v_2 - v_1$ é uma medida direta do desdobramento quadrupolar $\frac{e^2 q Q}{2}$ e o centro de simetria do espectro, $\delta = (v_1 + v_2)/2$, é o desvio isomérico.

3.5.2.3 Interação Hiperfina Magnética

A interação magnética aparece quando no sítio do núcleo, cujo momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ é diferente de zero, existe um campo magnético que não flutua durante o tempo de vida média do nível excitado [27]. Quando existem variações muito rápidas, o valor médio do campo magnético é zero, e o espectro Mössbauer não difere daquele que não é perturbado (espectro paramagnético, 1 ou 2 linhas). Para tempos intermédios, se começa a observar uma relaxação no espectro Mössbauer. Em tempos muito longos é atingido uma situação estática, e um espectro magnético de 6 linhas (sexteto) é observado. Esta propriedade permite distinguir materiais que se encontram num estado paramagnético daqueles que estão num estado magnético ordenado. Isso permite observar a temperatura de transição magnética e a variação do campo magnético hiperfino com a temperatura.

Núcleos com spin $I \neq 0$ possuem um momento magnético $\vec{\mu} = g\mu_n \vec{I}$, onde μ_n é o magneton nuclear (igual a 1/1836 vezes o magneton de Bohr, ou $0,505 \times 10^{-26} \text{J/T}$) e g é uma constante análoga ao fator espectroscópico eletrônico, mas que pode ser positiva ou negativa. Na presença de um campo magnético \vec{B} , a energia é:

$$\mathcal{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_n B I_z \quad (3.41)$$

onde a segunda igualdade supõe a escolha do eixo z ao longo do campo magnético. Os autovalores são dados por:

$$E(M) = -g\mu_n B m_I \quad (m_I = I, I - 1, \dots, -I) \quad (3.42)$$

Onde m_I é o número quântico magnético representando a componente I_z . O campo magnético quebra totalmente a degenerescência do nível nuclear, produzindo $(2I + 1)$ subníveis igualmente espaçados. É mostrado os deslocamentos dos níveis nucleares do ^{57}Fe devido a interação hiperfina magnética (Figura 3.17).

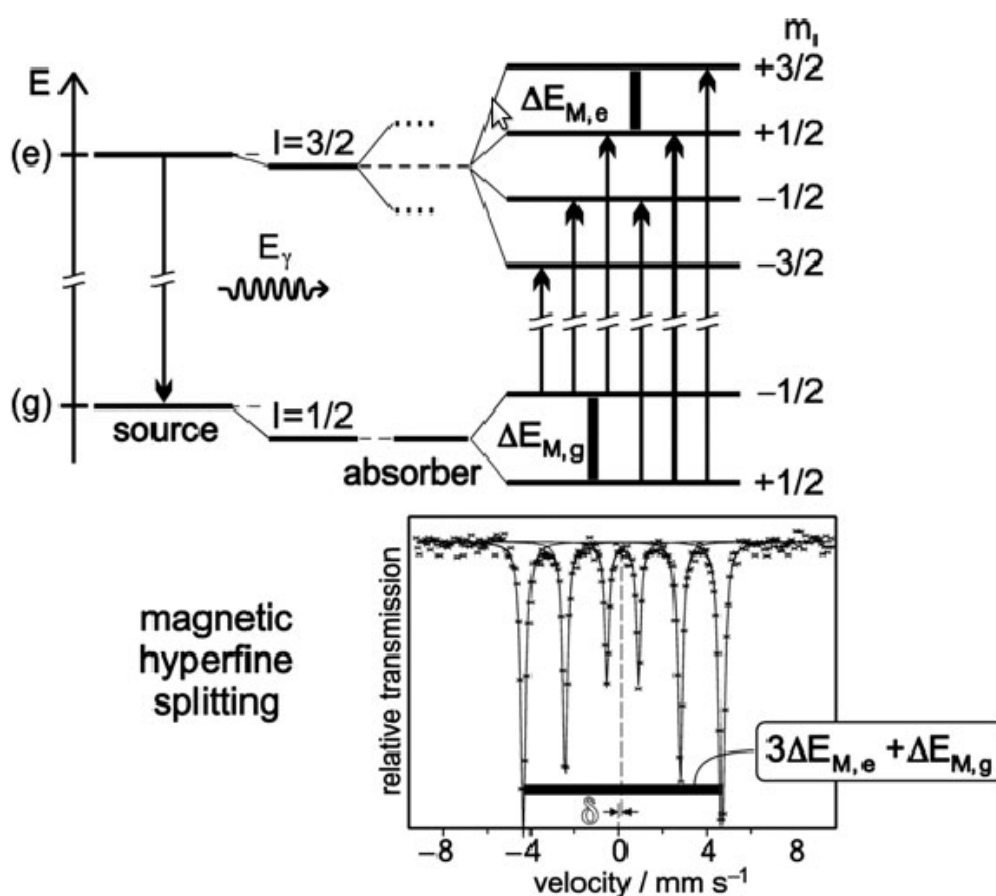


Figura 3.17: Desdobramento dos níveis nucleares no ^{57}Fe devido a interação hiperfina magnética. Todas as linhas estão igualmente separadas [28].

3.4.2.4 Interações Magnéticas e Elétricas Combinadas

Em materiais magnéticos, é comum ocorrerem simultaneamente um campo magnético hiperfino e um gradiente de campo elétrico [28]. Se o eixo principal de simetria do

gradiente de campo elétrico fizer um ângulo θ com o eixo do campo magnético, e $e^2qQ \ll \mu H$; neste caso a interação quadrupolar elétrica pode ser tratada como uma perturbação de primeira ordem da interação magnética. Com isso, obtemos os seguintes autovalores:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (3.43)$$

Com isto a separação entre as linhas 1,2 e 5,6 não é a mesma (Figura 3.18). Além do mais, com a determinação do ângulo θ , podemos ter uma ideia sobre a direção dos momentos magnéticos dos átomos Mössbauer (Fe, Sn, Eu).

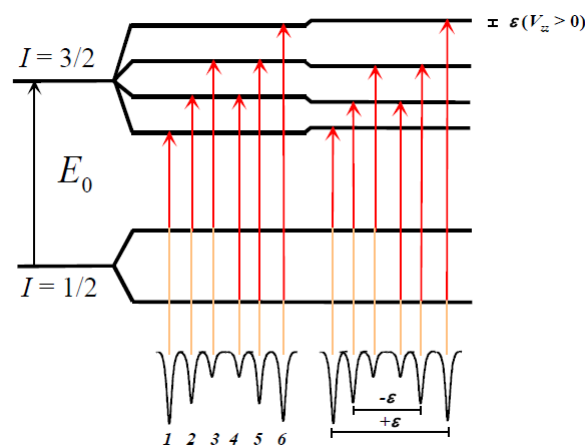


Figura 3.18: Espectros Mössbauer quando a interação magnética (esquerda) e Magnética + Elétrica (direita) [28].

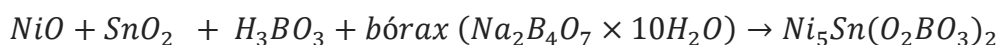
Capítulo 4

Resultados

Ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$

4.1 Síntese

Para estudar as propriedades magnéticas e estruturais da ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$, duas amostras monocristalinas foram preparadas, sendo a primeira uma amostra pura e a segunda uma amostra dopada com 2% de ^{57}Fe (sonda Mössbauer). Esta segunda, foi preparada para fazer um estudo local das propriedades de este composto utilizando a espectroscopia Mössbauer. Os monocristais foram sintetizados utilizando o método do fundente. O processo de síntese ocorreu em somente uma etapa, e consistiu na mistura estequiométrica dos reagentes:



Com a mistura molar de 5:1:2:10. Para a amostra dopada com ^{57}Fe , o balanço estequiométrico foi feito considerando a substituição de 2% de Ni por ^{57}Fe . O reagente utilizado foi o $^{57}Fe_2O_3$. Ambas as amostras foram preparadas seguindo o mesmo roteiro. Os óxidos foram misturados no almofariz até se tornarem uma mistura bem homogênea. A mistura foi levada ao forno no cadinho de platina e aquecida até $1150^\circ C$ por cerca de 8h e então resfriada até a temperatura ambiente. Os cristais resultantes foram lavados com água quente e depois com ácido clorídrico diluído em água. O resultado final foram cristais muito pequenos e finos na forma de agulhas (ver figura 4.1).

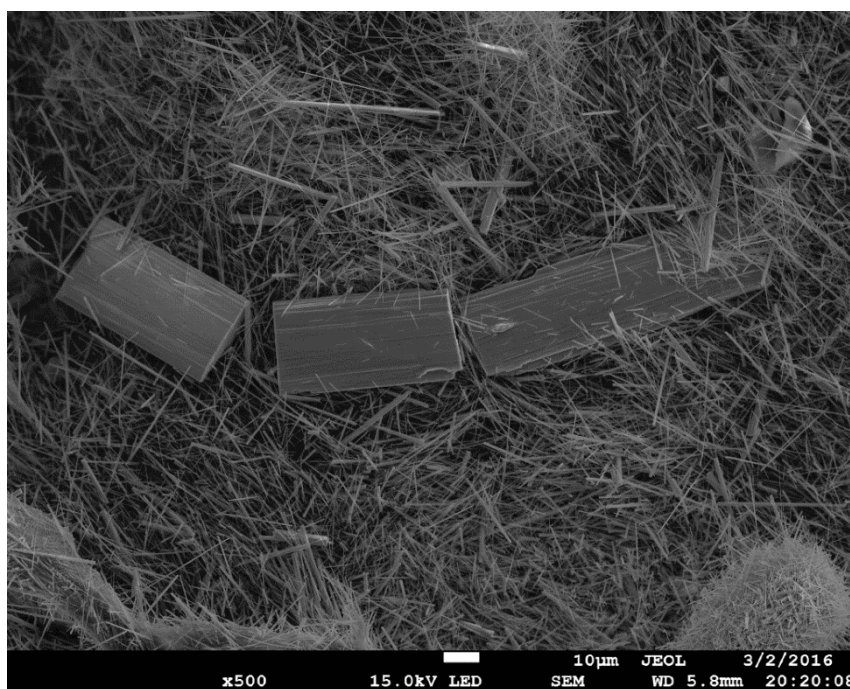


Figura 4.1: Imagem MEV de cristais de $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopado com 2% de ^{57}Fe . É possível observar cristais em forma de agulhas de diferentes tamanhos, desde $\sim 5 \mu\text{m}$ até $\sim 100 \mu\text{m}$.

4.2 Raios X

Foram realizadas medidas de difração de raios X à temperatura ambiente para ambas as amostras, utilizando o difratômetro Bruker D-8 ADVANCE do IF da UFF. O refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X (Figura 4.2, Figura 4.3), confirmou a formação da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ com estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbam* nº 55. Os parâmetros de rede obtidos do refinamento são mostrados na tabela 4.1. Os parâmetros iniciais utilizados na análise foram aqueles da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Zr}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [30], que possui grupo espacial *Pbam*. Este resultado difere do resultado encontrado na literatura onde o grupo espacial *Pnma* Nº 62 é atribuída à ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [9]. A discrepância encontrada na atribuição do grupo espacial para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ neste trabalho e na literatura [9], será discutida no capítulo 5. Os parâmetros de rede encontrados estão em concordância com os da literatura (tabela 4.1) [9], com exceção do parâmetro *b* que na amostra estudada, possui metade do valor da referência. Isto se deve a diferença entre os grupos espaciais atribuído em cada caso (ver tabela 4.1). Podemos notar também que a dopagem com 2% de ^{57}Fe não alterou (dentro do erro experimental) os valores dos parâmetros de rede. Houve uma diferença entre as

intensidades dos picos experimentais e os picos obtidos no refinamento Rietveld devido, provavelmente, a efeitos de textura (orientação preferencial).

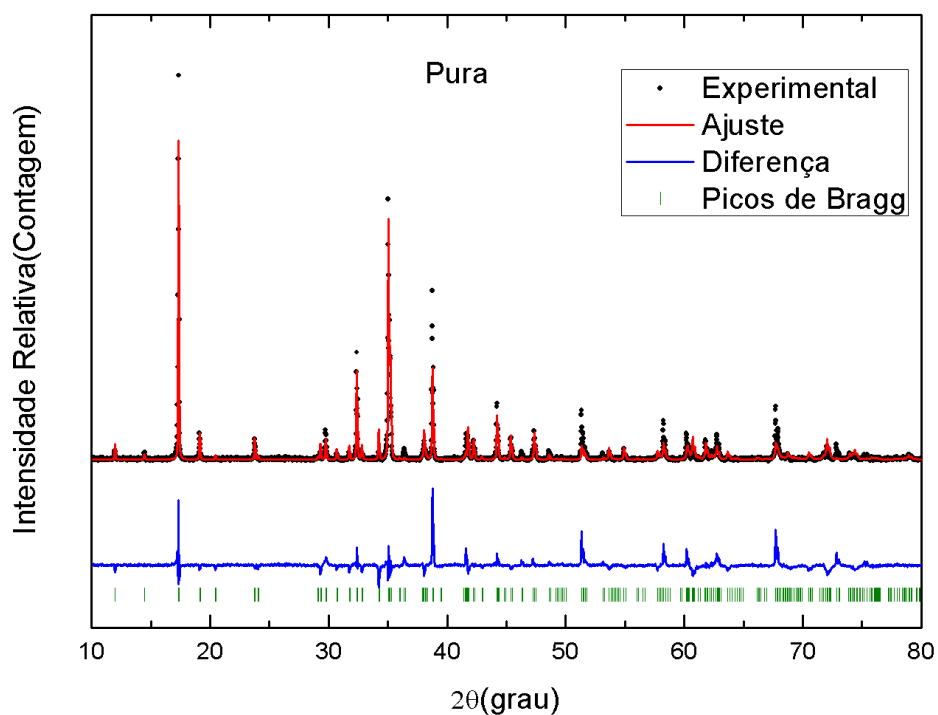


Figura 4.2: Refinamento Rietveld do difratograma de raios X à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. Estrutura ortorrômbica $n^\circ 55$ e grupo espacial $Pbam$.

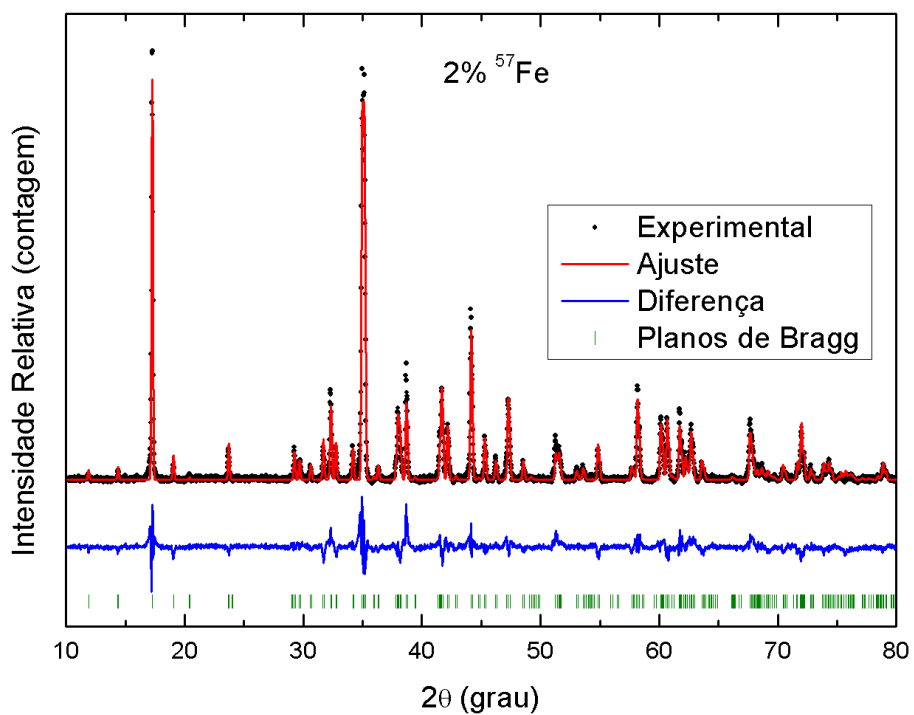


Figura 4.3: Refinamento Rietveld do difratograma de raios X à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe . Estrutura ortorrômbica $n^\circ 55$ e grupo espacial $Pbam$.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede das Ludwigitas $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e dopada com 2% ^{57}Fe , obtidas através da refinamento Rietveld. Na primeira linha são mostrados os dados da literatura [9].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo Espacial
$\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [9]	9,302	6,089	12,280	$Pnma$
$\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	9,293	3,048	12,277	$Pbam$
$\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (2% ^{57}Fe)	9,312	3,048	12,328	$Pbam$

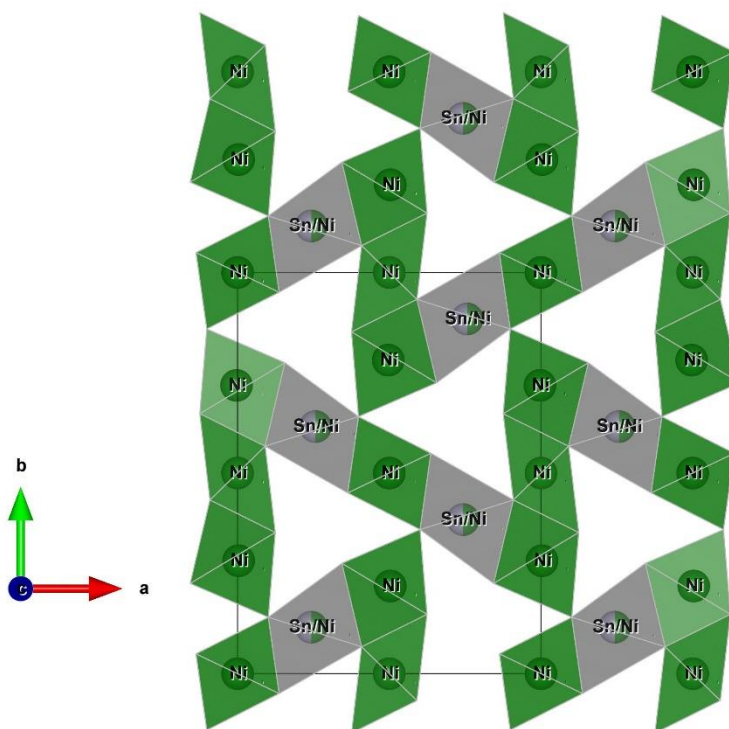


Figura 4.4: Estrutura cristalina da Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ vista do plano a - b . Os íons de Sn estão representados em cores cinzas e os íons de Ni em cores verdes.

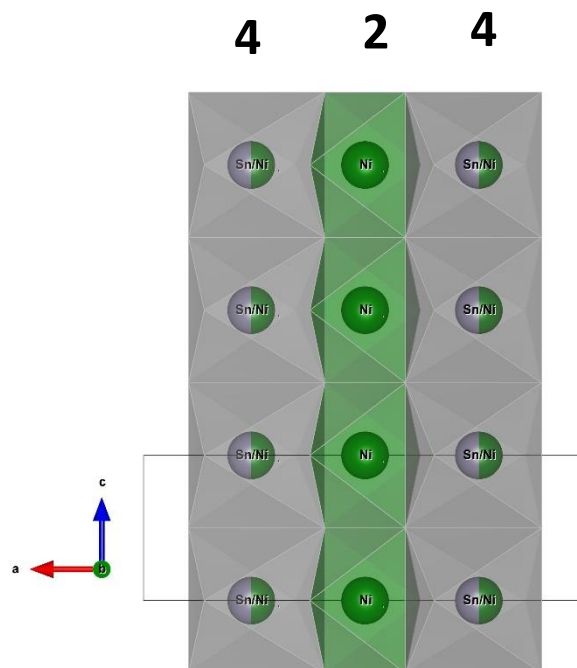


Figura 4.5: Escada 4-2-4 da Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, vista no plano a - c , é mostrado a distribuição dos íons de Sn no sítio 4 da ludwigita.

4.3 MEV e EDS

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS (electron dispersive spectroscopy) dos compostos, foram realizadas nos laboratórios de microscopia do CBPF (Lab-Nano) e do IF-UFF. Todas as medidas foram realizadas em amostra monocristalinas (Figura 4.6 e 4.8).

