

Daniele Cristina Silva de Freitas

*Ludwigita homometálica de cobalto:
síntese, magnetismo e estrutura
cristalina*

Niterói

01 de fevereiro de 2007

Daniele Cristina Silva de Freitas

*Ludwigita homometálica de cobalto:
síntese, magnetismo e estrutura
cristalina*

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

Orientador:
Professor João Carlos Fernandes

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA

Niterói
01 de fevereiro de 2007

Agradecimentos

- Em primeiro lugar a Deus por ter iluminado meu caminho.
- A meus pais Francisco e Rita por todo apoio e carinho.
- Ao meu namorado Wellington que foi meu companheiro em todos os momentos e soube compreender as minhas ausências.
- Ao meu orientador, professor João Carlos Fernandes, não somente pelos ensinamentos mas também pelo incentivo e dedicação.
- Aos professores Renato B. Guimarães pelas medidas de difração de Raios-X em pó e Mucio A. Continentino pela leitura crítica da tese. Ambos me deram muito estímulo durante este trabalho.
- Aos professores Javier Ellena do Instituto de Física da USP de São Carlos e Luiz Ghivelder do Instituto de Física da UFRJ por orientarem respectivamente as medidas de difração de Raios-X e de magnetismo.
- Ao meu colega Felipe Sarrat pela ajuda no entendimento dos programas de cristalografia.
- Aos meus amigos queridos por me proporcionarem momentos felizes que vou guardar na lembrança para sempre.
- A todos os professores que foram cruciais na minha formação.
- Aos funcionários da UFF que estiveram presentes quando precisei.

Resumo

Este trabalho apresenta a técnica de síntese, as medidas de difração de raios-X em monocristal em função da temperatura e algumas propriedades magnéticas da ludwigita de cobalto $Co_3O_2BO_3$. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos na ludwigita de ferro $Fe_3O_2BO_3$ cuja estrutura é isomorfa (grupo espacial $Pbam$ à temperatura ambiente). Pudemos verificar que as cargas dos íons de cobalto nos diferentes sítios da rede são próximas daquelas dos íons de ferro em sítios correspondentes. Verificamos também que as duas ludwigitas apresentam uma transição de uma fase paramagnética para uma fase antiferromagnética com ferromagnetismo fraco. Além do mais observamos uma fase ferromagnética genuína abaixo de 10 K ausente na ludwigita de ferro e levantamos a curva de irreversibilidade magnética deste borato.

A transição de fase estrutural apresentada pela ludwigita de ferro não foi claramente observada na ludwigita de cobalto. Outra propriedade importante observada na ludwigita de ferro é a coexistência de paramagnetismo e ordem magnética. Também não pudemos caracterizar este fenômeno sem ambiguidade na ludwigita de cobalto porque não tivemos condições de realizar medidas de calor específico com quantidades diminutas de amostra. Apenas acidentes nas curvas de susceptibilidade a.c. sugerem uma segunda transição magnética no material.

Baseados na teoria de Vallejo e Avignon acreditamos que a transição estrutural na ludwigita de ferro é bem mais visível que na ludwigita de cobalto porque a energia magnética nesta ludwigita é menor que na ludwigita de ferro.

Abstract

This work presents the synthesis method, single crystal X-ray diffraction measurements at different temperatures and some magnetic properties of the cobalt ludwigite $Co_3O_2BO_3$. The results were compared with those obtained for iron ludwigite $Fe_3O_2BO_3$ whose structure is isomorph (space group $Pbam$ in ambient temperature). We could verify that the cobalt ions charge in different sites of the lattice are near those of the iron ions in the corresponding sites. As well it was verified that the two ludwigites exhibit a transition from a paramagnetic phase to a antiferromagnetic phase presenting weak ferromagnetism. A genuine ferromagnetic phase below 10 K, absent in the iron ludwigite, has been observed. Also, the magnetic irreversibility curve has been studied.

The structural phase transition exhibited by iron ludwigite was not clearly observed in the cobalt ludwigite. Another important property observed in the iron ludwigite is the coexistence of paramagnetism and magnetic ordering. We also could not characterize this phenomenon without ambiguity in the cobalt ludwigite because we had no condition of realizing specific heat measurements with small quantities of sample. Only accidents in the a.c. susceptibility curves suggest a second magnetic transition in the material.