Para a ludwigita pura as medidas MEV foram realizadas no Lab-Nano. Como mostrado na figura 4.6, três pontos diferentes da amostra foram analisados e, como esperado, em todos eles a presença do Ni e Sn foi confirmada (Figura 4.7). Os picos de C correspondem a fita utilizada para colar as amostras no porta amostras.

As medidas MEV e EDS para a amostra com 2% de Fe foram realizadas no IF-UFF. Nesta amostra também foram analisados três pontos diferentes (Figura 4.8) e a medida de EDS realizada em todos os pontos também confirmou a presença do Ni e Sn, de modo similar ao observado na ludwigita pura. A presença dos íons de Fe é difícil de ser identificada devido à pequena fração dos mesmos na amostra (Figura 4.9).

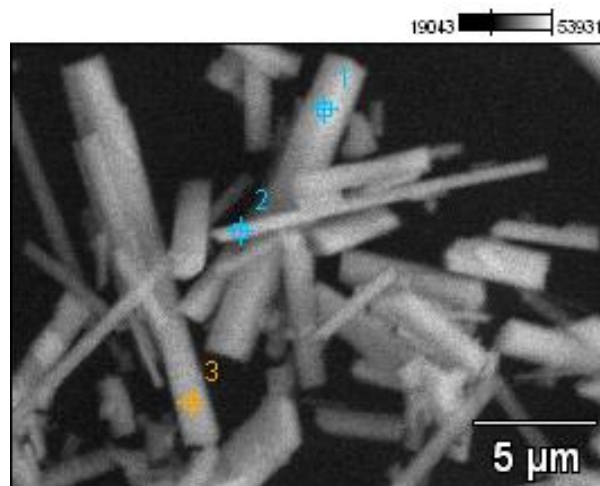


Figura 4.6: Imagens de MEV da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ realizado no Labnano CBPF.

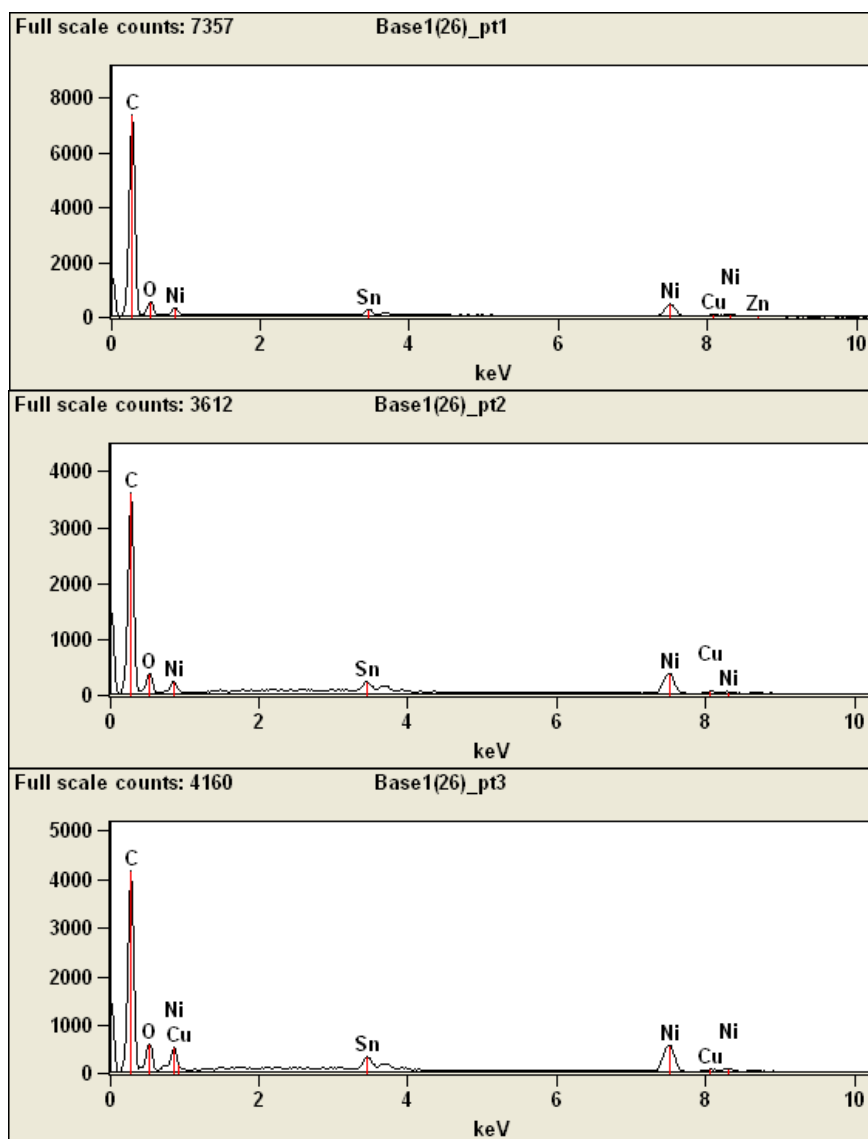


Figura 4.7: Espectros de EDS correspondentes aos pontos 1, 2 e 3 indicado na Figura 4.6.

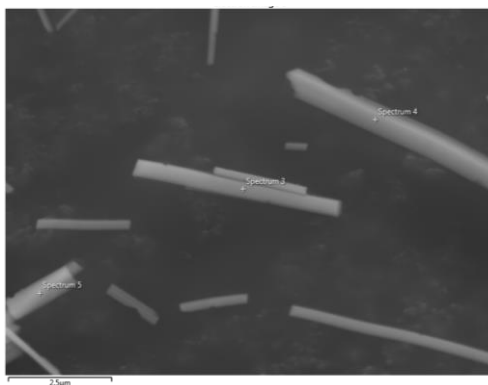


Figura 4.8: Imagens de MEV da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe , medida realizada no IF-UFF.

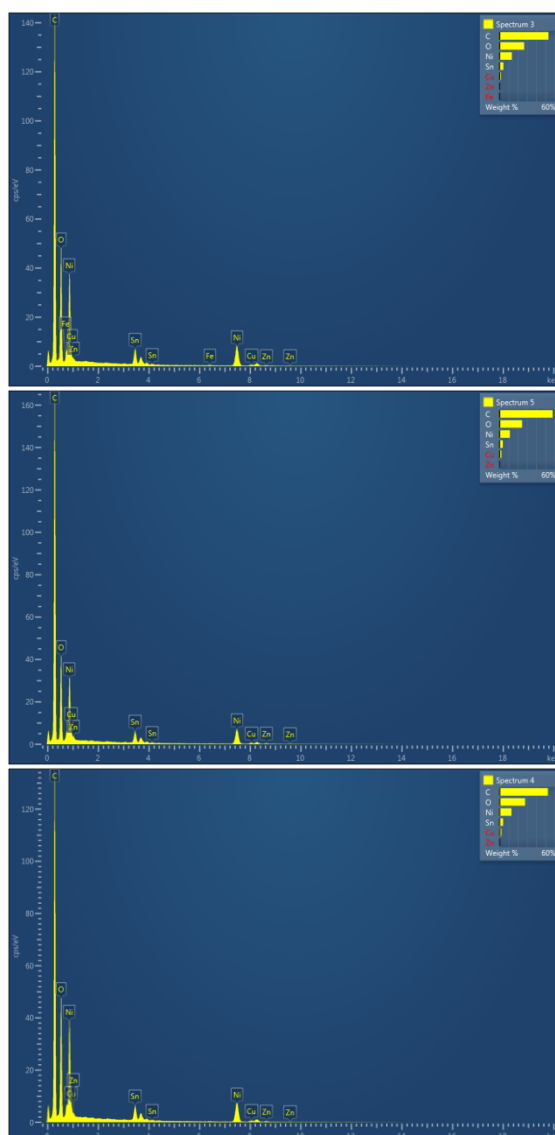


Figura 4.9: Espectros de EDS correspondentes aos pontos 1,2 e 3 indicado na Figura 4.8.

4.4 Caracterização Magnética

As medidas de magnetização foram realizadas no laboratório de baixas temperaturas do CBPF. Os equipamentos usados foram Dynacool e Versalab da Quantum Design. Todas as medidas magnéticas apresentadas aqui foram realizadas em amostras em forma de pó.

As medidas 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, seguido de um aquecimento com campo) com campo aplicado de 100 Oe para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e dopada com 2% de Fe são mostradas nas figuras 4.10, 4.11. Na figura 4.10 podemos observar que a curva de magnetização para a amostra pura se mostra estritamente positiva. Abaixo de $\sim 78\text{K}$ há um aumento brusco da magnetização indicando uma possível transição magnética. Por outro lado, a curva de magnetização correspondente à *amostra dopada com 2% de Fe apresenta um sinal negativo no regime FC* abaixo de $\sim 58\text{K}$ e sinal positivo no regime ZFC (Figura 4.11). A medida de FC e ZFC com 100 Oe na amostra com 2% de Fe foi refeita no equipamento *DynaCool* (Figura 4.11), para confirmar o sinal negativo observado na magnetização no regime FC utilizando o equipamento *Versalab*. Aqui o sinal negativo da magnetização no regime FC foi confirmado, porém nesta medida a magnetização no regime ZFC também deu sinal negativo para temperaturas inferiores a 50K (diferente da temperatura para o qual o sinal FC deu negativo). A magnetização negativa no regime ZFC foi atribuída à presença de um campo remanente negativo, presente na bobina supercondutora do DynaCool. Já o *sinal negativo no regime FC* (observado em ambos os equipamentos), é atribuído à *magnetização reversa* apresentada pela amostra dopada com 2% Fe. No gráfico de H/M em função da temperatura (Figura 4.15) podemos observar que acima de 200K ambas as amostras estão no estado paramagnético.

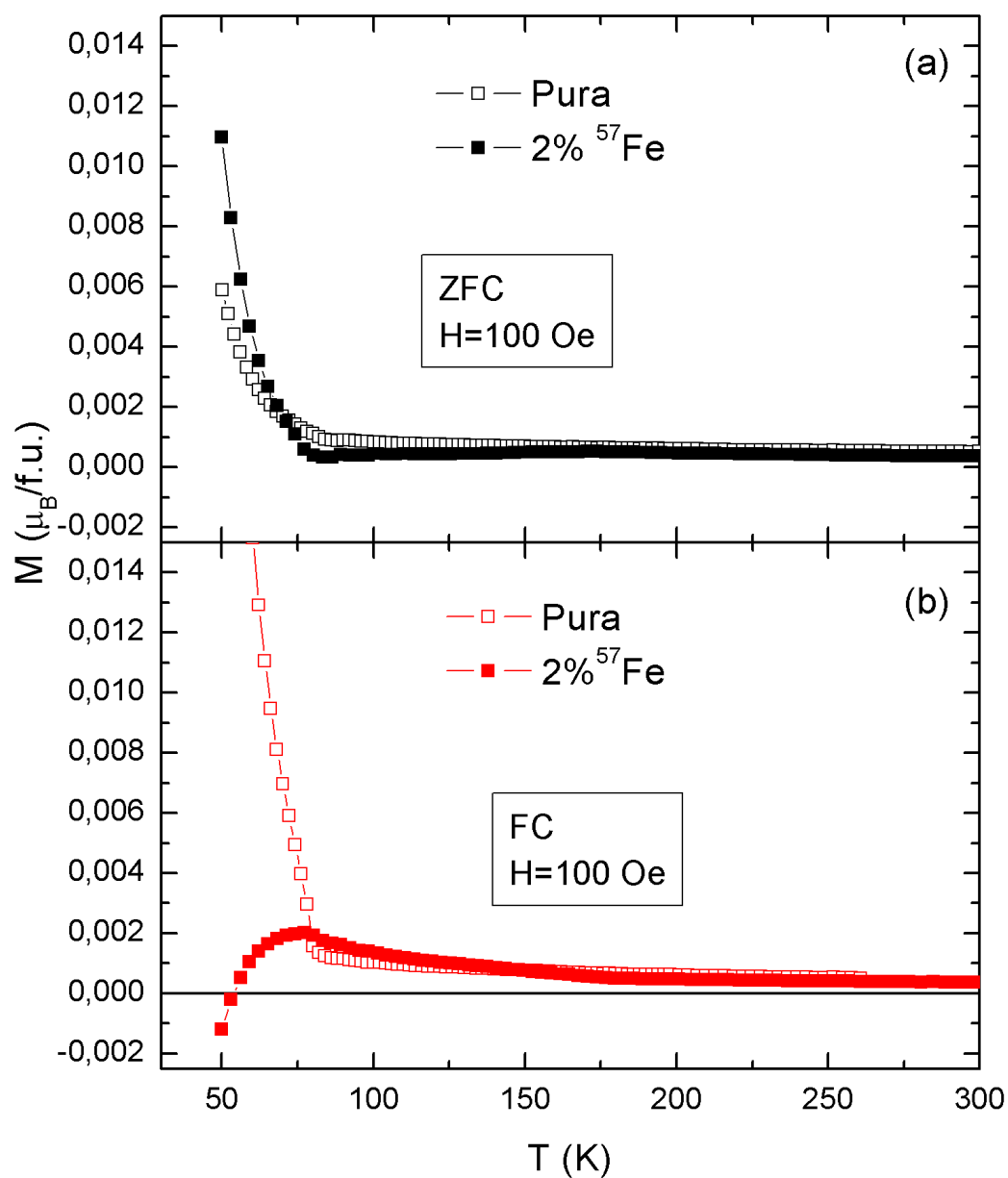


Figura 4.10: Magnetização em função da temperatura, medida realizada com campo aplicado de 100 Oe na Ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ pura e dopada com 2% ^{57}Fe . Na figura (a) é mostrado a medida no regime ZFC e na figura (b) a medidas no regime FC. Ambas as medidas foram realizadas no *Versalab*.

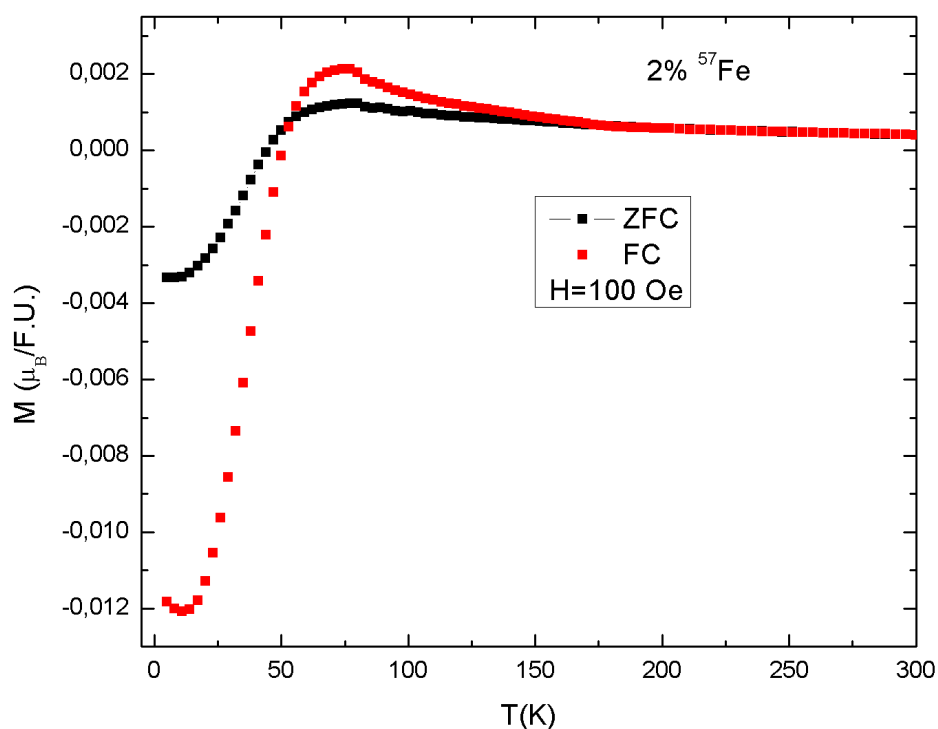


Figura 4.11: Magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC da Ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe , realizada com campo aplicado de 100 Oe. Medida realizada no *DynaCool*

Medidas ZFC e FC com campo aplicado de 500 Oe também foram realizadas (Figuras 4.12, 4.13), e em todos os casos o sinal da magnetização sempre foi positivo. A magnetização negativa no regime FC na amostra dopada com 2% de Fe somente é observada para campos baixos (< 200 Oe) (figura 4.18). Nestas medidas também é observado um incremento abrupto da magnetização em $\sim 78K$ para ambas as amostras, indicando o início de uma transição magnética.

Também foram realizadas medidas de magnetização no regime FC e ZFC com campo aplicado de 1T (Figura 4.14), e aqui também não há evidências de magnetização negativa para nenhuma das amostras.

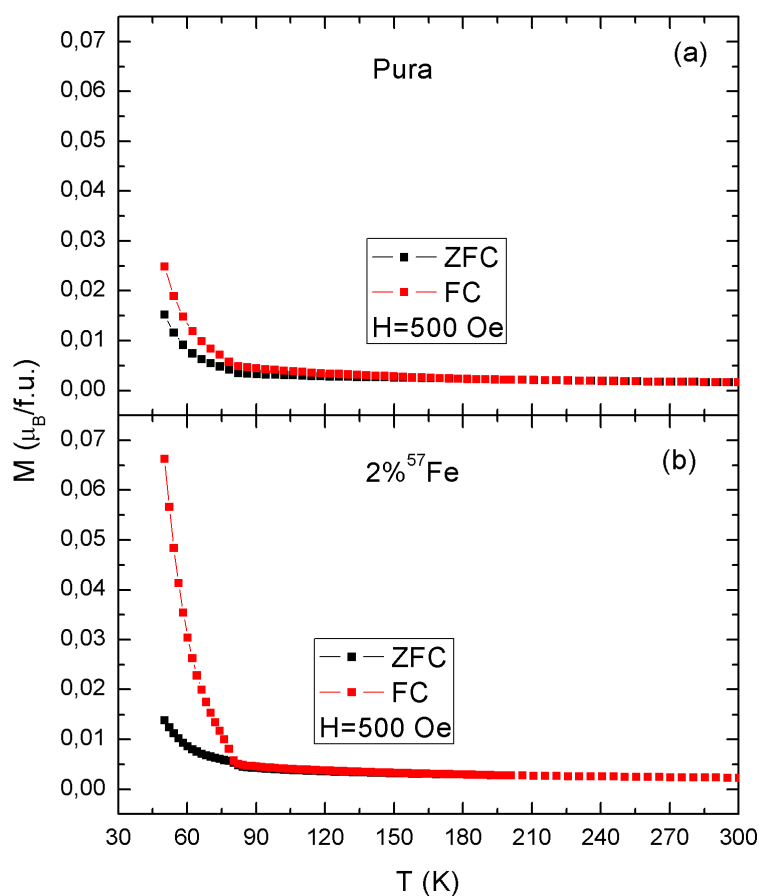


Figura 4.12: Magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC com campo de 500 Oe. Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura (Figura a) e Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe (figura b). Medidas realizadas no *Versalab*.

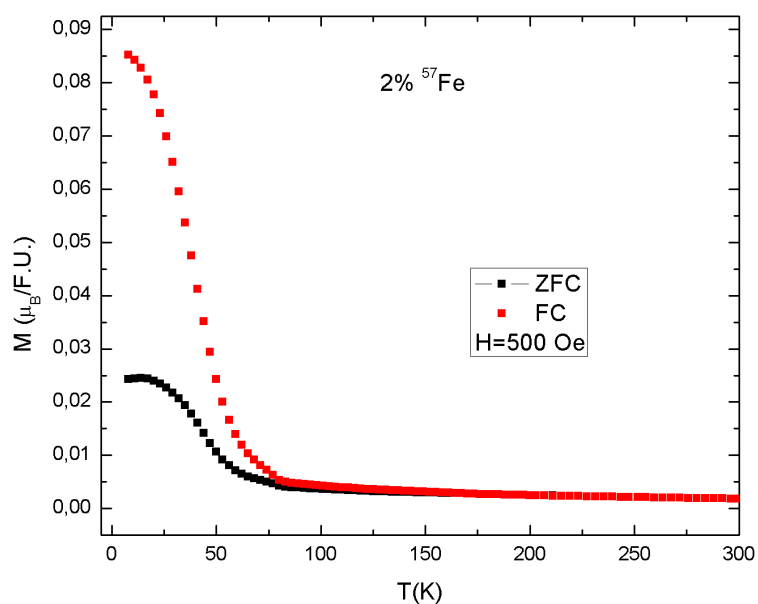


Figura 4.13: Magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC da Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe , com campo aplicado de 500 Oe. Medida realizada no *DynaCool*.