Based in Vallejo and Avignon theory we believe that the structural transition in the iron ludwigite is much more visible than in cobalt ludwigite because the magnetic energy in this ludwigite is smaller than in the iron ludwigite.

Conteúdo

Lista de Figuras	p. iii
Lista de Tabelas	p. x
1 Introdução	p. 1
2 Boratos Anidros	p. 3
2.1 Warwickitas	p. 4
2.2 Ludwigitas	p. 8
2.3 Piroboratos	p. 12
2.4 Hulsitas	p. 13
3 Síntese dos Oxi-boratos	p. 15
3.1 Tentativa de síntese da ludwigita e da hulsita de manganês .	p. 15
3.2 Síntese da ludwigita homometálica de cobalto.	p. 18
4 Difração de Raios-X em monocristal da ludwigita de cobalto	p. 21
4.1 Medidas a temperatura ambiente	p. 25
4.2 Medidas a baixas temperaturas	p. 29

4.3	Resultados de difração de Raios-X na ludwigita de ferro . . .	p. 31
5	Medidas magnéticas na Ludwigita de cobalto	p. 37
5.1	Susceptibilidade	p. 37
5.1.1	Susceptibilidade de	p. 37
5.1.2	Susceptibilidade ac	p. 41
5.2	Magnetização	p. 44
5.2.1	Magnetização em pó	p. 44
5.2.2	Magnetização em monocristal	p. 50
5.3	Resultados obtidos na ludwigita de ferro	p. 52
6	Discussão	p. 58
7	Conclusões	p. 60
	Referências	p. 64

Lista de Figuras

- 1 Estrutura esquemática da warwickita projetada no plano a, b . Os dois sítios cristalográficos ocupados pelos metais estão indicados, bem como a cela unitária. Os paralelogramos hachurados são secções retas das fitas formadas por quatro colunas de octaedros de oxigênios com arestas comuns [4]. p. 5
- 2 Rede triangular formada pelos íons metálicos no interior de uma fita da warwickita homometálica de ferro. O painel **a**) mostra o Fe_2OBO_3 ortorrômbico onde os sítios são ocupados aleatoriamente por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . O painel **b**) mostra o Fe_2OBO_3 monoclinico com os sítios metálicos ocupados alternadamente pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} [6]. p. 6
- 3 Ordenamento magnético da warwickita de ferro. Os sinais + e - indicam spins paralelos e antiparalelos ao eixo **c**. O retângulo indica os lados a (vertical) e b (horizontal) da célula unitária [6]. p. 6
- 4 Ordenamento de cargas na warwickita Mn_2OBO_3 . Os círculos vazios representam os íons Mn^{3+} e os cheios os sítios Mn^{2+} [7]. p. 7
- 5 Ordenamento dos spins na warwickita Mn_2OBO_3 . Ao longo de cada coluna de octaedros o acoplamento é antiferromagnético. Os momentos magnéticos estão no plano (a, b) [7]. . . . p. 8

- 6 Sub-estrutura sob a forma de parede em ziguezague composta por octaedros de oxigênios (nas cores verde e azul) para a ludwigita. Os íons de oxigênio são representados pelos pontos vermelhas. p. 9
- 7 **a** Estrutura esquemática da ludwigita projetada no plano (a,b) . Os quatro sítios cristalográficos dos metais estão indicados. Os íons de oxigênios estão representados na cor vermelha e os íons de boro na cor azul. **b** Escada de três pernas I formada pelos octaedros que contêm os sítios 4-2-4. Os círculos azuis representam os íons metálicos. p. 9
- 8 **a** Estrutura esquemática da ludwigita projetada no plano (a,b) . Os quatro sítios cristalográficos dos metais estão indicados. Os íons de oxigênios estão representados na cor vermelha e os íons de boro na cor azul. **b** Escada de três pernas II formada pelos octaedros que contêm os sítios 3-1-3. p. 10
- 9 Deslocamento dos íons de ferro dos sítios 2 na fase estrutural de baixa temperatura para a ludwigita $Fe_3O_2BO_3$. Os sítios 4 e 5 se alternam em cada degrau [11]. $C' = 2c$ (Veja Figura 7). p. 11
- 10 Estrutura esquemática do piroborato projetada no plano bc . Os círculos azuis representam os íons de oxigênio enquanto os brancos representam o boro. O grupo aniônico $(B_2O_5)^{4-}$ pode ser claramente distinguido. As linhas pontilhadas indicam a face da cela unitária. Note que as fitas não se tocam. Os números indicam os sítios cristalográficos correspondentes aos íons metálicos [18]. p. 13

- 11 Estrutura da hulsita mostrada no plano ac perpendicular ao eixo b . A figura mostra os diferentes sítios cristalográficos ocupados pelos metais. p. 14
- 12 Difratograma da warwikita homometálica de manganês sob a forma de pó obtida no difratômetro D8 do IF-UFF. p. 16
- 13 Difratograma da ludwigita homometálica de cobalto sob a forma de pó obtido pelo difratômetro D8 do IF-UFF. p. 19
- 14 Diferença de temperatura entre a amostra e a referência versus temperatura. O pico para baixo representa a fusão e o pico para cima a solidificação da ludwigita de cobalto. p. 20
- 15 Sistema de eixos adotados para realização das medidas visto em relação às faces do cristal. Vista I. p. 23
- 16 Sistema de eixos adotados para realização das medidas visto em relação às faces do cristal. Vista II. p. 24
- 17 Esquema da escada I acima e abaixo da transição estrutural. Observe que abaixo da transição os íons de ferro do sítio 2 se deslocam ligeiramente do centro em forma de ziguezague. Os círculos vermelhos representam os íons de oxigênio, os azuis representam os íons de ferro dos sítios 2 e 4 e os amarelos os íons de ferro dos sítios 5 [27]. p. 32
- 18 Dependência da intensidade com a temperatura de três reflexões de difração de Raios-X normalizadas a seus valores máximos. Todas as reflexões que existem acima de 283 K aparecem com l dobrado, e portanto par, abaixo de 283 K . Abaixo de 283 K as reflexões com l ímpar não existem acima de 283 K . As linhas são para guiar os olhos [11]. p. 33

- 19 Distância entre os íons de ferro pertencentes a escada I em função da temperatura. Acima 283 K a distância entre os sítios 2-4 e os sítios 2-5 é a mesma e os sítios 4 e 5 são idênticos [27]. p. 33
- 20 Estado de oxidação dos íons de ferro pertencentes a escada I e II em função da temperatura. Os estados de oxidação dos sítios 1 e 3 da escada II permanecem praticamente constantes para toda faixa de temperatura medida enquanto os dos sítios 2, 4 e 5 da escada I variam a partir do início da transição estrutural de acordo com as equações 4.2 e 4.3 [27]. p. 35
- 21 Inverso da magnetização em função da temperatura para a ludwigita de cobalto com campo aplicado de 1 T. Os parâmetros da reta aparecem no gráfico. p. 39
- 22 Parte imaginária da susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em função da temperatura para um campo aplicado de 10 Oe. As curvas nas cores vermelho, verde e azul correspondem às frequências 0,1 kHz, 1 kHz e 10 kHz respectivamente. Em destaque está uma ampliação do gráfico na região de baixas temperaturas. Observe que aparece uma queda na susceptibilidade abaixo de 8 K. p. 42
- 23 Parte imaginária da susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em função da temperatura para uma frequência de 1 kHz. As curvas nas cores verde e roxo correspondem aos campos 10 Oe e 1 Oe respectivamente. Em destaque está uma ampliação do gráfico na região de baixas temperaturas. Observe que aparece uma queda na susceptibilidade abaixo de 8 K. p. 42