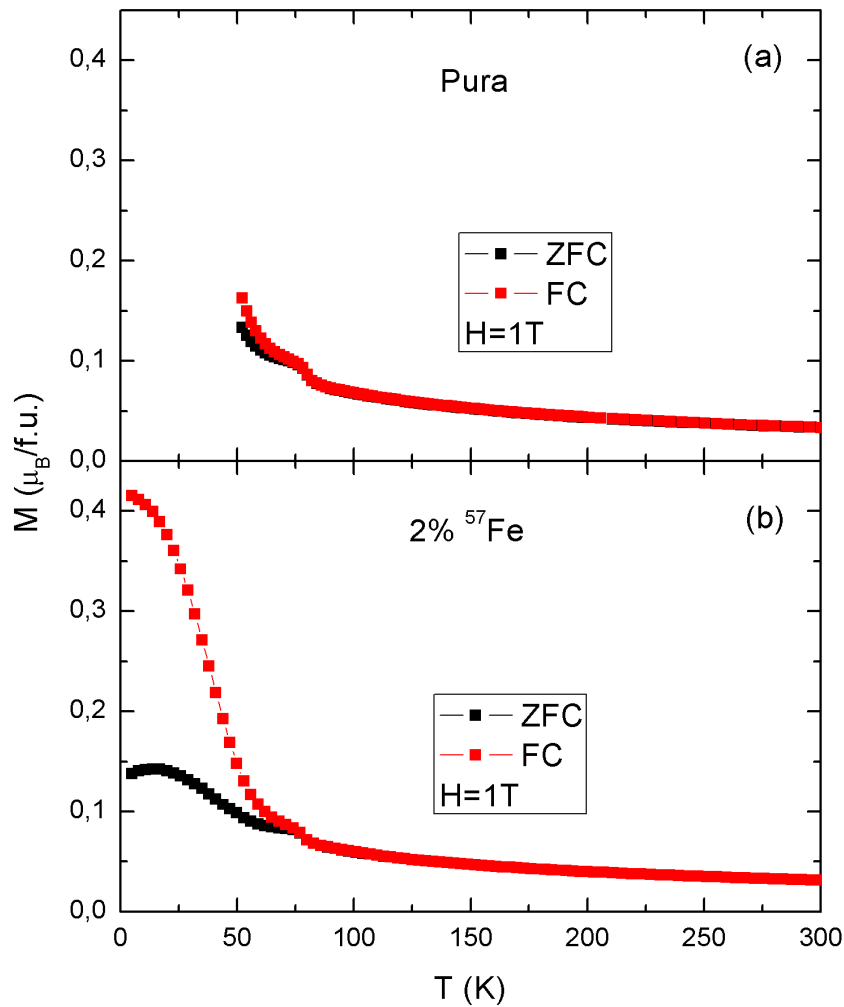


Figura 4.14: Magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC com campo de 1T. Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura, medida realizada no VERSALAB (figura a). Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe , medida realizada no DYNACOOI (figura b).

Para analisar as curvas de magnetização, escolhemos as medidas no regime FC com campo aplicado de 1 T (Figura 4.14). Na figura 4.15 são mostradas as curvas do inverso da susceptibilidade dc ($\chi_{dc} = M/H$) em função da temperatura. Como é já conhecido, a curva de Curie-Weiss na região paramagnética é linear e obedece a seguinte expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (4.1)$$

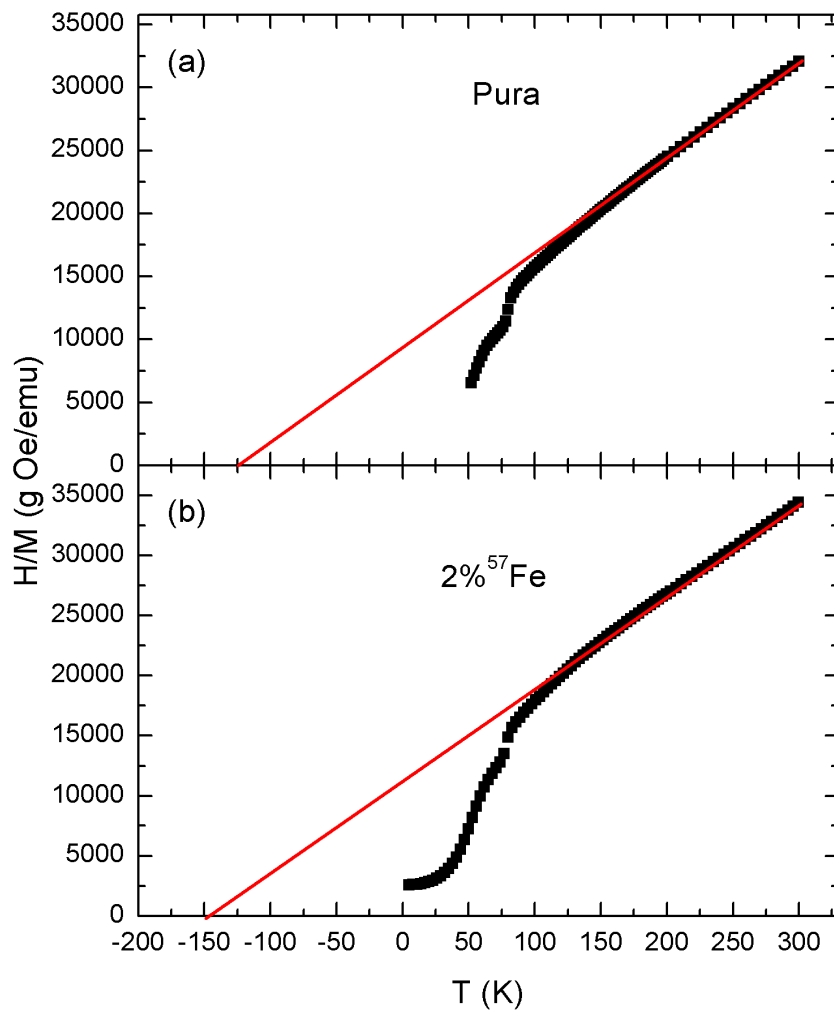


Figura 4.15: Inverso da susceptibilidade $1/\chi_{dc} = M/H (H = 1 T)$ em função da temperatura. Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura (figura a), ludwigita dopada com 2% ^{57}Fe (figura b). Ambas amostras possuem temperatura de Curie-Weiss negativa.

Onde C é a constante de Curie e θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss. As curvas do inverso da susceptibilidade dc em função da temperatura, de ambas as amostras, foram ajustadas com a equação linear:

$$\frac{1}{\chi} = -\frac{\theta_{CW}}{C} + \frac{1}{C}T = a + bT \quad (4.2)$$

Onde os coeficientes linear a e angular b , permitem a determinação dos parâmetros C e θ_{CW} ($C = 1/b$ e $\theta_{CW} = -a/b$).

O ajuste da curva $1/\chi_{dc}$ vs T (Figura 4.15) com a equação linear de Curie-Weiss (equação 4.2), forneceu um valor da constante $C = 13,16 \times 10^{-3} \pm 8,45 \times 10^{-5} \text{emu} \cdot \frac{K}{g}$. *Oe* para a amostra pura e $C = 13,22 \times 10^{-3} \pm 1,46 \times 10^{-4} \text{emu} \cdot \frac{K}{g}$. *Oe* para a dopada com 2% de Fe, respectivamente. A temperatura de Curie-Weiss obtida foi de $\theta_{CW} = -122,01 \pm 0,36 \text{ K}$ e $\theta_{CW} = -154,38 \pm 0,64 \text{ K}$ para as amostras pura e 2% de Fe, respectivamente. A temperatura de Curie-Weiss negativa em ambas as amostras indica a presença de interações antiferromagnéticas, muito comuns nas ludwigitas [6,7,8].

Também, a constante C está relacionada com o momento paramagnético efetivo $m_{eff} = P_{eff}\mu_B$, onde P_{eff} é o número efetivo de magnétons de Bohr, através da equação [30, 31]:

$$C = \frac{N(m_{eff})^2}{3K_B} \quad (4.3)$$

onde $\mu_B = 9,31 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ é o magnéton de Bohr, $K_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzman e N é o número de fórmulas unitárias por grama calculado a partir da equação.

$$N = \frac{N_A}{M} = 1,012 \times 10^{21} \frac{f \cdot u}{g} \quad (4.4)$$

Onde $N_A = 6,0123 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro e $M = 593,6 \text{ g/mol}$ é a massa molecular por fórmula unitária. Com o cálculo da constante C obtida através do ajuste da curva de susceptibilidade *dc* na região paramagnética, e com N dado pela a equação 4.4, obtemos o valor experimental do momento paramagnético efetivo por fórmula unitária para as amostras pura e dopada com 2% (equação 4.5, 4.6) respectivamente.

$$m_{eff}^{f.u.} = 7,33 \pm 0,023\mu_B \quad (4.5)$$

$$m_{eff}^{f.u.} = 7,35 \pm 0,04 \mu_B \quad (4,6)$$

Por sua vez, o momento efetivo m_{eff} está relacionado com o momento angular total $J = L + S$ do átomo de Ni, através da relação:

$$m_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (4.7)$$

Onde g é a constante giromagnética dada por :

$$g = 1 + \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad (4.8)$$

Partindo do princípio que todos os íons de Ni do composto são divalentes, Ni^{2+} , com $S=1$ e considerando o momento angular orbital $L = 0$ ($g = 2$), podemos estimar através da equação 4.7, o momento paramagnético efetivo por fórmula unitária, devido exclusivamente aos momentos de spin.

$$m_{eff\ spin}^{f.u.} = 2 \times \sqrt{5 \times 1(1+1)} \mu_B = 6,32 \mu_B \quad (4.9)$$

Compararmos o valor do momento efetivo de spin ($L=0$) $m_{eff\ spin}^{f.u.} = 6,32 \mu_B$ com o valor obtido experimentalmente $m_{eff}^{f.u.} = 7,33 \mu_B$ podemos notar que o valor do momento angular orbital dos íons de Níquel do nosso composto não está totalmente apagado (quenched).

Considerando que todos os átomos de Ni^{2+} magnéticos possuem $S=1$, é ilustrativo refazer o cálculo do momento paramagnético magnético efetivo experimental por átomo, $m_{eff}^{átomo}$. Sabendo que se tem 5 átomos magnéticos de Ni por fórmula unitária $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ nas 2 ludwigitas estudadas (vamos desconsiderar os átomos de Fe), então temos um número N' de átomos por grama.

$$N' = N \times 5 = 5,06 \times 10^{21} \frac{\text{átomos}}{g} \quad (4.10)$$

Introduzindo o valor de N' e C na equação 4.3 obtemos o momento paramagnético efetivo por átomo de Ni.

$$m_{eff}^{\text{átomo}} = 3,28\mu_B \quad (4.11)$$

Considerando $g = 2$, e igualando as equações 4.7 com a equação 4.11, obtemos o valor $J = 1,21\mu_B$ para ambas as ludwigitas. Comparando o valor de J obtido com o valor do momento angular de spin $S = 1$ vemos que $J > S$ indicando, mais uma vez, que o momento angular orbital L não está totalmente apagado (quenched).

O magnetismo do níquel, um elemento na série 3d, é devido principalmente ao seu momento de spin, possuindo uma contribuição orbital muito pequena ou até nula. S é um bom número quântico para esta série. Um ponto fora da curva pode ser o Ni^{2+} , onde a contribuição orbital aumenta significativamente o momento magnético paramagnético efetivo, m_{eff} . O que leva a um valor maior que o esperado para uma contribuição unicamente de spin, m_{eff} [31].

O valor do momento magnético do Ni^{2+} devido somente ao spin $S = 1$ é $m_{eff}^{\text{átomo spin}} = 2 \times \sqrt{S(S+1)}\mu_B = 2,83\mu_B$ [31]. Por outro lado, o valor observado experimentalmente para íons de Ni nas ludwigitas de $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ estudadas aqui é $m_{eff}^{\text{átomo}} = 3,28\mu_B$, valor muito próximo do encontrado na literatura para o Ni^{2+} [31]. Estes resultados mostram que a contribuição orbital é significativa para o momento magnético dos átomos de Ni na ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ e que o estado de oxidação para o Ni é $2+$, como era de se esperar para um balanço de carga estequiométrico.

Nas figuras 4.16 e 4.17 são mostradas as curvas de histerese magnética em várias temperaturas para as ludwigitas pura e dopada com 2% de ^{57}Fe , respectivamente. Para a amostra pura, as medidas de histerese foram feitas no equipamento *Versalab* onde é possível realizar medidas com campos de até no máximo 3T e na faixa de temperaturas

entre 50K e 400K. A curva de histerese à 50K (Figura 4.16) apresenta campo coercitivo de 0,65 T e uma magnetização remanente de $0,13\mu_B/f.u.$, típica de um estado ferromagnético, ferrimagnético, ferromagnetismo fraco ou até mesmo um estado de vidro spin. As curvas de histerese em 100K, 200K e 300K são fechadas, típicas de um estado paramagnético.

Medidas de histerese em várias temperaturas para a ludwigita dopada com 2% ^{57}Fe foram realizadas no equipamento DynaCool (Figura 4.17). Esse equipamento consegue alcançar campos de até 9T, e temperaturas entre 1,8K a 400K. As curvas de histerese em 5K e 50K apresentam campo coercitivo e magnetização remanente típicas de um estado ferromagnético, ferrimagnético ou de ferromagnetismo fraco. Em 5K o campo coercitivo é 2,4T e em 50K cai para 1T. A magnetização remanente em 5K é $0,3\mu_B/f.u.$ e cai para $0,083\mu_B/f.u.$ a 50K. As curvas de histerese referentes as temperaturas de 100K, 200K e 300K são fechadas, típicas de um estado paramagnético (figura 4.17).

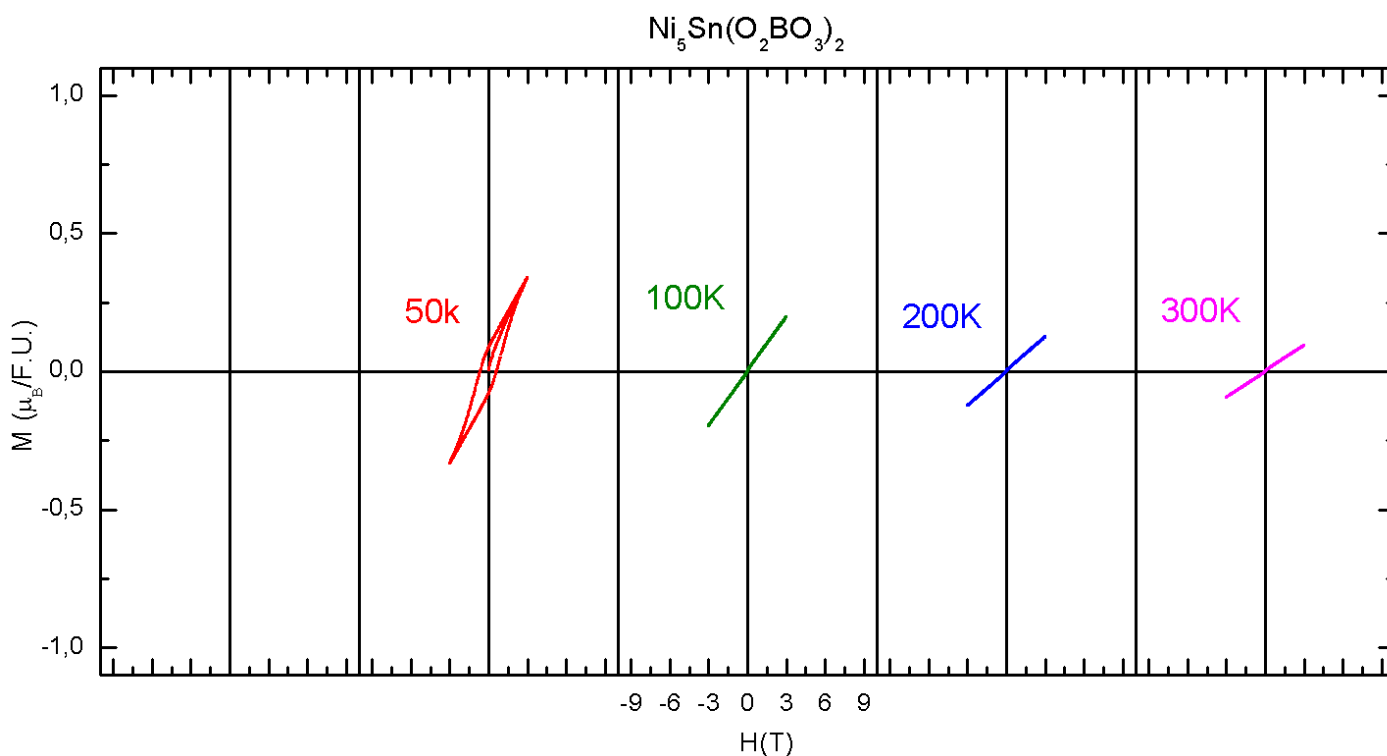


Figura 4.16: Medidas de histerese realizadas na Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ nas temperaturas de 50K, 100K, 200K e 300K. Acima de 100K a linearidade da curva de histerese indica um estado paramagnético. Em 50K (abaixo da transição magnética) a histerese exibe uma magnetização remanente e um campo coercitivo, indicando uma estrutura com componente ferromagnética. Medida realizada no *Versalab*.

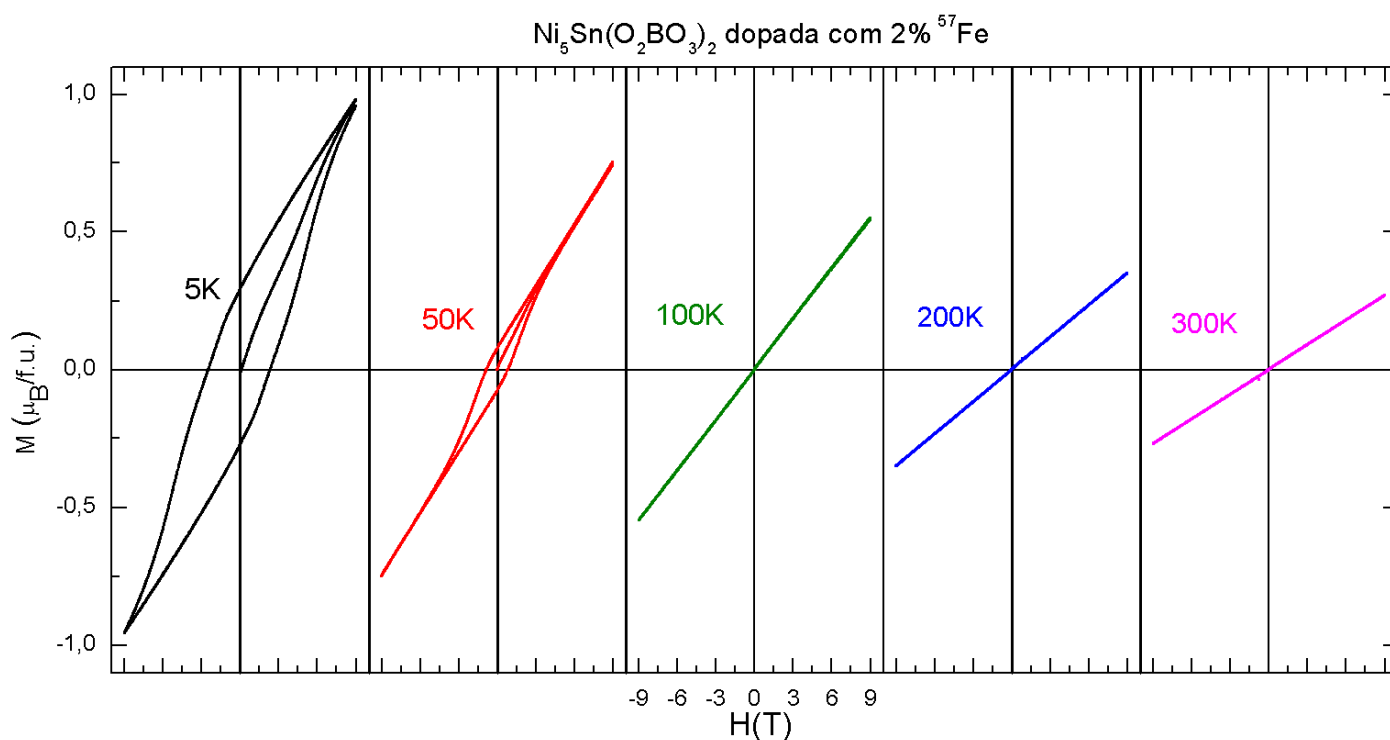


Figura 4.17: Medidas de histerese realizadas na Ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ nas temperaturas de 5K, 50K, 100K, 200K e 300K. Acima de 100K a linearidade da curva de histerese indica um estado paramagnético. Em 5K (abaixo da transição magnética), a curva de histerese exibe uma magnetização remanente e um campo coercitivo, indicando uma estrutura com componente ferromagnética. Medida realizada no *Dynacool*.