- 24 Parte real da susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em função da temperatura para um campo aplicado de 10 *Oe*. As curvas nas cores vermelho, verde e azul correspondem às frequências 0,1 *kHz*, 1 *kHz* e 10 *kHz* respectivamente. Em destaque está uma ampliação do gráfico na região de baixas temperaturas. Observe que aparece uma queda na susceptibilidade abaixo de 8 *K*. p. 43
- 25 Parte real da susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em função da temperatura para uma frequência de 1 *kHz*. As curvas nas cores verde e roxo correspondem aos campos 10 *Oe* e 1 *Oe* respectivamente. Em destaque está uma ampliação do gráfico na região de baixas temperaturas. Observe que aparece uma queda na susceptibilidade abaixo de 8 *K*. p. 43
- 26 Magnetização em função do campo magnético da ludwigita de cobalto para várias temperaturas. Até 100 *K* a ludwigita mostra um comportamento paramagnético. Ciclos de histereses aparecem a 10 *K*. p. 45
- 27 Magnetização em função do campo magnético da ludwigita de cobalto para temperaturas de 2 *K* e 5 *K*. p. 45
- 28 Magnetização em função da temperatura na ludwigita de cobalto para um campo magnético aplicado de 100 *Oe*. O gráfico azul é para um esfriamento sem campo e o rosa para um esfriamento com campo. 10000 *Oe* equivale a 1 T. p. 47
- 29 Magnetização em função da temperatura na ludwigita de cobalto para um campo magnético aplicado de 0,1 T. O gráfico azul é para um esfriamento sem campo e o rosa para um esfriamento com campo. p. 48

- 30 Magnetização em função da temperatura na ludwigita de cobalto para um campo magnético aplicado de 1 T. O gráfico azul é para um esfriamento sem campo e o rosa para um esfriamento com campo. p. 48
- 31 Curva de irreversibilidade (H vs T_{irr}) para a ludwigita de cobalto ajustada pela equação de Almeida-Thouless [31]. . . p. 49
- 32 $(Mzfc - Mfcw)/Mfcw$, em porcentagem, em função da temperatura onde Mfcw representa a curva Mfc percorrida no sentido do aquecimento. A curva em vermelho é uma interpolação linear. p. 49
- 33 Magnetização em função da temperatura para a ludwigita $Co_3O_2BO_3$ com um campo aplicado de 1 T. As curvas rosa e azul foram realizadas para a ludwigita em pó utilizando um esfriamento com campo e sem campo aplicado respectivamente, enquanto as curvas verde e amarela foram realizadas para a ludwigita em monocristal utilizando um esfriamento com campo e sem campo aplicado respectivamente. p. 51
- 34 Medidas de espectroscopia Mössbauer para a ludwigita homometálica de ferro acima e abaixo de $T_N = 112 K$. Os picos relativos ao Fe^{3+} aparecem decompostos abaixo de 111 K, enquanto os picos relativos ao Fe^{2+} permanecem até 80 K [9]. p. 52
- 35 Calor específico em função da temperatura para a ludwigita homometálica de ferro. Nas temperaturas $T_N = 112 K$ e $T_C = 70 K$ ocorre ordenamento dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} respectivamente [9]. p. 53

- 36 Magnetização em função da temperatura para a ludwigita homometálica de ferro em condições de esfriamento com e sem campo. O campo aplicado foi de $1000 Oe$. A diferença entre as curvas também é mostrada. Abaixo de $T_C = 70 K$ aparece um ferromagnetismo fraco que se estende até $T_{WF} = 40 K$. [9]. p. 53
- 37 Susceptibilidade ac em função da temperatura para a ludwigita homometálica de ferro a frequência de $125 Hz$. O campo ac é de $20 Oe$. O ordenamento dos íons de Fe^{2+} aparece em $T_C = 70 K$ [9]. p. 54
- 38 Magnetização em função de isotermas de campo magnético acima e abaixo da transição ferromagnética fraca da ludwigita de ferro. Em b o campo magnético se estende até $5 T$. [9]. p. 55
- 39 Ordenamento magnético da ludwigita de ferro a $82 K$. Os momentos magnéticos dos íons da escada I estão paralelos ao longo do eixo Ob , enquanto os momentos dos íons da escada II permanecem aleatórios. Os sítios 1, 2, 3, 4 e 5 são representados nas cores cinza, vermelho, preto, azul e verde respectivamente. **a** vista no plano ab . A escada 4-2-5 aparece circulada na cor azul. **b** vista tridimensional, onde o eixo c sai do papel [27]. p. 56
- 40 Ordenamento magnético da ludwigita de ferro a $10 K$. Os sítios 1, 2, 3, 4 e 5 são representados nas cores cinza, vermelho, preto, azul e verde respectivamente. Repare que ocorre uma rotação dos íons do sítio 5. **a** vista no plano ab . A escada 4-2-5 aparece circulada na cor azul e a escada II na cor vermelha. **b** vista tridimensional, onde o eixo c sai do papel [27]. p. 57