Aproveitando a magnetização reversa apresentada pela amostra dopada com 2% de Fe, realizamos medidas de magnetização em função do tempo na temperatura de 50K. A amostra foi esfriada até 50 K com campo aplicado de 100 Oe (FC) e permaneceu nesta temperatura durante todas as medidas realizadas. Em 50K medimos a magnetização por um período de tempo 15 minutos e uma magnetização negativa de $-0,0004\mu_B/f.u.$ foi observada (figura 4.18). Após esta medida aumentamos o campo aplicado para 200 Oe e a magnetização trocou de sinal, dando um valor positivo de $+0,0007\mu_B/f.u.$ o qual permaneceu constante durante 15 minutos (figura 4.18). Em seguida o campo aplicado foi reduzido ao valor inicial de 100 Oe e a magnetização voltou a exibir um sinal negativo com valor ligeiramente diferente da primeira medida alcançando um valor de $-0,0003\mu_B$ e permanecendo constante durante 15 minutos. De ali para frente os campos aplicados foram alternados entre 100 Oe e 200 Oe a uma razão de 20 Oe/s e a magnetização faz a inversão (*flip*) para cada mudança de campo (figura 4.18). Com exceção do primeiro *flip* onde a magnitude da magnetização diminui ligeiramente, este

experimento mostra uma variação bipolar *reversível* da magnetização o qual tem sido observado sem um decaimento perceptível na sua magnitude.

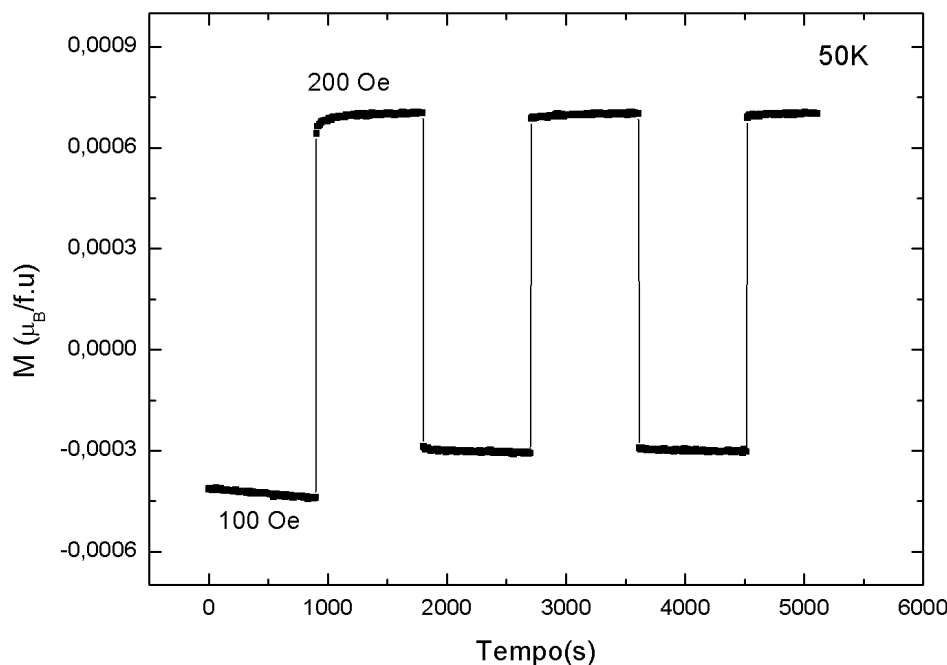


Figura 4.18: Chaveamento da magnetização em 50K para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe . A amostra é resfriada até 50K com campo aplicado de 100 Oe. À temperatura constante de 50K, o campo aplicado varia na sequência 100 Oe, 200 Oe, 100 Oe com tempos constantes de 15 min.

Com o objetivo de determinar a influência da reversibilidade da magnetização com o tempo de medida, um segundo experimento foi feito logo em seguida. A diferença do primeiro experimento onde o tempo de medida foi o mesmo para todos (15 min.), desta vez o tempo de medida foi incrementado a cada passo, começando com 3 min e depois aumentando para 5 min, 7 min e assim sucessivamente (figura 4.19). A magnetização ficou alternando entre valores $-0,0003\mu_B$ para campos de 100 Oe e $+0,0007\mu_B$ para campos de 200 Oe. Aqui também constatamos uma variação bipolar *reversível* da magnetização, o qual tem sido observado sem um decaimento perceptível na sua magnitude independente do tempo de medida (Figura 4.19).

Assim, a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe apresenta 2 estados de magnetização, um negativo $-0,0003\mu_B$ e um positivo $+0,0007\mu_B$. Em 50K o estado de magnetização negativo pode ser associado à baixos campos externos aplicados, menores que ~ 150 Oe, e a magnetização positiva está associada a campos maiores que

150 Oe. Esses estados de magnetização são reversíveis e podem funcionar como uma espécie de memória magnética dependendo do campo aplicado [1].

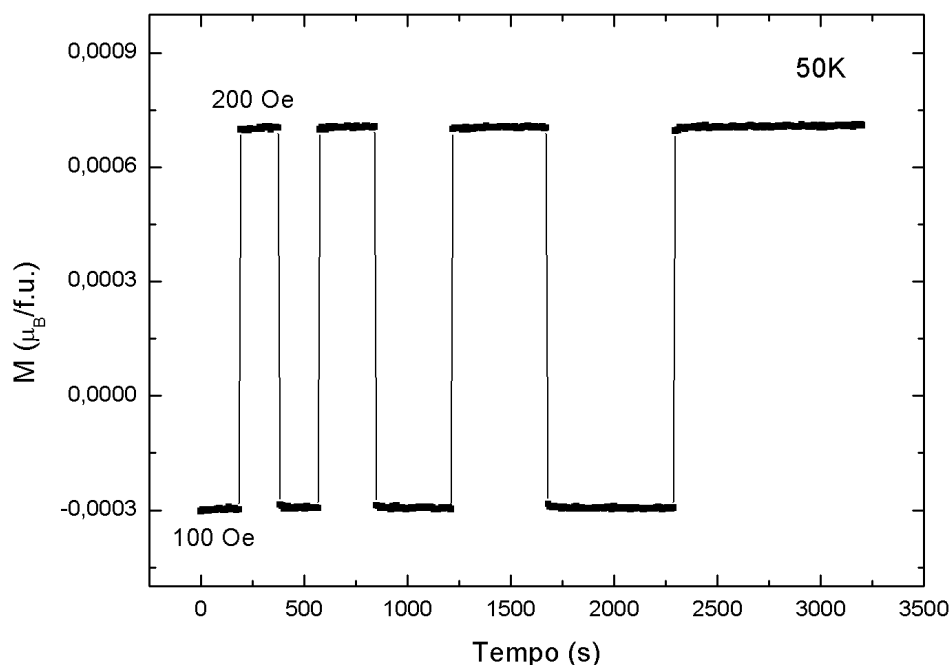


Figura 4.19: Chaveamento da magnetização em 50K para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe . A amostra é resfriada até 50K com campo aplicado de 100 Oe. À temperatura constante de 50K, o campo aplicado varia na sequência 100 Oe, 200 Oe, 100 Oe com tempos de 3, 5, 7, 9 e 15 mim.

4.5 Espectroscopia Mössbauer

Antes de mostrar os resultados da espectroscopia Mössbauer, faremos um cálculo simples do gradiente de campo elétrico (GCE) para cada sítio do Ni (Fe) na estrutura da ludwigita. O GCE está relacionado diretamente com o parâmetro hiperfino Mössbauer desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q o qual é medido diretamente do experimento. Assim, conhecendo o GCE para cada sítio podemos associar o ΔE_Q experimental a um determinado sítio da estrutura.

4.5.1 Desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q e a distorção dos octaedros de oxigênio.

A introdução de outros átomos (como o Sn na hipotética ludwigita de $\text{Ni}_3\text{O}_2\text{BO}_3$) formando a estrutura do $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pode levar a uma distorção dos octaedros de

oxigênio em torno dos íons metálicos de Ni. Esta distorção, por sua vez, leva à uma mudança no gradiente de campo elétrico (GCE), e indiretamente a uma variação do parâmetro hiperfino Mössbauer, desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q . 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, o V_{zz} , dado pela relação:

$$V_{zz} = \sum 2e \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \quad (4.13)$$

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. Então r é a distância entre o íon metálico e o oxigênio, θ é o ângulo entre o eixo z e a direção do vetor posição r do átomo de oxigênio.

O parâmetro hiperfino desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q está relacionado com o gradiente de campo elétrico, através da relação [28].

$$\Delta E_Q = (eV_{zz}Q/2) \quad (4.14)$$

Logo, calculando o V_{zz} para cada posição dos íons metálicos, podemos determinar a distorção do octaedro e associar os íons de Fe (através do parâmetro hiperfino ΔE_Q) a um determinado sítio cristalográfico do composto.

Na Tabela 4.2 são mostrados os valores do V_{zz} calculados usando a equação 4.13 para os 4 sítios cristalográficos da ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$. Devemos mencionar que um valor do V_{zz} igual ou próximo de zero indica que o octaedro é mais simétrico. Enquanto valores maiores do V_{zz} indicam um octaedro mais distorcido.

Tabela 4.2: Valores da componente principal do GCE, V_{zz} , para as ludwigitas estudadas.

Composto	V_{zz} ($e/\text{\AA}^3$)			
	Sítio 1	Sítio 2	Sítio 3	Sítio 4
$\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	-0,080	0,003	-0,100	0,007
$\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (2% ^{57}Fe)	0,183	0,000	0,217	0,047

Para ambos os compostos estudados aqui, os valores do V_{zz} para cada sítio são similares (ver tabela 4.2). Já era de se esperar que a concentração de Fe, muito pequena, não é suficiente para influenciar na estrutura local. Os cálculos mostram que os sítios 2 e 4 são os mais simétricos (com valores de $V_{zz} < 0,05 e/\text{\AA}^3$), enquanto que os sítios 1 e 3 são os menos simétricos (com valores de $V_{zz} > 0,08 e/\text{\AA}^3$). Levando em consideração a relação (4.14) é esperado que o ΔE_Q correspondentes aos íons de Fe nos sítios 2 e 4 tenham valores menores que aqueles correspondentes aos sítios 1 e 3.

4.5.2 Medidas de Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura, da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e dopada com 2% de ^{57}Fe , foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do CBPF e IF–UFF. Os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando os programas NORMOS e RECOIL. Nos ajustes dos espectros paramagnéticos os parâmetros hiperfinos ajustáveis são: o desvio isomérico (δ), desdobramento quadrupolar elétrico (ΔE_Q), largura de linha (Γ) e área (A) e para os espectros magnéticos, além dos parâmetros mencionados acima, são adicionados o campo magnético hiperfino (B_{hf}), o ângulo entre o GCE e o B_{hf} (θ) e o parâmetro de assimetria (η).

4.5.2.1 Espectroscopia Mössbauer com fonte ^{119}Sn

I) Temperatura Ambiente

As medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn a 300K e 4,2K na ludwigita de $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do

CBPF. A fonte radioativa usada foi a do $^{119\text{m}}\text{Sn}$ na matriz CaSnO_3 . As medidas foram realizadas com a fonte movendo-se senoidalmente numa geometria de transmissão e com as amostras em pó. Os valores de desvio isomérico (δ), são dados em relação ao desvio isomérico do CaSnO_3 .

O espectro Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ à temperatura ambiente com fonte de ^{119}Sn é mostrado na figura 4.20. O ajuste deste espectro foi realizado com um único dubleto, cujos parâmetros hiperfinos são mostrados na tabela 4.3, indicando que na temperatura ambiente o composto está num estado paramagnético. A presença de mais de um dubleto indicariam mais de um sítio para o Sn na estrutura. Assim, a observação de um único dubleto no espectro indica que o Sn entra em apenas num único sítio cristalográfico. Este resultado está em concordância com os resultados de raios X [9] onde é encontrado que o Sn entra preferencialmente no sítio 4 desta ludwigita. A largura de linha $\Gamma = 0,84$ mm/s obtida do ajuste está próximo do valor teórico de $\Gamma = 0,64$ mm/s [28] indicando a ausência de desordem estrutural. Caso houvesse desordem estrutural, o espectro Mössbauer apresentaria uma largura de linha muito maior. Uma largura de linha maior poderia indicar também a presença de vários sítios cristalográficos para o Sn.

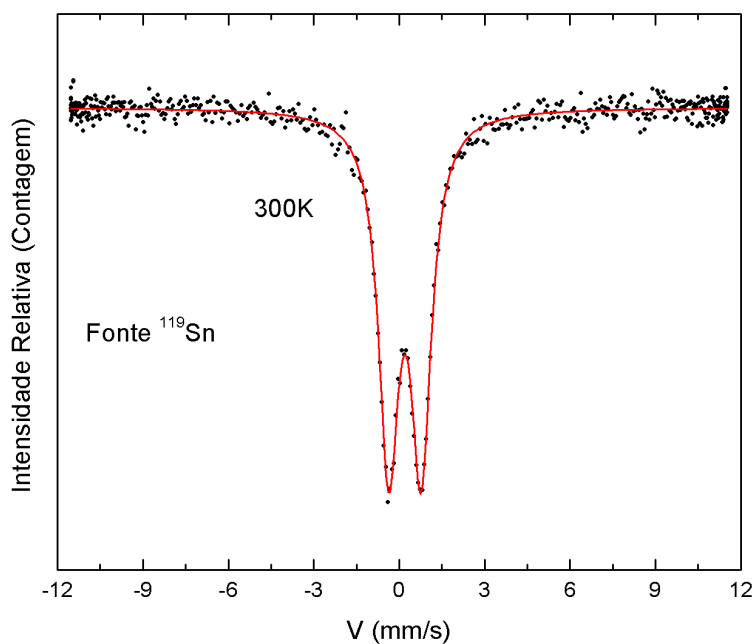


Figura 4.20: Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ com fonte ^{119}Sn . Ajuste feito com apenas um dubleto paramagnético.

Tabela 4.3: Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste do espectro Mössbauer a temperatura ambiente para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura. Os valores de IS são dados em relação ao Sn metálico

$\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)
	0,20	1,08	0,84

Normalmente são encontrados compostos com Sn divalente e tetravalente. A partir do valor do parâmetro hiperfino desvio isomérico (δ) encontrado, é possível determinar o estado de oxidação do Sn no composto. Para o Sn^{2+} e o Sn^{4+} podemos fazer a comparação dos parâmetros hiperfinos com os dados presentes na literatura, e assim saber qual o estado de oxidação do estanho. Esse método é conhecido como “caracterização por impressão digital” [28]. Os valores de δ em compostos contendo Sn se encontram na faixa de valores -0,5 a 4mm/s [28]. Um valor de $\delta > 2\text{mm/s}$ indica que os íons de Sn têm estado de oxidação 2+, e um valor de $\delta < 2\text{mm/s}$, indica que os íons de estanho tem o estado de oxidação 4+ [28]. No ajuste do espectro Mössbauer à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, encontramos o valor $\delta = 0.2\text{ mm/s}$, indicando que o estado de oxidação dos íons de Sn é 4+ para este composto. Com esta atribuição de carga para o Sn podemos atribuir um estado de oxidação 2+ para o Ni, de forma a ter um balanço de carga na fórmula química da ludwigita: $\text{Ni}_5^{2+}\text{Sn}^{4+}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. A atribuição de carga 2+ para o Ni está em concordância com o estado de oxidação do Ni, obtido através da análise das medidas de magnetização (seção 4.4).

II) Baixas Temperaturas

As medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn a 4,2K na amostra $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura foram feitas no criostato *Oxford* do CBPF. Neste criostato a fonte se move senoidalmente e é mantida na mesma temperatura que a amostra. O ajuste do espectro magnético é realizado utilizando o hamiltoniano completo com interação elétrica e magnética combinada:

$$H = \delta E + H_Q + H_M \quad (4.15)$$

Onde δE é a interação monopolar elétrica o qual leva ao isomer shift δ , H_Q é a interação quadrupolar elétrica e H_M a interação dipolar magnética os quais dependem dos números quânticos do spin nuclear. A expressão geral de primeira ordem para os autovalores da transição nuclear múltipla $I=3/2$ para uma orientação arbitraria do campo magnético (em relação ao qual o eixo principal do GCE é definido pelos ângulos polar e azimutal) é:

$$E_{M,Q}(I = 3/2, m_I) = -gBM_I + \mu_N E_Q(m_I, \theta, \phi) \quad (4.16)$$

Onde $E_Q(m_I, \theta, \phi)$ é dado por:

$$E_Q(m_I, \theta, \phi) = -1^{|m_I|+\frac{1}{2}} \left(\frac{eQV_{ZZ}}{8} \right) (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi) \quad (4.17)$$

O espectro Mössbauer da amostra $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ a 4,2K é mostrado na figura 4.21. Este espectro foi ajustado com um único sexteto magnético cujos parâmetros do ajuste são mostrados na tabela 4.4.

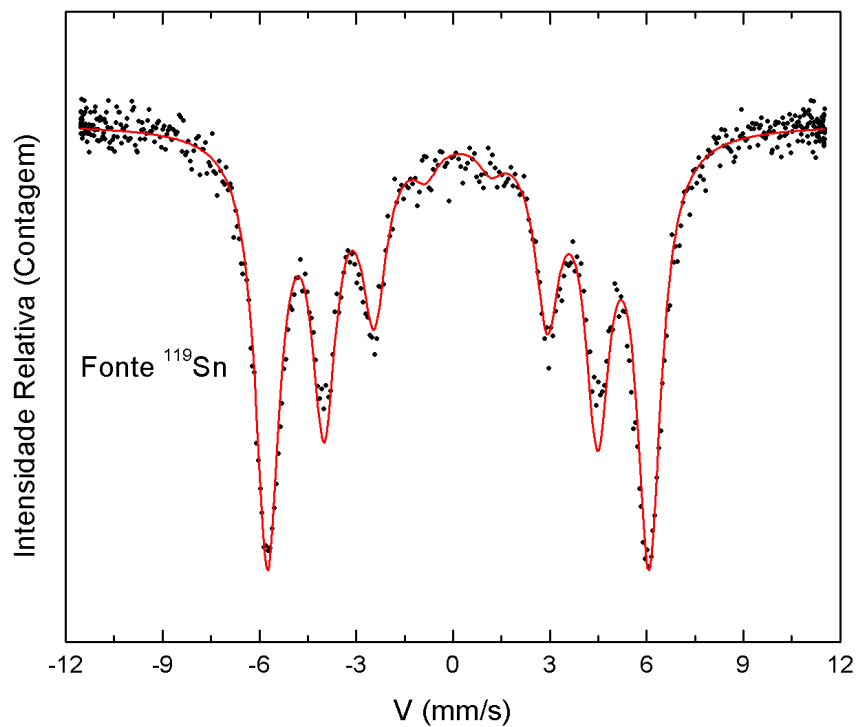


Figura 4.21: Espectro Mössbauer à 4K da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ com fonte ^{119}Sn . Ajuste feito com apenas um sexteto magnético.