Lista de Tabelas

1	Índices de Miller de todas as faces do cristal	p. 22
2	Resultados das medidas de difração de Raios-X em monocristal de ludwigita de cobalto a temperatura ambiente revisados pelo programa PLATON.	p. 25
3	Resultados das medidas de difração de Raios-X em monocristal de ludwigita de cobalto a temperatura ambiente obtidos por Norrestam [13].	p. 26
4	Coordenadas atômicas fracionadas e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente U (em Å^2) para $Co_3O_2BO_3$ obtidos para temperatura ambiente.	p. 26
5	Operações de simetria que descrevem a cela unitária para a ludwigita de cobalto a temperatura ambiente.	p. 27
6	Comprimento das ligações do tipo Co-O, em angstrom, obtidos para os quatro sítios cristalográficos do cobalto a temperatura ambiente.	p. 27
7	Números de oxidação obtidos a partir das equações 4.2 e 4.3 para os quatro sítios cristalográficos do cobalto à temperatura ambiente. Os resultados obtidos por Norrestam et al. [13] também aparecem.	p. 28

8	Resultados obtidos pela difração de Raios-X em monocristal da ludwigita homometálica de cobalto a 110 K no Instituto de Física de São Carlos-USP.	p. 30
9	Resultados de difração em monocristal da ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ obtidos por Mir et al.[11]	p. 31
10	Comprimento entre ligações do tipo Fe-O, em angstrom, obtidos por Javier et al.[28] para os quatro sítios cristalográficos do ferro à temperatura ambiente.	p. 34
11	Estados de oxidação obtidos a partir das equações 4.2 e 4.3 para os quatro sítios cristalográficos do ferro a temperatura ambiente. Os parâmetros R_0 utilizados foram sugeridos por Brown e Altermatt [29].	p. 34
12	Parâmetros da Lei de Curie-Weiss obtidos para a ludwigita de cobalto $Co_3O_2BO_3$. Os valores de C e θ foram obtidos a partir da equação 5.5 e da Figura 21. Os valores de p , S_{exp} e J foram calculados a partir das equações 5.2, 5.3 e 5.7 respectivamente. J é a integral de troca calculada para $z=2$ e $S=3/2$	p. 40
13	Valores teóricos do spin para os íons da ludwigita de cobalto. $S_{Co^{2+}}$ e $S_{Co^{3+}}$ foram obtidos através da Regra de Hund. S_{medio} representa o valor de S médio para uma fórmula química. . .	p. 40
14	Campo coercitivo da ludwigita de cobalto obtidos a partir do gráfico 26.	p. 46

- 15 Parâmetros de rede e volume da cela obtidos pela difração de Raios-X em monocristal da ludwigita homometálica de cobalto no *Institute of Low Temperatures and Structure Research* de Wroclaw, Polônia. p. 62
- 16 Parâmetros obtidos pela difração de Raios-X em monocristal da ludwigita homometálica de cobalto no *Institute of Low Temperatures and Structure Research* de Wroclaw, Polônia. p. 63
- 17 Comprimento das ligações do tipo Co-O, em angstrom, obtidos para os quatro sítios cristalográficos do cobalto a 300 K no *Institute of Low Temperatures and Structure Research* de Wroclaw, Polônia. p. 63
- 18 Números de oxidação obtidos a partir das equações 4.2 e 4.3 para os quatro sítios cristalográficos do cobalto a 300 K. p. 63

1 *Introdução*

O presente trabalho se insere no programa de estudos dos boratos de alta anisotropia estrutural do Laboratório de Física de Sólidos do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense. As propriedades físicas de diversos boratos já foram estudadas através deste programa que inclui a colaboração com outras instituições de pesquisa nacionais e estrangeiras. Técnicas de síntese, medidas magnéticas, difração de Raios-X em monocristais em função da temperatura e calor específico constituem os principais pontos estudados. Entre os resultados importantes obtidos podemos citar a descoberta de cadeias magnéticas desordenadas na warwickita de Mg-Ti e no piroborato de Mg-Mn, coexistência de paramagnetismo e ordem magnética bem como existência de ondas de densidade de carga transversal na ludwigita homometálica de ferro, *spin-flop* para diferentes pares de spins no piroborato homometálico de Mn etc. Os objetivos iniciais de nosso trabalho de mestrado eram:

i) Sintetizar uma hulsita de metal de transição $3d$ para conhecermos as propriedades físicas de um borato bi-dimensional. Todos aqueles até agora estudados no Laboratório são unidimensionais.

ii) Sintetizar outras ludwigitas homometálicas de metais $3d$, além da de ferro, para realizar um estudo comparativo das respectivas propriedades estruturais e magnéticas. Este estudo nos revelaria se outras ludwigitas homometálicas também apresentam uma onda transversal de densidade de carga como a de ferro o que nos permitiria precisar o mecanismo responsável pelo

aparecimento desta onda.

Destes objetivos iniciais conseguimos sintetizar a ludwigita homometálica de cobalto e realizar o estudo de difração de Raios-X em função da temperatura. Infelizmente não conseguimos chegar a uma conclusão definitiva quanto à transição estrutural. O estudo que fizemos das propriedades magnéticas desta ludwigita nos permitiu observar a existência de um ordenamento provavelmente antiferromagnético a 42 K que apresenta ferromagnetismo fraco, uma fase ferromagnética abaixo de 10 K com campo coercitivo elevado e um apreciável deslocamento do ponto de irreversibilidade da magnetização em função da orientação do cristal. Fizemos também diversas tentativas para sintetizar uma terceira ludwigita homometálica, a $Mn_3O_2BO_3$, e a hulsita $Mn_2SrO_2BO_3$ que já teriam ambas sido sintetizadas por pesquisadores alemães. Não tivemos sucesso nesta empreitada da mesma forma que autores franceses e suecos, experientes na síntese de oxi-boratos, também não conseguiram sintetizar esta ludwigita. Revendo uma extensa literatura verificamos que não existem ludwigitas sem ferro ou sem metais de transição $3d$ mais pesados que o ferro. Esta constatação nos levou a pensar que as hulsitas, por terem estruturas próximas as da ludwigita, estariam também sujeitas à mesma regra.

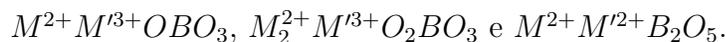
O Capítulo 2 apresenta um resumo das propriedades cristalográficas e magnéticas dos boratos anidros. No Capítulo 3 estão descritos os métodos utilizados para obter os monocristais de $Co_3O_2BO_3$ e as tentativas de síntese da ludwigita e da hulsita de manganês. Nos Capítulos 4 e 5 estão os resultados de difração de Raios-X em monocristal de $Co_3O_2BO_3$ realizados no Instituto de Física da USP de São Carlos e de magnetometria realizados no Instituto de Física da UFRJ respectivamente. No Capítulo 6 está a discussão dos resultados e no Capítulo 7 as conclusões. O Apêndice apresenta os resultados de difração de Raios-X, em um de nossos monocristais de ludwigita de cobalto, obtidos pelo Dr. Jan Janczeck do *Institute of Low Temperature and Structure Research* de Wrocław, Polônia.

2 *Boratos Anidros*

Os boratos anidros têm sido estudados por numerosos pesquisadores em diversos países nas últimas décadas. Estes materiais possuem, em geral, metais de transição $3d$ o que lhes confere propriedades físicas interessantes tais como: onda de densidade de carga e spin, cadeias magnéticas desordenadas, coexistência de paramagnetismo e ordem magnética etc.