Tabela 4.4: Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste do espectro Mössbauer à 4K para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. Os valores de IS são dados em relação ao Sn metálico

$\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	δ (mm/s)	B_{hf} (T)	ΔE_Q (mm/s)	η	Γ (mm/s)	θ	ϕ
	0,21	8,34	-1.81	0,51	0,98	60,08	3,68

Podemos notar na tabela 4.4 uma variação do valor do desdobramento quadrupolar elétrico ΔE_Q , em relação ao valor encontrado a temperatura ambiente. Este parâmetro passou de um valor de $\Delta E_Q(300K) = 1,08 \text{ mm/s}$ à temperatura ambiente para um valor de $\Delta E_Q(4,2 \text{ K}) = -1,80 \text{ mm/s}$. Esse fato pode indicar a ocorrência de uma transição estrutural do composto nesta temperatura. Já que um rearranjo estrutural do octaedro pode alterar o GCE, e conseqüentemente o desdobramento quadrupolar nos sítios da ludwigita. O parâmetro $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$, é o parâmetro de assimetria e para um octaedro axialmente simétrico dá um valor zero. O valor $\eta = 0,51$, obtido do ajuste, indica que os octaedros formados pelos átomos de oxigênio em torno do íon de Sn não é axialmente simétrico. Esta falta de simetria axial dos octaedros pode estar relacionada a uma transição estrutural sofrida pelo composto a baixas temperaturas.

O Sn é um íon não magnético e o campo magnético hiperfino observado $B_{hf} = 8,34 \text{ T}$ nos núcleos de Sn é o campo magnético hiperfino transferido pelos íons de Ni vizinhos. Os ângulos polar e azimutal encontrados são $\theta = 60,08^\circ$ e $\phi = 3,68^\circ$, respectivamente. O ângulo θ é o ângulo entre o eixo principal do GCE e o campo magnético hiperfino B_{hf} . Assumindo (por razões geométricas) que o eixo principal do GCE está na diagonal do octaedro, então o campo magnético hiperfino transferido faz um ângulo de 60° com o eixo principal do octaedro. Esse ângulo é próximo do chamado ângulo mágico ($54,7^\circ$), que será discutido mais à frente, quando analisemos as medidas Mössbauer utilizando a fonte de ^{57}Fe . O desvio isomérico $\delta=0,21\text{mm/s}$, permaneceu com o mesmo valor observado para o espectro à temperatura ambiente. O valor da largura de linha $\Gamma=0,98 \text{ mm/s}$ à 4,2 K é apenas ligeiramente maior que o valor encontrado a temperatura ambiente, indicando que há somente um sítio magnético para o Sn.

4.5.2.2 Espectroscopia Mössbauer com fonte ^{57}Fe

Nesta seção mostraremos os resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer do Fe, realizadas na ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe .

I) Temperatura Ambiente

A figura 4.22 mostra o espectro Mössbauer à temperatura ambiente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe . O espectro foi ajustado com 3 subspectros paramagnéticos (3 dubletos), indicando que nesta temperatura o composto se encontra num estado paramagnético. A presença de 3 subspectros (dubletos) mostra que os íons de ^{57}Fe entraram em 3 sítios cristalográficos diferentes. Além disso, dois dos três dubletos têm largura de linha Γ estreitos (0,32 mm/s) indicando que não há desordem estrutural. O terceiro dubleto possui largura de linha Γ ligeiramente maior (0,52 mm/s). Isto pode indicar duas coisas: a) que este dubleto corresponde na verdade a dois dubletos (sítios) com parâmetros hiperfinos muito parecidos e b) que o Fe está numa região com uma ligeira inomogeneidade na distribuição de íons metálicos que fazem parte da estrutura (Ni, Sn e Fe).

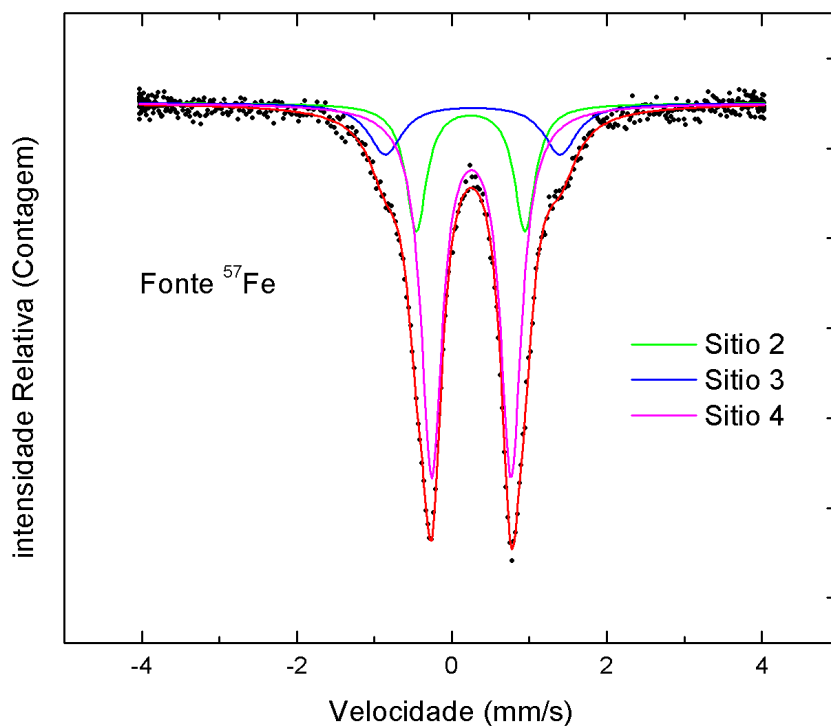


Figura 4.22: Espectro Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe à temperatura ambiente, ajustado com 3 sítios paramagnéticos (dubletos).

Tabela 4.5: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos do ajuste do espectro Mössbauer do $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe à temperatura ambiente. O ajuste foi realizado com três dubletos paramagnéticos. Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico.

Sítios cristalográficos	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Sítio 2	0,24	1,40	0,32	21,96
Sítio 3	0,27	2,25	0,52	14,21
Sítio 4	0,25	1,02	0,32	63,91

Os valores dos parâmetros hiperfinos dos dubletos paramagnéticos usados no ajuste (Figura 4.22) são mostrados na tabela 4.5. O deslocamento isomérico IS médio para os dubletos usados no ajuste é $\sim 0,25$ mm/s, valor que corresponde ao Fe no estado de oxidação 3+ (ver figura 4.23). Cada dubleto é atribuído a um determinado sítio, de acordo com seus parâmetros hiperfinos, especialmente o desdobramento quadrupolar ΔE_Q . O parâmetro ΔE_Q é diretamente proporcional ao V_{zz} (equação 4.14) e nos fornece informação sobre o grau de distorção do octaedro em torno do sítio de Fe. Um dubleto com ΔE_Q maior significa um octaedro mais distorcido e um dubleto com ΔE_Q menor significa um octaedro menos distorcido. Com base nos valores de ΔE_Q mostrados na Tabela 4.5 e comparando com os valores de V_{zz} da tabela 4.2. Associamos o dubleto com $\Delta E_Q = 1,02$ mm/s e com área de absorção de $\sim 64\%$ ao sítio 4. O dubleto com $\Delta E_Q = 1,40$ mm/s com área $\sim 22\%$ ao sítio 2 e o dubleto remanescente possuindo $\Delta E_Q = 2,25$ mm/s e área de $\sim 14\%$ ao sítio 3. Considerando que a área de absorção é proporcional à fração de íons de Fe no sítio correspondente, vemos que a maioria dos íons de Fe ($\sim 86\%$ deles) entram preferencialmente nos sítios 2 e 4 (escada 4–2–4). Os 14% dos íons de Fe remanescentes entram no sítio 1 ou 3 (escada 3–1–3) da ludwigita.

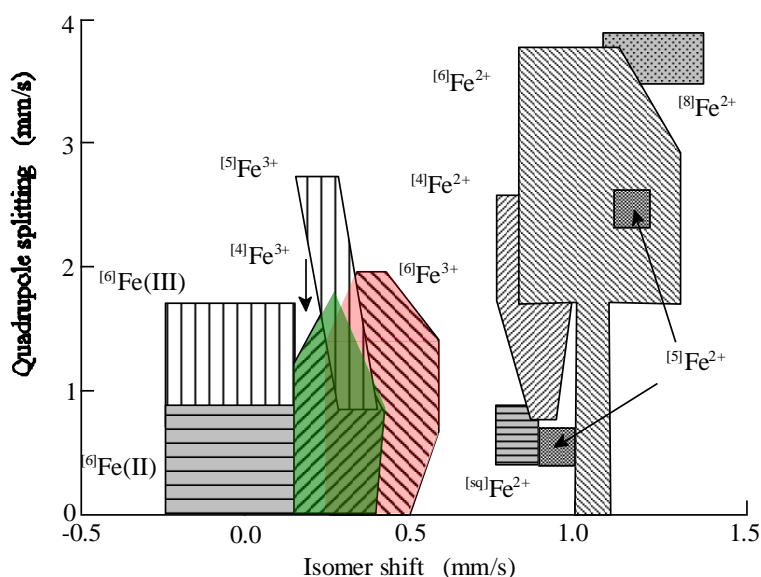


Figura 4.23: Relação entre os parâmetros IS e ΔE_Q que nos fornece o estado de oxidação do Fe na amostra [28].

II) Baixas Temperaturas

As medidas de espectroscopia Mössbauer com fonte ^{57}Fe foram realizadas no laboratório de espectroscopia Mössbauer do IF-UFF. O criostato utilizado para realização das medidas foi criostato JANIS, no qual a fonte radioativa permanece à temperatura ambiente enquanto a amostra é resfriada.

Os espectros Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe medidos em função da temperatura são mostrados nas figuras 4.24 e 4.25. As medidas realizadas entre as temperaturas de 300K e 80K mostram espectros paramagnéticos iguais ao espectro a temperatura ambiente, indicando que até 80K o composto ainda está em seu estado paramagnético. Entre 300K e 80K os espectros foram ajustados com 3 dubletos paramagnéticos, cujos parâmetros hiperfinos são idênticos aos usados para ajustar o espectro à temperatura ambiente. Há exceção nos valores do desvio isomérico que à 300K são em média $\sim 0,25\text{mm/s}$ e em 80K sobe para $\sim 0,35\text{mm/s}$ em média. Esta mudança do desvio isomérico com a temperatura, está associado ao efeito Doppler de segunda ordem [28]. Esse fenômeno acontece quando a fonte radioativa permanece à temperatura ambiente enquanto a amostra é resfriada até baixas temperaturas, como é o caso do criostato JANIS do IF-UFF.

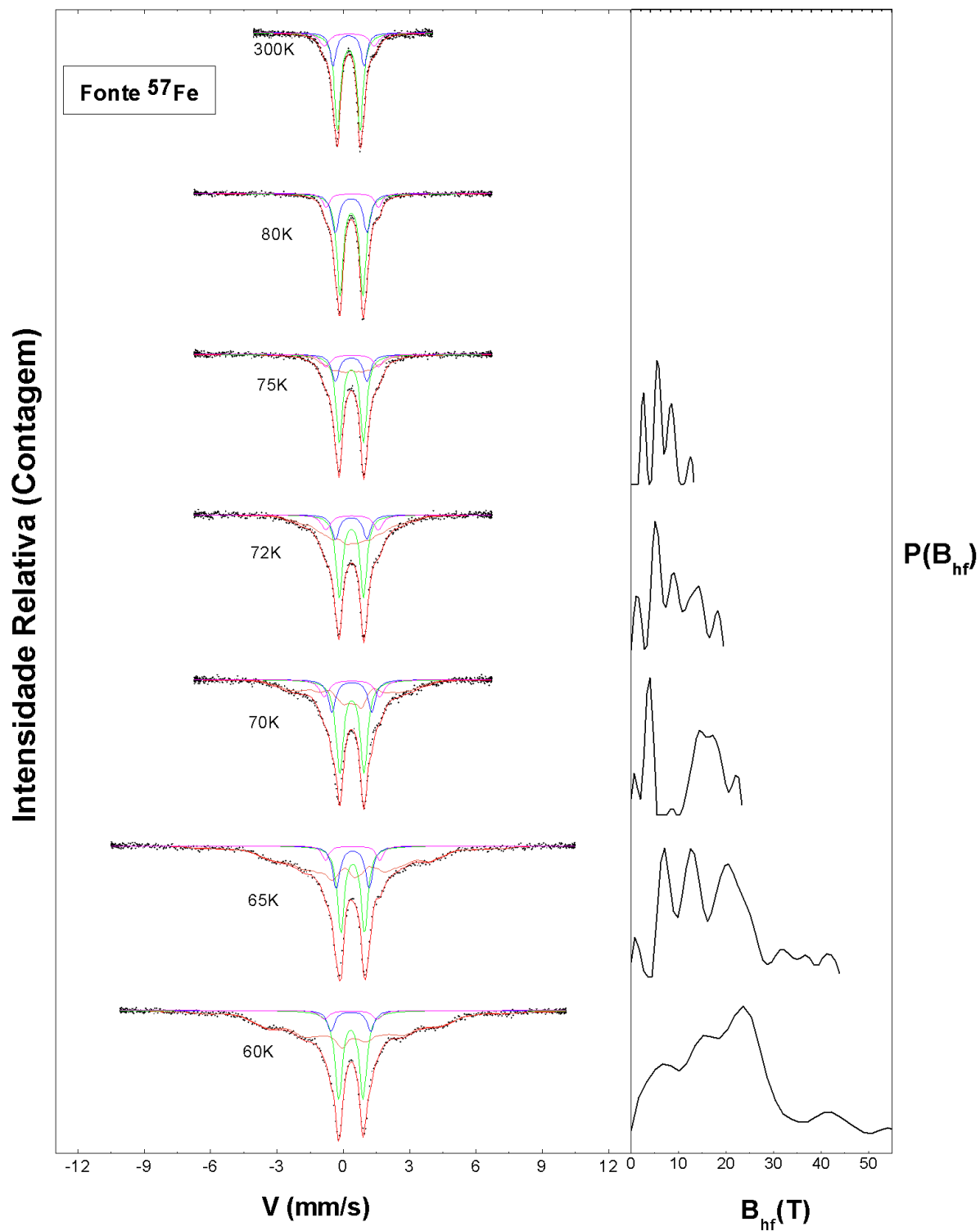


Figura 4.24: Espectros Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe entre 300K e 60K. Abaixo de 80 K o espectro começa a sofrer um alargamento magnético.

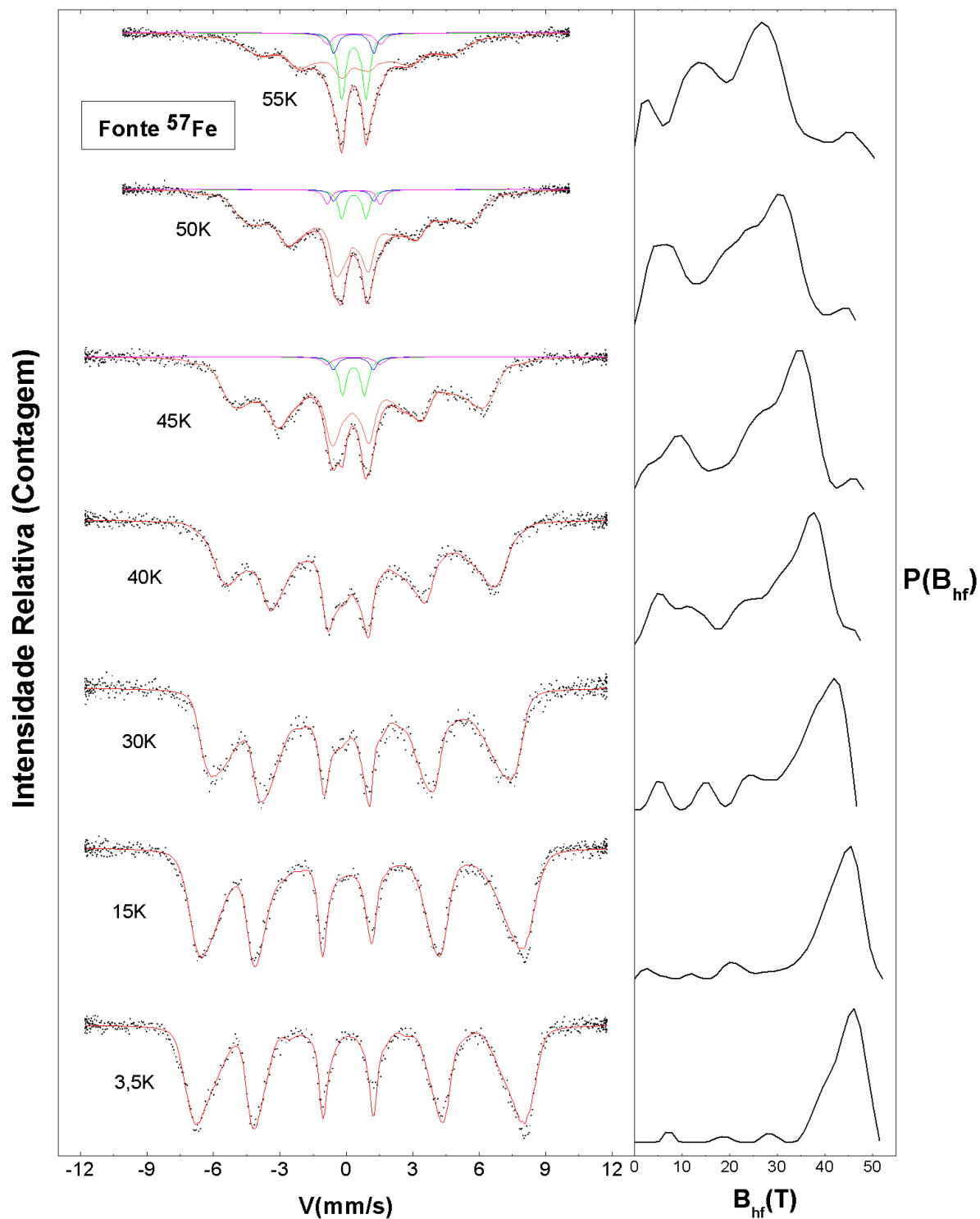


Figura 4.25: Espectros Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)$ dopada com 2% ^{57}Fe entre 55K e 3,5K. Entre 40K e 15K os espectros foram ajustados com uma distribuição de campos hiperfinos. Em 3,5 K o espectro é mais fino e somente 5 sítios magnéticos (sextetos) são necessários para o seu ajuste.

Abaixo de 75K os espectros sofrem um alargamento magnético, indicando o início de um ordenamento magnético. Para ajustar o espectro de 75K foram usados 3 sítios paramagnéticos (dubletos) com os mesmos parâmetros hiperfinos usados à 80K, e uma distribuição de sextetos magnéticos (com 35 sítios). Os sítios paramagnéticos cobrem uma área de ~74% e a distribuição magnética uma área de ~26%, indicando que nesta temperatura a maioria dos íons de Fe (~74%) permanecem no estado paramagnético enquanto que a parcela complementar (~26%), começa a se ordenar magneticamente. No lado direito da figura 4.24 é mostrado a distribuição de campos magnéticos hiperfinos (probabilidade em função do campo magnético hiperfino). Podemos observar na figura que o campo mais provável está em torno de ~8T.

Os espectros compreendidos na faixa de temperatura entre 75K a 45K foram ajustados usando o mesmo modelo usado para ajustar o espectro a 75K. A porcentagem da área de absorção dos sítios paramagnéticos diminui com o decréscimo da temperatura e em 40K não há mais evidencia de sítios paramagnéticos. Assim, entre 75K > T > 40K há uma coexistência de sítios paramagnéticos e magneticamente ordenados (figura 4.25).