Nos boratos anidros que apresentam alta anisotropia estrutural, o boro possui coordenação trigonal formando os grupos aniônicos *ortoborato* $(BO_3)^{3-}$ ou *piroborato* $(B_2O_5)^{4-}$. Aqueles que possuem o grupo ortoborato são frequentemente chamados de *oxi-boratos*, pois possuem um ou dois íons de oxigênio por fórmula química não ligados ao boro. Nos piroboratos, ao contrário, todos os íons de oxigênio estão ligados aos íons de boro. A anisotropia estrutural é revelada pela morfologia dos cristais que crescem sob a forma de agulhas ou plaquetas. Os boratos, nos quais o boro tem coordenação tetragonal, não possuem anisotropia estrutural notável [1].

Os boratos anidros de alta anisotropia estrutural cristalizam em quatro estruturas principais: *warwickitas*, *ludwigitas*, *piroboratos* e *hulsitas*. As fórmulas químicas associadas às três primeiras estruturas são respectivamente:



As hulsitas sintéticas e naturais conhecidas até agora são boratos de ferro, de manganês ou de níquel. A fórmula química geral para as hulsitas de ferro é

$(Fe^{2+}, Mg)_2(Fe^{3+}, Sn^{4+})O_2BO_3$ [2]. Para as hulsitas de níquel a fórmula química geral é $Ni_{5.33}M_{0.67}B_2O_{10}$ onde $M = Ta, Nb$ e Sb [3].

Utzolino e Bluhm [14] afirmam ter sintetizado uma hulsita de manganês-estrôncio ($Mn_2SrO_2BO_3$).

Em todas as estruturas os metais M e M' encontram-se sempre no centro de octaedros cujos vértices são ocupados por íons de oxigênio. Estes octaedros possuem arestas comuns formando paredes em ziguezague no caso das ludwigitas e fitas no caso das warwickitas e dos piroboratos. Se M e M' são íons do mesmo elemento químico, o borato é dito *homometálico* e apresenta propriedades de semi-condutor caso tenham valências diferentes. Neste caso M é obrigatoriamente um íon de um metal de transição $3d$. As warwickitas de metais de transição $3d$ devem sempre conter em sua fórmula química um íon de ferro ou de outro metal $3d$ mais leve que o ferro. Nas ludwigitas, ao contrário, deverá conter pelo menos um íon de ferro ou de outro metal $3d$ mais pesado que o ferro. Esta é a regra geral.

Os boratos até agora estudados mostraram anisotropia essencialmente unidimensional. A hulsita, entretanto, devido à sua estrutura, espera-se que seja um borato bidimensional. Por isso existe grande interesse em conhecer suas propriedades físicas. Abaixo fazemos um sumário das principais propriedades estruturais e magnéticas de cada uma destas famílias de boratos.

2.1 Warwickitas

A estrutura esquemática das warwickitas, projetada no plano (a, b) aparece na Figura 1 [4]. Podemos observar nesta figura paralelogramos que são secções ortogonais de sub-estruturas, semelhantes a fitas, que se estendem ao longo

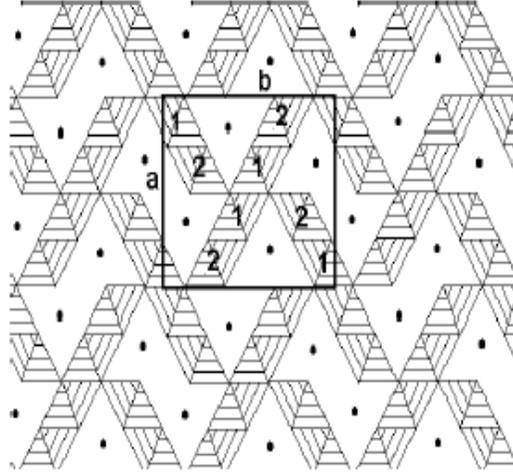


Figura 1: Estrutura esquemática da warwickita projetada no plano a, b . Os dois sítios cristalográficos ocupados pelos metais estão indicados, bem como a cela unitária. Os paralelogramos hachurados são secções retas das fitas formadas por quatro colunas de octaedros de oxigênios com arestas comuns [4].

do eixo c . Estas sub-estruturas são formadas por octaedros de oxigênio com arestas comuns. Estes octaedros formam quatro colunas, ao longo das fitas, e seus centros definem dois tipos de sítios cristalográficos para os metais: dois nas colunas das bordas (sítios 2) e dois nas colunas do meio das fitas (sítios 1). No interior de cada fita os sítios metálicos formam uma rede triangular. Veja Figura 2.