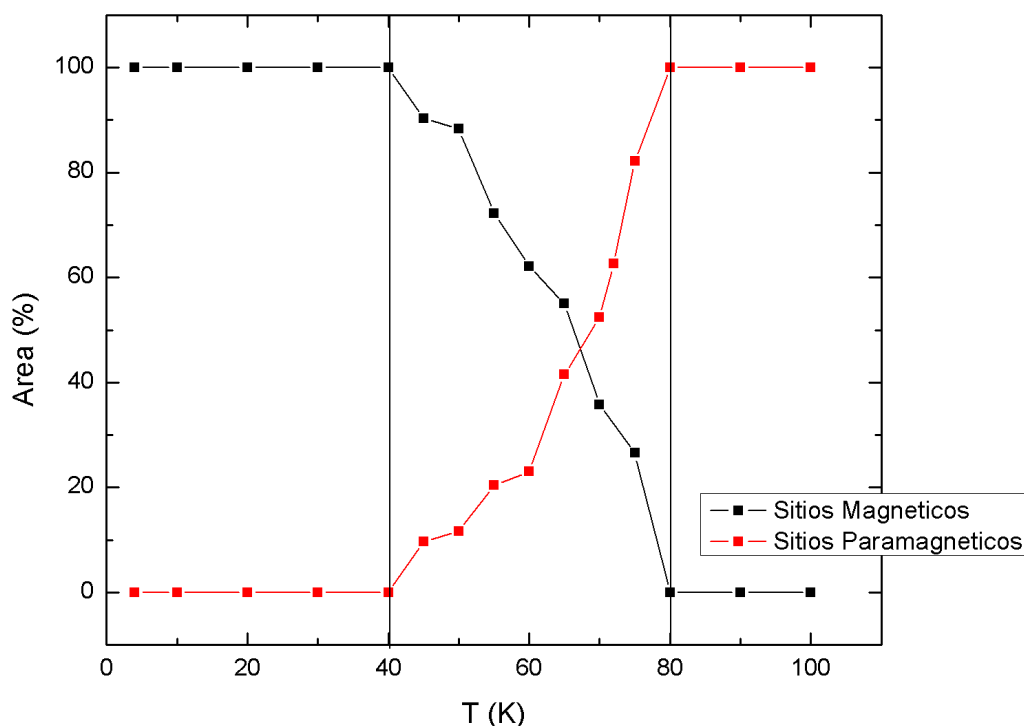


Figura 4.26: Variação da área de absorção em função da temperatura dos sítios paramagnéticos e ordenados magneticamente da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% de Fe. Da figura podemos ver que entre 40K e 80K há uma região de coexistência dos sítios magnéticos e paramagnéticos.

Abaixo de 60 K a fração magnética do espectro fica mais bem definida e a curva de distribuição mais suave (figura 4.25, a direita). Com o decréscimo da temperatura, nota-se uma diminuição da contribuição de campos magnéticos hiperfinos baixos.

Para as temperaturas de 40K, 30K e 15K os espectros Mössbauer apresentam somente uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (Figura 4.25). Um espectro magnético (sexteto) com um único sítio magnético deveria mostrar, em geral, a razão 3:2:1 para as intensidades dos picos e uma largura de linha bem estreita. Vários sítios magnéticos deveriam mostrar vários sextetos com larguras de linha estreitas. Nos espectros de 40K, 30K e 15K tal razão entre as intensidades dos picos não é mantida. E suas linhas são bastante alargadas. Estes espectros são típicos de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos, que não é mais do que uma superposição de um grande número de subspectros magnéticos (sextetos) com parâmetros hiperfinos diferentes (basicamente B_{hf} diferentes), gerando uma envolvente alargada. Assim, uma distribuição de campos magnéticos indica que o número de sítios magnéticos para o Fe é grande.

No gráfico da probabilidade de distribuição do campo magnético hiperfino dos espectros a 40K e 30K ainda notamos resquícios de campos magnéticos baixos $B_{hf} < 30 T$. Abaixo de 15K a probabilidade de termos sítios com campos magnéticos baixos é muito pequena. Isso parece indicar que aos poucos o sistema vai se ordenando magneticamente e para temperaturas bem baixas o composto começa a apresentar uma ordem magnética bem definida.

No espectro Mössbauer a 3,5K as bases dos picos internos parecem alcançar a linha do *background*, indicando que o número de sítios magnéticos diminuiu. A diminuição de números de sítios magnéticos também é notada na curva de distribuição onde campos magnéticos hiperfinos entre $50T > B_{hf} > 35T$ são os mais prováveis. Um menor número de sítios magnéticos pode indicar também uma ordem magnética bem definida do composto. No intuito de correlacionar os diferentes sítios magnéticos com uma possível estrutura magnética, tentamos ajustar o espectro Mössbauer a 3,5K com um número menor de sítios magnéticos (sextetos). Cinco sítios magnéticos (sextetos) foram necessários para ajustar o espectro a 3,5K (Figura 4.27). Os parâmetros hiperfinos de cada sítio são mostrados na tabela 4.6.

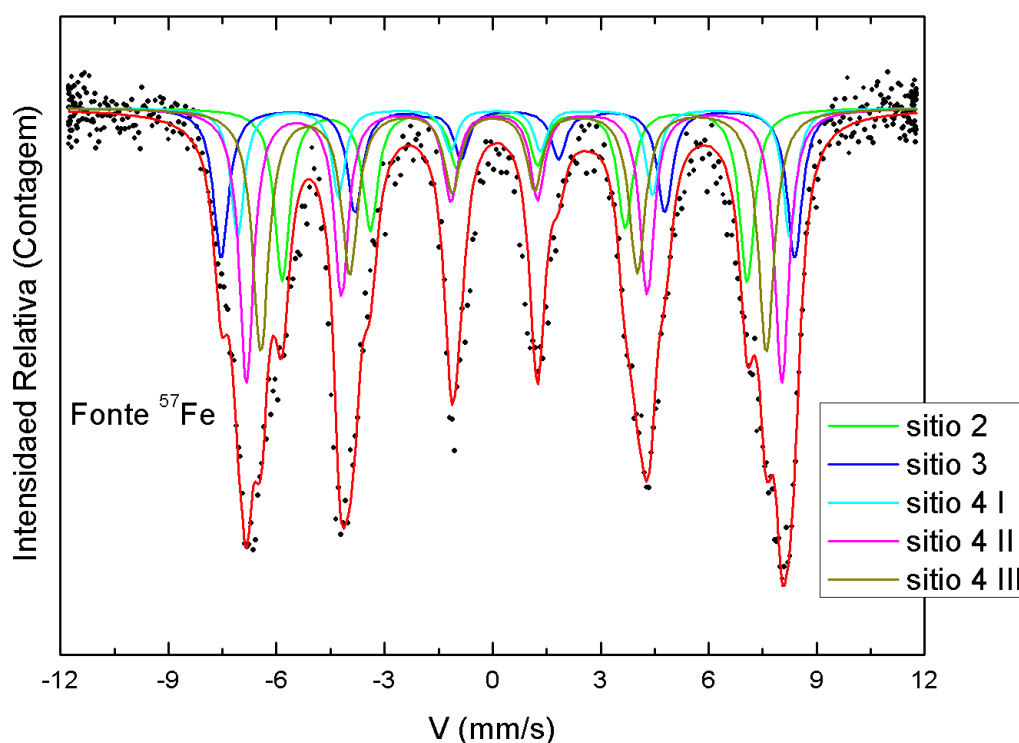


Figura 4.27: Espectros Mössbauer da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% ^{57}Fe à 3,5K. Somente 5 sextetos foram necessários para o seu ajuste. O sítio cristalográfico 4 se divide em 3 sítios magnéticos.

Tabela 4.6: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste do espectro Mössbauer a temperatura de 3,5K. Os valores do desvio isomérico são referentes ao Fe metálico.

$\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	B_{hf} (T)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)	Θ
Sítio 2	0,37	39,15	1,39	0,50	18,01	40,35
Sítio 3	0,45	47,39	2,20	0,50	15,79	55,90
Sítio 4 I	0,33	47,19	0,98	0,44	11,80	34,24
Sítio 4 II	0,32	45,84	0,92	0,48	27,22	30,36
Sítio 4 III	0,30	43,21	0,94	0,54	27,08	30,84

O ajuste do espectro Mössbauer a 3,5K mostra que o sítio cristalino 4 se divide em 3 sítios magnéticos: sítio 4 I, 4II e 4 III. Os sítios subdivididos foram atribuídos ao sítio 4 devido a esses sítios possuírem o mesmo valor do $\Delta E_Q \sim 1,0$ mm/s à temperatura

ambiente. Somando as áreas destes 3 sítios resulta numa área de ~65% da área total para o sítio 4. Que em concordância com a área observada para este sítio à temperatura ambiente (~64%) (tabela 4.6). A área de absorção referente ao sítio 2 tem um ligeiro decréscimo passando de 21% a temperatura ambiente para 18% a 3,5K. Já o sítio 3 apresenta um pequeno aumento na área passando de ~14% a temperatura ambiente para ~15% a 3,5K. Os valores de desvio isomérico, em relação aos valores encontrados a 80K, sofrem um ligeiro aumento devido ao efeito Doppler de segunda ordem. A largura de linha média para todos os sítios é $\Gamma=0,5\text{mm/s}$. Para todos os sextetos foi considerado $\eta = 0$. Neste caso, assumimos que todos os octaedros para o Fe têm simetria axial. Um outro parâmetro importante obtido do ajuste é o ângulo θ , que é o ângulo entre a componente principal de V_{zz} o qual assumimos, por razões puramente geométricas, que está na direção do eixo principal do octaedro e o campo magnético hiperfino B_{hf} .

Da tabela 4.6 podemos observar que para o sítio 3 o ângulo que faz o B_{hf} com o eixo principal do octaedro é $\theta=55,90^\circ$, ângulo bem próximo de $54,7^\circ$ do chamado de ângulo mágico. Para sítio 2 o ângulo $\theta=40,35^\circ$ e para os sítios 4 I, 4 II e 4 III $\theta \sim 30^\circ$. Outros modelos de ajuste são possíveis, mas estamos à procura de um modelo que seja compatível com os resultados de outras técnicas experimentais.

O valor mais provável da distribuição do campo magnético hiperfino, obtida do ajuste dos espectros, foi usado para fazer um gráfico do campo hiperfino em função da temperatura (figura 4.28) refletindo a curva de magnetização do composto (B_{hf} é proporcional à magnetização). Da figura 4.28 podemos observar que o valor do campo magnético hiperfino aumenta com o decréscimo da temperatura, indicando que a interação magnética entre os íons magnéticos da ludwigita se torna mais forte conforme a temperatura diminui. O campo magnético hiperfino aumenta até a temperatura 3,5K alcançando um campo máximo de $B_{\text{hf}}=46,2\text{T}$. A curva de B_{hf} em função da temperatura parece seguir uma curva de Brillouin de um sistema ferromagnético com uma temperatura de transição magnética em $\sim 80\text{K}$.

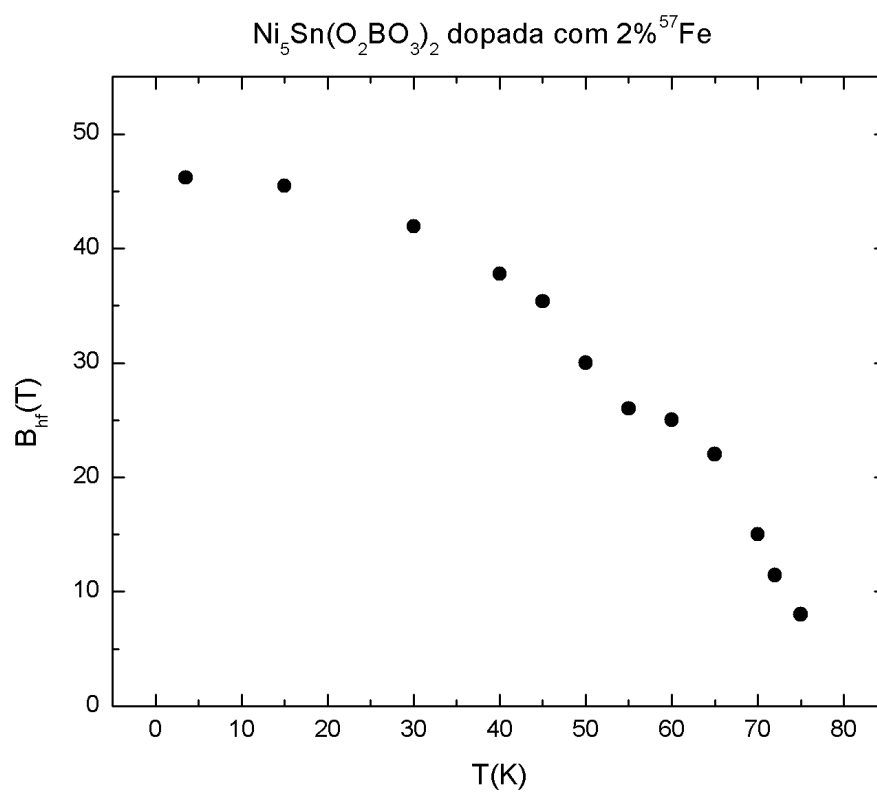


Figura 4.28: Campo magnético hiperfino em função da temperatura para a ludwigita dopada com 2% ^{57}Fe . Os valores dos campos magnéticos correspondem ao máximo valor da distribuição do campo magnético hiperfino, obtido no ajuste dos espectros. Extrapolando esta curva de magnetização podemos ver que o início da transição magnética ocorre em ~ 78 K.

Capítulo 5

Discussão

Neste trabalho foram sintetizadas duas ludwigitas de $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ na forma de monocristais. A primeira é uma ludwigita pura e a segunda foi dopada com 2% da sonda Mössbauer ^{57}Fe .

Antes de continuar com a discussão dos resultados de caracterização magnética e de espectroscopia Mössbauer, discutiremos sobre a estrutura do nosso composto. A maioria das ludwigitas cristalizam com estrutura ortorrômbica correspondentes ao grupo espacial *Pbam* N° 55, como é o caso das do $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ e $\text{Ni}_5\text{Zr}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dentre outras [6,7,8,30]. Por outro lado, os únicos dados estruturais sobre a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ que existem na literatura indicam que este composto cristaliza também com uma estrutura ortorrômbica porém com o grupo espacial *Pnma* N° 62 [9], grupo ligeiramente diferente das ludwigitas mencionadas acima. As estruturas correspondentes a estes dois grupos espaciais (*Pbam* e *Pnma*) são quase idênticas, com exceção do parâmetro de rede *b* que no grupo *Pbam* é a metade do valor do grupo espacial *Pnma*, como podemos ver na figura 5.2.

A primeira tentativa de análise de Rietveld dos difratogramas de raios x das amostras foi realizada com o grupo espacial *Pnma*, a mesma reportada na literatura para a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [9]. Com esta análise foi possível indexar todos os picos do difratograma, porém algumas reflexões esperadas para este grupo espacial não foram observadas experimentalmente. Assim, uma segunda análise foi realizada, desta vez considerando o grupo espacial *Pbam* correspondente à ludwigita $\text{Ni}_5\text{Zr}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [30] e à maioria das ludwigitas. Então, considerando o grupo espacial *Pbam* e introduzindo os parâmetros estruturais da ludwigita de $\text{Ni}_5\text{Zr}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ como parâmetros iniciais foi possível analisar corretamente os difratogramas de raios X das ludwigitas $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e dopada com 2% de Fe. Os parâmetros de rede encontrados para ambas as amostras são muito parecidos, indicando que a introdução de 2% de átomos de Ni por ^{57}Fe não altera a estrutura cristalina do composto, como era de se esperar para uma dopagem com concentração tão pequena. Assim, as nossas amostras possuem

estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbam$, como a maioria das ludwigitas, e difere daquela encontrada na literatura com grupo espacial $Pnma$. Esta diferença pode ser entendida considerando a disposição periódica ou não dos íons de Ni e Sn no sítio 4, como mostraremos a seguir.

Para entender a disposição dos íons não magnéticos de Sn na estrutura do composto $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$, vamos comparar as estruturas da ludwigita com grupo espacial $Pbam$ e a ludwigita com grupo $Pnma$. Quando compararmos estas duas estruturas temos que levar em consideração que no grupo espacial $Pbam$ os eixos b e c estão trocados em relação à estrutura $Pnma$ [9]. Em ambas estruturas a disposição dos sítios 1, 2, 3 e 4 são as mesmas. Já que o Sn ocupa majoritariamente os sítios 4 vamos considerar somente a escada de três pernas 4–2–4 (Figura 5.2).

No grupo $Pbam$ os íons de Sn estão distribuídos aleatoriamente nos sítios 4 ocupando ~50% destes lugares. Desta forma o Sn na posição do sítio 4 tanto pode ter como primeiro vizinho (ao longo do eixo b) 1, 2 ou 3 íons de Ni (Figura 5.2). Esse fato pode acarretar na formação de ilhas, regiões ricas em Sn ou regiões ricas em Ni na escada 4–2–4. Por outro lado, no grupo espacial $Pnma$ o Sn no sítio 4 se alterna periodicamente com o íon de Ni ao longo do eixo b . Desta forma o íon de Sn terá sempre 3 íons de Ni como primeiros vizinhos (Figura 5.2). Este fato faz com que o eixo b no grupo $Pnma$ seja o dobro que no $Pbam$ (Figura 5.2).

Assim os resultados para nossas amostras indicariam que há uma distribuição aleatória dos íons de Sn no sítio 4, o que daria lugar a vários entornos diferentes para os íons de Sn. Os íons de Sn poderiam ter como primeiros vizinhos 1, 2 ou 3 íons magnéticos de Ni. Isto daria lugar a que diferentes sítios de Sn sintam diferentes campos magnéticos transferidos (desde os íons de Ni). Por outro lado, os resultados de espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn , mostraram (seção 4.5.2.1) que um único sítio magnético é observado para o Sn, indicando um mesmo entorno para todos os íons de Sn, o que levaria a uma distribuição periódica dos íons de Sn no sítio 4, contrario aos resultados de raios X. Assim, enquanto os experimentos de raios X mostram uma aleatoriedade para distribuição dos íons de Sn no sítio 4, os resultados espectroscopia Mössbauer mostram uma periodicidade. Esta controvérsia pode ser resolvida se considerarmos que *localmente* há uma distribuição periódica dos íons de Sn no sítio 4 (como observado por

espectroscopia Mössbauer), porém, macroscopicamente esta periodicidade é perdida resultando num espectro que é ajustado com o grupo espacial $Pbam$.

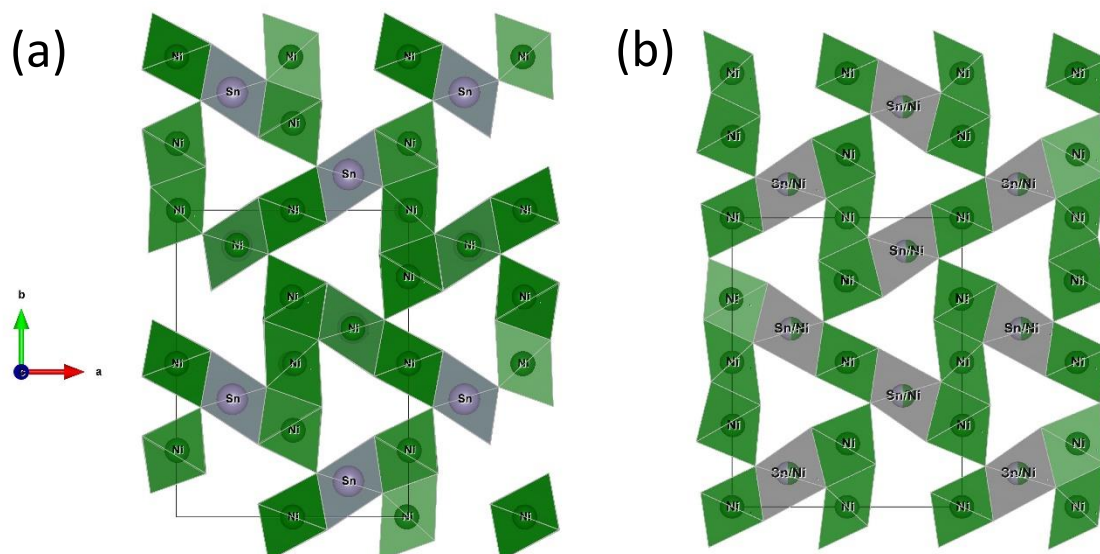


Figura 5.1: (a) Estrutura cristalina das ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ obtida por [9]. (b) estrutura cristalina da ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ estudada neste trabalho. Em cinza são indicados os íons de Sn, em verde os íons de Ni. No plano a - b as estruturas são muito similares.

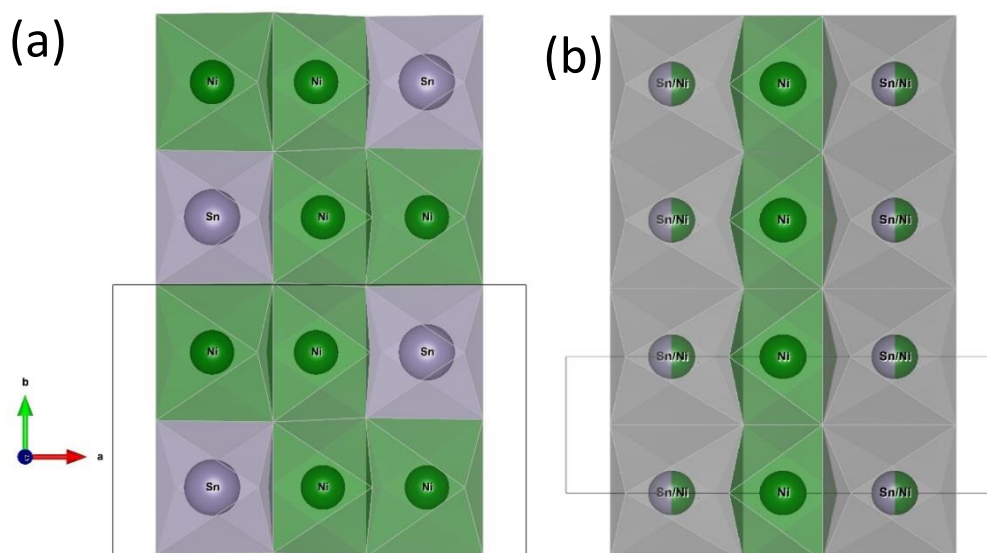


Figura 5.2: (a) Escada 4-2-4 da ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ obtida por [9], (b) escada 4-2-4 da ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ da ludwigita estudada nesse trabalho. Nas informações disponíveis na literatura os íons de Sn estão intercalados periodicamente com os íons de Ni, enquanto em (b) os íons de Sn se distribuem aleatoriamente nas posições 4. Isto faz com que a célula unitária em (a) possuir o parâmetro de rede b dobrado em relação a cela unitária na figura (b).

A periodicidade local é reforçada também pelo fato de ser possível ajustar razoavelmente os espectros de raios X com o grupo espacial *Pnma*.

Na ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ os íons de Sn estão distribuídos aleatoriamente nos sítios 4 ocupando ~50% destes lugares [8]. O Sn na posição do sítio 4 tanto pode ter como primeiro vizinho (ao longo do eixo *b*) um íon de Co ou um outro íon de Sn. Esse fato pode acarretar na formação de ilhas, regiões ricas em Sn ou regiões ricas em Co neste composto. Por outro lado, na ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ o Sn também ocupa o sítio 4, porém não há uma aleatoriedade na distribuição ao longo do eixo *b*. O íon de Sn terá sempre como primeiro vizinho um íon de Ni [9]. Este fato faz com que o eixo *b* no grupo *Pnma* seja o dobro que no *Pbam*. Pela discussão acima, a posição dos íons de Sn na ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ apresentam uma periodicidade maior que no $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$.

A análise de Rietveld do difratograma de raios X da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ somente é possível com o grupo espacial *Pnma*, indicando que o nosso composto é idêntico a aquele reportado na literatura [9].

Imagens de MEV mostraram a formação de monocristais de diferentes tamanhos da ludwigita. Os espectros de EDS, em diferentes cristais, mostraram a presença maioritária dos elementos Ni e Sn condizentes com a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$.

Medidas de magnetização FC e ZFC com campo aplicado de 100 Oe para a ludwigita pura $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, mostram uma magnetização estritamente positiva. Enquanto que na ludwigita dopada com 2% a magnetização é negativa, no regime FC com 100 Oe. A magnetização negativa desaparece para campos maiores que 500 Oe, em qualquer regime. O fenômeno da magnetização reversa parece estar associado à dopagem da amostra com concentrações muito pequena de Fe (2% at.). A introdução da sonda Mössbauer poder estar influenciando nas interações magnéticas da amostra dopada.

Abaixo de ~78K um aumento brusco da magnetização é observado nas curvas FC e ZFC indicando um ordenamento magnético para ambos os compostos nesta temperatura. Medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe confirmaram posteriormente a transição magnética em 78K.

O ajuste da curva do inverso da susceptibilidade, $1/\chi_{\text{dc}}$ em função da temperatura, na região paramagnética, forneceu temperaturas de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -122,01\text{K}$ e $\theta_{CW} =$

-154,38K para a amostra pura e dopada com 2% de ^{57}Fe , respectivamente. As temperaturas de Curie-Weiss negativas indicam que as interações antiferromagnéticas são predominantes nestes compostos.

Da análise das curvas de magnetização encontramos que o momento efetivo por fórmula unitária é $m_{eff}^{f.u.} = 7,33\mu_B$ para a amostra pura e $m_{eff}^{f.u.} = 7,35\mu_B$ para a amostra dopada com 2% de Fe. Este resultado nos leva a um valor do momento angular $J = 1,2\mu_B$ para os átomos de Ni em ambos os compostos. Este valor é próximo do valor para o momento angular de spin, $S = 1\mu_B$, do Ni^{2+} . Nos sólidos em geral, o momento angular orbital $L = 0$ e $J = S$. Assim, o valor experimental encontrado $J \sim S$ indica um estado de oxidação 2+ para o Ni e que o momento angular orbital não está totalmente apagado (*quenched*) neste composto. Este estado de oxidação para Ni é condizente com os resultados de espectroscopia Mössbauer que será discutido mais na frente.

Em 50 K, abaixo da transição magnética, as curvas de histerese magnética para a ludwigita pura, mostraram um campo coercitivo de $H_c = 0,65 T$ e uma magnetização remanente de $M_r = 0,13 \mu_B/f.u.$. Fato que indica um ordenamento *tipo ferromagnético*. Para a amostra dopada com 2% de ^{57}Fe , a curva de histerese em 50K mostra também um campo coercitivo de $H_c = 1,0 T$ e uma magnetização remanente $M_r = 0,08 \mu_B/f.u.$ Em 5K o campo coercitivo aumenta e atinge um valor de $2,4 T$ e a magnetização vai para $0,30 \mu_B/f.u.$ A existência de campos coercitivos e magnetização remanente são característicos de um estado ferromagnéticos, ferrimagnéticos, ferromagnetismo fraco ou ainda vidro spin. Estes tipos de ordenamentos magnéticos parecem não ser condizentes com os resultados das medidas de magnetização que apontam uma predominância de interações antiferromagnéticas ($\theta_{CW} < 0$). Porém, estes dois resultados podem ser conciliados quando analisamos o composto como formado por dois subsistemas, a escada formada pelos sítios 4-2-4 e a escada 3-1-3. Nas ludwigitas em geral, a ordem magnética é complexa. As interações magnéticas dentro das escadas são antiferromagnéticas, e mais fortes na escada 4-2-4 (onde a distância entre os íons magnéticos é menor) do que na escada 3-1-3 [6,7,8].

Os nossos resultados podem indicar uma ordem antiferromagnética dentro das escadas, de forma que a estrutura dê como resultado uma componente ferromagnética.

O primeiro t3pico a ser abordado na an3lise dos resultados de espectroscopia M3ssbauer, 3 a posi33o que os 3ons de Fe ocupam na estrutura da ludwigita. Como 3 conhecido, o par3metro V_{ZZ} reflete a simetria dos 3ons de oxig3nio entorno do Fe. E est3 relacionado com o par3metro hiperfino desdobramento quadrupolar, atrav3s da rela33o $\Delta E_Q = \frac{eV_{ZZ}Q}{2}$ (para $\eta = 0$). Assim, o par3metro ΔE_Q do ^{57}Fe fornece informa33o relevante sobre a posi33o do 3on de Fe na estrutura da ludwigita. O espectro M3ssbauer do ^{57}Fe a temperatura ambiente foi ajustado com tr3s dubletos paramagn3ticos, cada um com par3metro ΔE_Q diferente. Comparando os valores de ΔE_Q com os valores calculados de V_{ZZ} para os 4 s3tios destinados aos 3ons met3licos, encontramos que os 3ons de Fe ocupam majoritariamente os s3tios 4 (64%) seguido dos s3tios 2 (22%) e uma fra33o minorit3ria passam a ocupar os s3tios 3 (14%). Estes resultados s3o similares aos resultados encontrados para outras ludwigitas onde os 3ons de Fe, que fazem parte da estrutura ou substituem outros 3ons met3licos, ocupam preferencialmente os s3tios 4 e 2 [8,33].

Da mesma maneira, o espectro M3ssbauer do ^{119}Sn foi ajustado com um 3nico dubleto paramagn3tico. Indicando um 3nico s3tio para o Sn. Fato que est3 em concord3ncia com os resultados de raios X onde o Sn ocupa um 3nico s3tio, o s3tio 4.

Outro par3metro M3ssbauer importante 3 o deslocamento isom3rico δ , o qual nos fornece informa33o sobre o estado de oxida33o do 3on. O valor de $\delta = 0,2\text{mm/s}$ encontrado para o dubleto paramagn3tico do Sn, 3 condizente com um estado de oxida33o +4 para este 3on. Assim, para ter um balan3o de carga devemos atribuir um estado de oxida33o 2+ para o Ni, em concord3ncia com os resultados de magnetiza33o.

O valor m3dio de $\bar{\delta} = 0,25\text{mm/s}$ encontrado para os dubletos dos espectros M3ssbauer do ^{57}Fe indicam um estado de oxida33o 3+ para os 3ons de Fe e um momento angular spin $S = 5/2$.

Os resultados M3ssbauer para baixas temperaturas utilizando fonte de ^{119}Sn e ^{57}Fe ser3o discutidos separadamente.

O espectro M3ssbauer com fonte ^{119}Sn a 4K foi ajustado com um 3nico s3tio magn3tico (sexteto). Isto indica uma certa ordem magn3tica, de forma que todos os 3ons de Sn no s3tio 4 sentem o mesmo campo magn3tico hiperfino (transferido dos momentos de Ni

vizinhos). Em 4K o parâmetro ΔE_Q , que mede a distorção dos octaedros, muda de valor em relação ao valor encontrado a temperatura ambiente, sugerindo uma transição estrutural à baixas temperaturas. A necessidade de incluir o parâmetro de assimetria η no ajuste do espectro a 4K também teria sua origem numa transição estrutural. Medidas de raios X são necessárias para determinar possíveis transições estruturais a baixas temperaturas.

Medidas de espectroscopia Mössbauer usando a fonte de ^{57}Fe foram realizadas em diferentes temperaturas.

Antes de analisar os espectros a 3,5K, faremos uma breve discussão sobre o ajuste de um espectro com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos. O espectro Mössbauer de um composto com um único sítio magnético para o Fe consiste de 6 linhas estreitas, cujas intensidades estão na relação 3:2:1. E a separação entre elas depende do valor de ΔE_Q e do ângulo θ entre a componente principal do GCE V_{zz} e o campo magnético hiperfino B_{hf} , de acordo com os autovalores dados por (para $\eta = 0$):

$$E = -g\mu_N H m_l + (-1)^{|m_l|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \quad 5.1$$

Para os octaedros formados pelos átomos de oxigênio entorno do íon metálico o ângulo θ é indicado na figura 5.3.

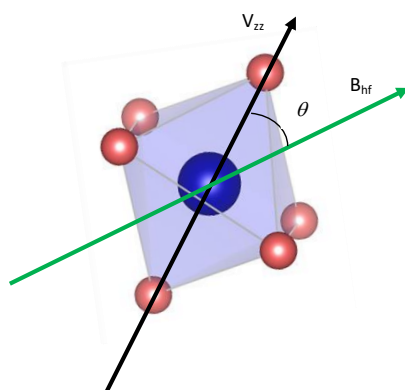


Figura 5.3: Representação do octaedro de oxigênio com o íon metálico no centro. Por razões de simetria, o eixo V_{zz} está ao longo do eixo maior do octaedro. O vetor campo magnético hiperfino (B_{hf}) faz um ângulo θ com este eixo [33].

Quando muitos sítios magnéticos, com parâmetros hiperfinos muito próximos estão presentes no composto, o espectro Mössbauer resultante é a envolvente correspondente à soma de todos os sextetos. Este espectro é em geral um sexteto alargado e as intensidades dos picos não obedece à relação 3:2:1. Isto acontece quando há um congelamento tipo vidro spin ou quando temos frustração magnética. Também acontece quando há uma distribuição heterogênea dos íons de Fe dentro do material. Neste caso há muitos sítios com entornos magnéticos ligeiramente diferentes. Quando ajustamos o espectro com uma distribuição magnética, assumimos a presença de muitos sítios magnéticos (40 como máximo) com parâmetros hiperfinos δ , ΔE_Q , e B_{hf} muito próximos. O resultado do ajuste fornece uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (sextetos), cada um deles com uma probabilidade de estar presente no composto.

Abaixando a temperatura até 80K a forma dos espectros Mössbauer não mudam e são ajustados de forma idêntica ao espectro a temperatura ambiente. Este resultado mostra que até 80K o sistema se encontra no estado paramagnético. Em 75K o espectro é mais alargado e para seu ajuste, além dos sítios paramagnéticos, uma distribuição de campos magnéticos (com uma área muito pequena) foi incluído. Este resultado mostra que em 75K uma fração dos átomos de Fe começa a se ordenar magneticamente. Este resultado é condizente com o aumento brusco da magnetização em 78K, indicando o início de uma transição magnética. Com o decréscimo da temperatura a área da distribuição magnética começa a aumentar em detrimento da área paramagnética, indicando que conforme a temperatura diminui mais átomos de Fe começam a se ordenar magneticamente (Figura 4.25) até ~40K onde não há mais sítios paramagnéticos. Entre 75K e 40K há uma coexistência de regiões com ordem magnética e regiões paramagnéticas. A presença de uma distribuição de campos magnéticos pode ser explicada levando em consideração a presença maioritária dos íons de Fe na escada 4-2-4. Nesta escada as interações magnéticas entre os íons magnéticos são enfraquecidas, devido à presença dos íons não magnéticos de Sn no sítio 4. Isto leva a uma espécie de frustração, dando lugar a vários sítios magnéticos para o Fe.

Apesar do enfraquecimento das interações magnéticas, na escada 4-2-4 parece haver uma magnetização resultante em uma determinada direção. Isto se deve ao fato do sexteto magnético resultante da distribuição ser *assimétrico*. Um sexteto *simétrico*

indicaria um sistema completamente desordenado (com spins em todas as direções possíveis) e uma magnetização resultante zero [33].

Acreditamos que em 75K, os íons de Fe que se encontram na escada 3–1–3 (onde todos os íons são Ni) começam a se ordenar magneticamente. Abaixando mais a temperatura os íons de Fe que se encontram na posição do Sn no sítio 4 (rodeado por íons de Ni) começam a se ordenar magneticamente interagindo com os spins da escada 3–1–3. Em 40K os íons de Fe que se encontram na posição do Ni no sítio 4 (tendo como primeiros vizinhos íons de Ni e de Sn) começam a se ordenar magneticamente levando a uma ordem magnética de todo o sistema. Até 15K os sítios apresentam uma ordem magnética não muito bem definida, que é comprovada pela presença de uma distribuição magnética no ajuste.

Em 3,5 K o espectro é um sexteto mais fino, e somente 5 sítios magnéticos (sextetos) foram necessários para seu ajuste. Três sextetos magnéticos para o sítio cristalográfico 4, um para o sítio 3 e um para o sítio 2. A presença de sítios magnéticos com larguras de linha estreitas indicam uma ordem magnética bem definida nesta temperatura.

Em 3,5K o sítio cristalográfico 4 se divide em 3 sítios magnéticos. Estes três sítios magnéticos são devido ao fato do Fe poder ocupar tanto o lugar do Ni quanto o lugar do Sn na posição 4. Se o Fe ocupar o lugar do Ni ele terá como primeiro vizinho um átomo de Ni numa distância de 2,729 Å e dois átomos de Sn como segundos vizinhos numa distância de 3,05 Å (Figura 5.4 a). Agora se o Fe ocupar o lugar do Sn ele terá como primeiro vizinho um átomo de Ni numa distância de 2,87 Å e dois átomos de Ni como segundos vizinhos numa distância de 3,05 Å (Figura 5.4 b). Certamente estes dois terão um campo magnético hiperfino diferente. Um terceiro sítio pode ter sua origem numa inhomogeneidade em certas regiões, onde um átomo de Ni é trocado por um átomo de Sn tendo dois átomos iguais na posição 4 ao longo do eixo *b* (Figura 5.4 c).

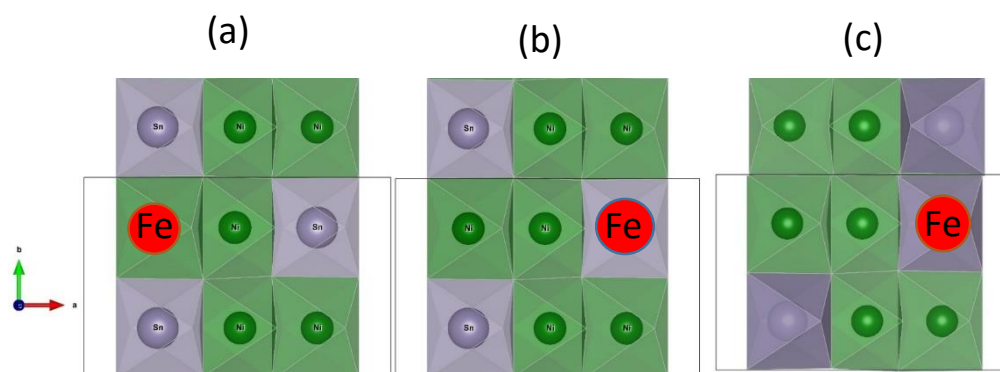


Figura 5.4: Posição os íons de Fe, na escara 4-2-4. Há a possibilidade de 3 ocupações diferentes. Íons de Fe cercado por Sn (figura a). Íon de Fe cercado por íons de Ni (figura b). Íons de Fe cercado por Sn e Ni (figura c). Este último sítio pode ser devido a possíveis inhomogeneidades da amostra.

Na Figura 5.5 é mostrado o gráfico do campo magnético hiperfino (mais provável), normalizado pelo valor de saturação, que assumimos ser o mesmo que o valor em 3,5 K, $B_{hf}(T)/B_{hf}(3,5K)$ em função da temperatura reduzida T/T_M , onde $T_M = 78 K$ é a temperatura de transição magnética. A modo de comparação, no mesmo gráfico são mostramos as curvas de Brillouin para $J = 1; 5/2 e \infty$ (figura 5.5). Pela figura 5.5 podemos observar que os dados experimentais não se ajustam a nenhuma das curvas de Brillouin. Esta diferença pode ter sua origem, também, no fato de que nem todos os átomos de Fe presentes na estrutura se ordenam a mesma temperatura. Ou até mesmo, pode indicar que a ludwigita $Ni_5Sn(O_2BO_3)_2$ 2% ^{57}Fe não é um ferromagneto clássico.

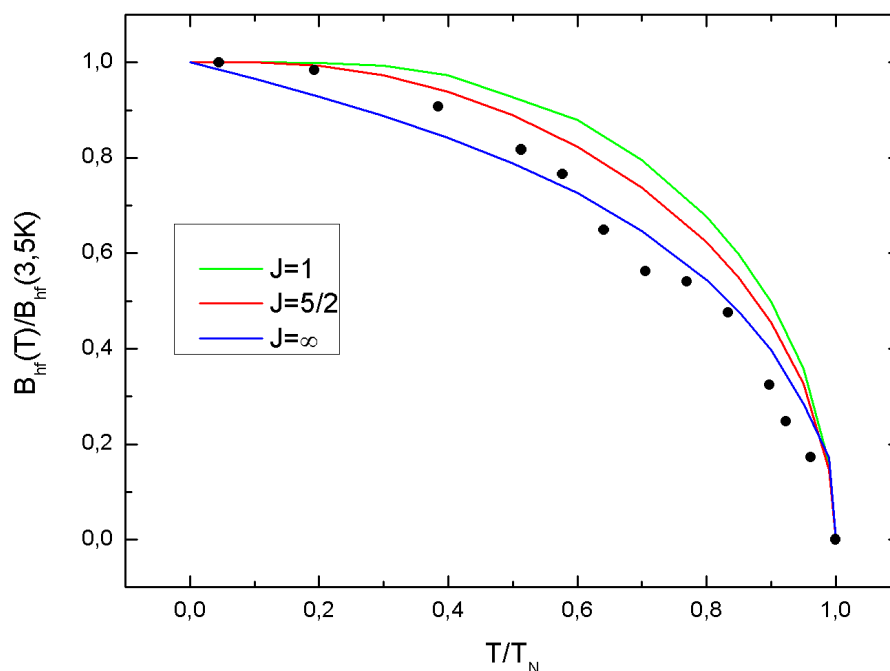


Figura 5.5: Campo magnético hiperfino normalizado ($B_{\text{hf}}(T)/B_{\text{hf}}(3,5\text{K})$) em função da temperatura reduzida (T/T_N). Os pontos foram obtidos experimentalmente através do campo de probabilidade máxima obtidos do ajuste com distribuição dos espectros Mössbauer. Para comparação incluímos curvas de Brillouin para alguns valores de J .

Um fenômeno importante observado no composto dopado com 2% de ^{57}Fe é a reversibilidade da magnetização através da aplicação de um campo magnético externo. O composto apresenta dois estados de magnetização, uma negativa para um campo aplicado de 100 Oe e outra positiva para um campo de 200 Oe (Figura 4.19). Estes dois estados, comutáveis, são acessíveis com a ajuda de um campo externo. Isto mostra a possibilidade de usar este composto em memórias de armazenamento de dados magnéticos e interruptores, os quais poderiam precisar de dois estados magnéticos.

Esse fenômeno também foi observado no composto $\text{Cu}_{0,73}\text{Mn}_{0,77}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ onde os dois estados de magnetização são alcançados para campos de 200 Oe e 1000 Oe [34] na temperatura de 5,5 K. A magnetização negativa neste composto é explicada em termos da teoria de campo médio, considerando 3 subsistemas ferromagnéticos. Cada um deles contendo somente átomos de Cu, de Fe e de Mn os quais se ordenam magneticamente em temperaturas diferentes. Em baixas temperaturas, o subsistema formado pelos íons de Mn se ordenam antiferromagneticamente em relação aos momentos do Fe e Cu (Figura 5.6). A anisotropia magneto-cristalina têm um papel

importante para atingir a magnetização negativa, evitando que a magnetização total se alinhe com a direção do campo aplicado [34].

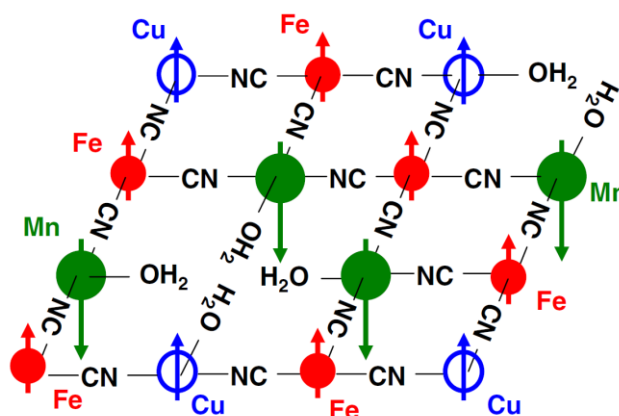


Figura 5.6: Estrutura magnética do $\text{Cu}_{0,73}\text{Mn}_{0,77}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Em azul o momento referente ao Cu, em verde o momento referente ao Mn e em vermelho o momento referente ao Fe [34]. O Mn possui maior momento magnético, e se orienta antiferromagneticamente em relação ao Fe e Cu.

Para propor um modelo que explique a magnetização reversa (negativa) na ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ dopada com 2% de Fe, vamos considerar o composto como formado por dois subsistemas: a escada 4–2–4 e a escada 3–1–3. Na escada 4–2–4 os íons magnéticos estão mais próximos ($d = 2,87 \text{ \AA}$ e $3,05 \text{ \AA}$), enquanto que na escada 3–1–3 os íons magnéticos estão um pouco mais afastados ($3,47 \text{ \AA}$ e $4,63 \text{ \AA}$). Na escada 4–2–4 as interações magnéticas são enfraquecidas devido à presença do íon não magnético Sn no sítio 4 (ocupando alternadamente 50% destes sítios). Na escada 3–1–3 as interações magnéticas são mais fortes já que temos somente íons magnéticos de Ni^{2+} ($S = 1$), cujo acoplamento magnético é governado pela interação de supertroca. Na ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, as interações de duplatroca são extintas em favor das interações de supertroca, fortalecendo o acoplamento magnético entre os íons de Co e elevando a temperatura de transição magnética [8]. Pelos argumentos expostos, podemos assumir que a temperatura de ordem magnética da escada 3–1–3 seja mais baixa que a da escada 4–2–4.

Na amostra pura de $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, apesar de ter provavelmente um acoplamento antiferromagnético dos spins dentro das escadas ($\theta_{CW} < 0$), a estrutura magnética vista como um todo adota uma ordem “tipo ferromagnética” (existência de H_c e M_r nas curvas de histerese). Como a introdução de Fe, em pequenas concentrações, induz uma magnetização reversa?

Os resultados de espectroscopia Mössbauer mostraram que os íons de Fe ocupam preferencialmente os sítios 2 (22%) e 4 (~64%). No sítio 4 o Fe pode ocupar o sítio de Ni ou do Sn (ver figura 5.4). Magneticamente estes dois sítios são diferentes. No primeiro sítio o Fe tem como primeiros vizinhos átomos de Ni e Sn, enquanto que no segundo sítio o Fe fica rodeado unicamente por íons de Ni, formando regiões com fortes interações (ferro-?) magnéticas. Assim, quando aplicamos um campo magnético pequeno e abaixamos a temperatura a escada 4-2-4 começa a se ordenar ferromagneticamente, com uma resultante na direção do campo aplicado. Isto é comprovado pela existência de uma faixa de temperatura, abaixo da temperatura de transição, de onde há uma coexistência de regiões ordenadas e regiões paramagnéticas (Figura 4.25). Em temperaturas mais baixas as regiões formadas por aglomerados de Fe e Ni da escada 3-1-3 começam a se ordenar magneticamente. A escada 3-1-3 se acopla com a escada 4-2-4, de tal forma que criam um campo efetivo negativo sobre a fase principal resultando numa magnetização negativa. As ludwigitas apresentam uma alta anisotropia [6,7,8], e certamente neste composto também deve ter um papel importante, evitando que a magnetização total se alinhe com a direção do campo aplicado. Este modelo usado para explicar a magnetização reversa no nosso composto é diferente daquele vista no $\text{Cu}_{0,73}\text{Mn}_{0,77}[\text{Fe}(\text{CN})_6].z\text{H}_2\text{O}$, onde são considerados subsistemas ferromagnéticos.

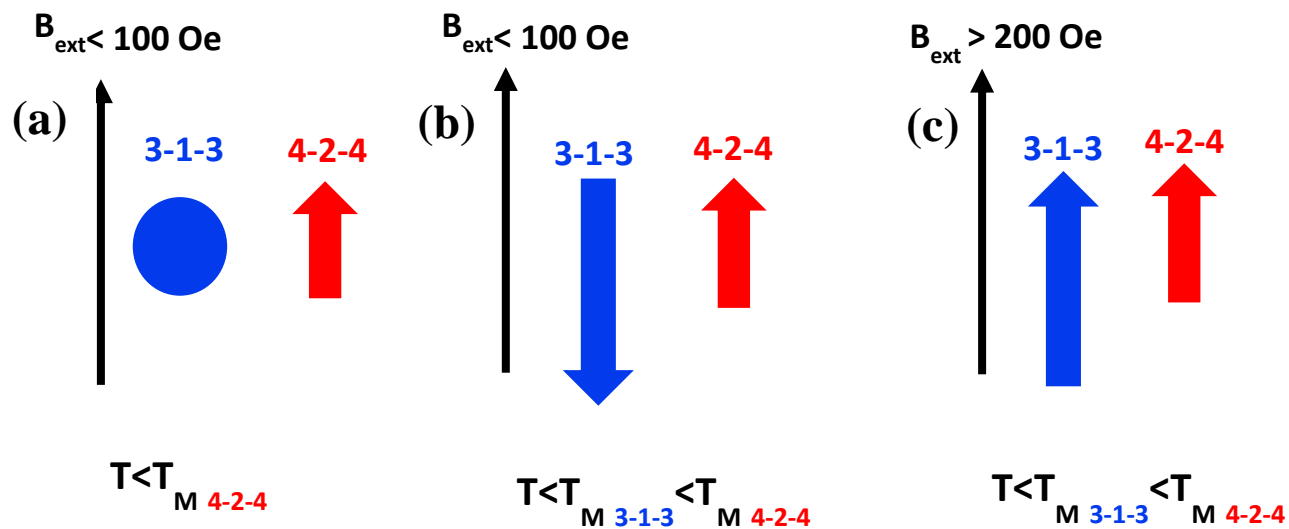


Figura 5.7: Esquema mostra o ordenamento das subredes 3-1-3 e 4-2-4. Abaixo da temperatura de ordenamento magnético da escada 4-2-4 apenas a subrede 4-2-4 se ordena ferromagneticamente com o campo externo aplicado (figura a). Abaixo da temperatura de ordenamento magnético da escada 3-1-3, a mesma se ordena antiferromagneticamente com a escada 3-1-3 (figura b). Com campos externos acima de 200 Oe, ambas as escadas se ordenam ferromagneticamente com o campo (figura c).

Capítulo 6

Conclusões

As conclusões às quais chegamos neste trabalho são descritos a seguir:

- Monocristais da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ foram sintetizadas com sucesso, utilizando o método do fundente. Nesta dissertação foram estudadas a ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ pura e a dopada com 2% de ^{57}Fe .
- A análise dos difratogramas de raios X à temperatura ambiente confirmaram a formação da estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbam$, onde o Sn ocupa a posição do sítio 4 aleatoriamente com os átomos de Ni ao longo do eixo b . Por outro lado, medidas de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas mostraram uma periodicidade local entre os átomos de Ni e Sn no sítio 4.
- A substituição de 2% dos átomos de Ni pela sonda Mössbauer ^{57}Fe na ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ não alterou a estrutura do composto, porém trouxe drásticas consequências nas propriedades magnéticas, como é o aparecimento da uma magnetização reversa.
- As imagens MEV confirmaram a formação de monocristais e as medidas EDS confirmaram a presença de Ni e Sn em ambas ludwigitas.
- Medidas de magnetização no regime FC-ZFC mostraram um aumento repentino da magnetização em $\sim 78\text{K}$, indicando o início de uma transição magnética para ambas as amostras. Esta transição magnética foi corroborada posteriormente por medidas de espectroscopia Mössbauer na amostra dopada com ^{57}Fe .
- A análise das medidas de magnetização deu uma temperatura de Curie-Weiss negativa indicando a predominância das interações antiferromagnéticas em ambos os compostos. Também obtivemos um valor de $J = 1,2$ para o momento angular total do Ni. Este valor está próximo do momento de spin $S = 1$ atribuído ao N^{2+} . Estes resultados mostram que o estado de oxidação do Ni é $2+$ e que seu momento angular orbital L , não está totalmente apagado.
- As medidas de histerese apresentam um campo coercitivo H_c e uma magnetização remanente M_r , indicando um ordenamento ferromagnético, ferrimagnético, ferromagnetismo fraco ou uma ordem antiferromagnética inclinada. Levando em

consideração a temperatura de Curie-Weiss negativa e um único spin para o Ni, uma ordem antiferromagnética inclinada, resultando numa componente ferromagnética, se ajustaria melhor aos resultados encontrados.

- Uma magnetização negativa no regime FC para campos aplicados baixos ($H = 100 \text{ Oe}$) foi observada na amostra dopada com 2% de Fe. Para campos ligeiramente maiores ($H > 200 \text{ Oe}$) a magnetização se torna positiva. A magnetização pode ser alternada entre valores positivos e negativos com a ajuda de um campo magnético externo, sem que a magnitude do sinal mude com o tempo. Esta característica mostra a possibilidade de usar este composto em memórias de armazenamento de dados magnéticos e interruptores, os quais poderiam precisar de dois estados magnéticos.
- Para explicar a magnetização reversa propomos um modelo de duas subredes magnéticas, na temperatura de transição, sob um campo aplicado, a subrede 3–1–3 se ordena com sua componente ferromagnética na direção do campo, em temperaturas mais baixas regiões da escada 4–2–4 contendo íons de Fe e Ni se acoplam à subrede 3–1–3 tal forma que criam um campo efetivo negativo sobre a fase principal resultando numa magnetização negativa.
- A medida de espectroscopia Mössbauer com fonte ^{119}Sn à temperatura ambiente, nas duas amostras, mostrou que o Sn ocupa um único sítio (4) com estado de oxidação $4+$. Com este resultado, atribuímos, indiretamente, um estado de oxidação $2+$ para Ni, em concordância com os resultados de magnetização. A análise do espectro a 4K indica uma possível transição estrutural e uma ordem magnética bem definida para o composto.
- Medidas de espectroscopia Mössbauer com fonte ^{57}Fe à temperatura ambiente na dopada com 2% mostraram que:
 - Os íons de Fe com estado de oxidação $3+$ ocupam maioritariamente os sítios cristalográficos 4 e 2 e uma pequena fração ocupa os sítios 3 (14%). Abaixo de $\sim 78 \text{ K}$ um ordenamento magnético de uma fração dos íons de Fe é observado. Entre 78K e 40K uma coexistência de íons paramagnéticos e ordenados magneticamente é observado, indicando que diferentes regiões da amostra se ordenam a temperaturas diferentes. Este resultado permite propor o modelo no

- qual a escada 3–1–3 se ordena em temperaturas mais altas e regiões da escada 4–2–4 em temperaturas mais baixas levando a uma magnetização reversa.
- Em 3,5K o espectro magnético fica mais fino e apenas 5 sítios foram necessários para seu ajuste, indicando uma ordem magnética bem definida nesta temperatura. Nesta temperatura o sitio cristalográfico 4 da ludwigita se desdobra em 3 sítios magnéticos, de acordo com as três posições magnéticas da escada 4–2–4.

Perspectiva de trabalhos futuro

- Utilizar a técnica de raios-X em função da temperatura (provavelmente no LNLS) para estudar possíveis transições estruturais ocorrendo na ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ em baixas temperaturas.
- Estudar as propriedades magnéticas da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ em cristais orientados, visando obter informação sobre a anisotropia do composto, o qual pode ter um papel relevante na aparição de uma magnetização reversa.
- Estudar as propriedades térmicas da ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ através da técnica de calor específico.
- Estudar a influência da dopagem com diferentes com diferentes concentrações de íons magnéticos (Fe, Co, Mn). Verificar qual a relação destes íons no aparecimento de magnetização reversa na ludwigita $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

- [1]. Amit Kumar, S.M. Yusuf (2015) “The phenomenon of negative magnetization
- [2]. L.N. Bezmaternykh, E.M. Kolesnikova, E.V. Eremin, S.N. Sofronova, N.V. Volkov, M.S. Molokeev ” Magnetization pole reversal of ferrimagnetic ludwigites $Mn_{3-x}Ni_xBO_5$ ” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 364 (2014) 55–59
- and its implications” *Physics Reports* 556 1–34.
- [3]. L. Néel, *Ann. Phys. (Paris)* 3 (1948) 137.
- [4]. T.V. Chandrasekhar Rao, P. Raj, S.M. Yusuf, L.M. Rao, A. Sathyamoorthy, V.C. Sahni, *Magnetism in UCu₂Ge₂: The role of intrinsic domain wall pinning*, *Philos. Mag. B* 74 (1996) 275–291.
- [5]. 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.
- [6]. 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 $Fe_3O_2BO_3$ ”, *Phys. Rev. Lett.* 87, 147201, 2001.
- [7]. D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. Guimarães, J.C. Fernandes, J. Ellena, and L. Ghivelder, “Structure and magnetismo of homometallic ludwigites: $Co_3O_2BO_3$ versus $Fe_3O_2BO_3$ ”, *Phys. Rev. B* 77, 184422, 2008.
- [8]. C. P. Contreras, D. C. Freitas, D. R. Sanchez, C. B. Pinheiro, G. G. Eslava, L. Ghivelder, and M. A. Continentino, “Nonmagnetic Ions Enhance Magnetic Order in the Ludwigite $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ ”, *Phys. Rev. B* 91, 054402, 2015.

- [9]. Karsten Bluhm und Hanskarl Müller-Buschbaum “Eine neue Verbindung vom $M5TiB2O_{10}$ -Typ mit geordneter Metallverteilung: $Ni_5SnB_2O_{10}$ ” Monatshefte für Chemie 120, 85 - 89 (1989)
- [10]. K. Momma, F. Izumi, “VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis”, National Museum and Science & National Institute for Material Science, Japan, 2012.
- [11]. P. Bordet and E. Suard, “Magnetic structure and charge ordering in Fe_3BO_5 : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study”, Phys. Rev. B 79, 144408, 2009.
- [12]. 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 $Co_{2.25}Fe_{0.75}O_2BO_3$ compared to $Co_3O_2BO_3$ and $Fe_3O_2BO_3$ ludwigites”, Phys. Rev. B 83, 144426, 2011.
- [13]. 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 $Fe_3O_2BO_3$ ”, Phys. Rev. B 60, 9, pp. 6617-6622, 1999.
- [14]. 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 $Fe_3O_2BO_3$ studied by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy”, Phys. Rev. B 70, 174452, 2004.
- [15]. 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 Co_3BO_5 ”, Phys. Solid State 49, 4, pp. 651-653, 2007.
- [16]. 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 $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ ”, Phys. Rev. B 81, 024432, 2010.
- [17]. T. Nagata, Rock Magnetism, second ed., Maruzen, Tokyo, 1961

- [18]. S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, London, 1997.
- [19]. J.S. Smart, The Néel Theory of Ferrimagnetism, *Am. J. Phys.* 23 (1955) 356–370.
- [20]. K. Yasukochi, K. Kanematsu, T. Ohoyama, Ferrimagnetism of Mn_5Ge_2 , *J. Phys. Soc. Jpn.* 15 (1960) 932.
- [21]. W. Moritz, S. ParK, H. Boysen, "Powder Diffraction", Department of Earth and Environmental Sciences, University of Munich.
- [22]. N. W. Ashcroft, and N. David Mermin, "Solid State Physics", Cornell University 1976.
- [23]. A.Y Takeuchi, "Técnicas de Medidas Magnéticas", Universidade Federal do Espírito Santo, 2010.
- [24] R.J.C.Vivas, Tese de mestrado, "Preparação de Intermetálicos e Manganitas para Aplicações do Efeito Magnetocalórico", IF-UFF, 2013
- [25] N. Kumar, A. Sundaresan, on the observation of negative magnetization under zero-field-cooled process, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1162–1164.
- [26]. Physical Property Measurement System Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option, User's Manual Part Number 1096-100, A-2
- [27]. T.V. Chandrasekhar Rao, P. Raj, S.M. Yusuf, L.M. Rao, A. Sathyamoorthy, V.C. Sahni, Magnetism in UCu_2Ge_2 : The role of intrinsic domain wall pinning, *Philos. Mag. B* 74 (1996) 275–291.
- [28]. N. N. Greenwood and T. C. Gibb "Mossbauer Spectroscopy". Chapman and Hall Ltd., 1971.
- [29]. V. K. Pecharsky, and P. Y. Zavalij, "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials", Iowa State University, 2008.

- [30]. Karsten Bluhm und Hanskarl Müller-Buschbaum “Oxometallate Mit Inselförmigen Bor-Einlagerungen $\text{Ni}_5\text{MB}_2\text{O}_{10}$ ”, Journal of the Less-Common Metals, 147(1989) p 133-139.
- [31]. J M. D. Coey “Magnetism and Magnetic Materials” Cambridge University Press, 2010. pp. 114-115.
- [32]. S.M. Yusuf, A. Kumar, J.V. Yakhmi, “Temperature- and magnetic-field-controlled magnetic pole reversal in a molecular magnetic compound”, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 182506.
- [33]. Dissertação de Mestrado, Magno de Assis Verly Hering Ordenamento magnético local das ludwigitas $\text{Co}_5\text{M}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ M= Fe, Ti, Sn e Al”.
- [34]. Amit Kumar, S. M. Yusuf,^{1,*} L. Keller and J. V. Yakhmi, “Microscopic Understanding of Negative Magnetization in Cu, Mn, and Fe Based Prussian Blue Analogues”, : 10.1103/PhysRevLett.101.207206.