As warwickitas heterometálicas ($M \neq M'$) têm estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pnam$. Aquelas formadas por um íon $3d$ e outro não magnético, como a warwickita $MgTiOBO_3$ por exemplo, formam cadeias magnéticas desordenadas. Neste borato, a susceptibilidade magnética das cadeias depende da temperatura como $T^{-\alpha}$ até pelo menos 300 mK e a magnetização depende do campo como $H^{1-\alpha}$ [5]. Este comportamento indica que as cadeias apresentam uma *Random Singlet Phase* caracterizada pela formação de pares singletos de spins com afastamento aleatório entre os spins de um mesmo par.

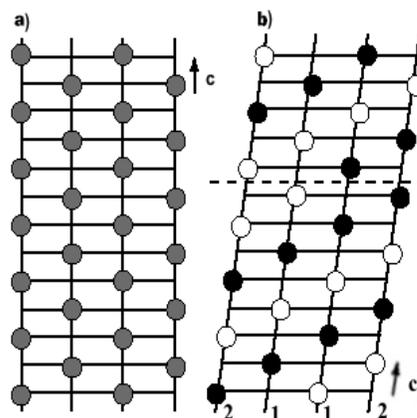


Figura 2: Rede triangular formada pelos íons metálicos no interior de uma fita da warwickita homometálica de ferro. O painel **a)** mostra o Fe_2OBO_3 ortorrômbico onde os sítios são ocupados aleatoriamente por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . O painel **b)** mostra o Fe_2OBO_3 monoclinico com os sítios metálicos ocupados alternadamente pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} [6].

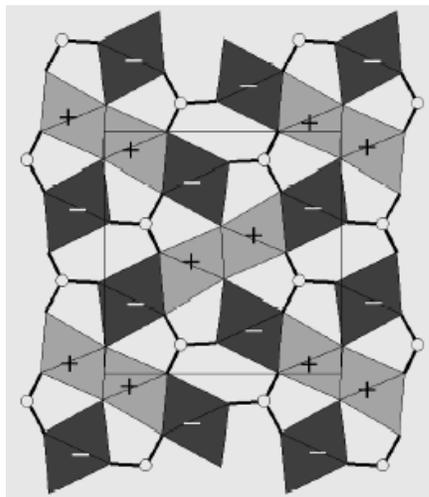


Figura 3: Ordenamento magnético da warwickita de ferro. Os sinais + e - indicam spins paralelos e antiparalelos ao eixo c . O retângulo indica os lados a (vertical) e b (horizontal) da célula unitária [6].

As warwickitas homometálicas apresentam anisotropia bem menos pronunciada pois os dois íons metálicos são magnéticos o que faz com que estas warwickitas apresentem ordem magnética a temperaturas relativamente elevadas. As duas únicas warwickitas homometálicas conhecidas são monoclinicas abaixo da temperatura ambiente.

A warwickita de ferro, Fe_2OBO_3 , é ortorrômbica acima de 317 K , grupo espacial $Pnam$. Ao passar para monoclinica, grupo espacial $P2_1/c$, apresenta um ordenamento de cargas: os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} se arranjam alternadamente na rede triangular. Veja Figura 2b. Este material se ordena antiferromagneticamente abaixo de $T_C = 155\text{ K}$ com ordem ferromagnética ao longo de cada coluna de uma fita. Veja Figura 3. O antiferromagnetismo não é perfeito porque o bloqueio do momento angular depende do sítio. Por esta razão existe um pequeno momento residual de $0.06\mu_B$ por fórmula química [6].

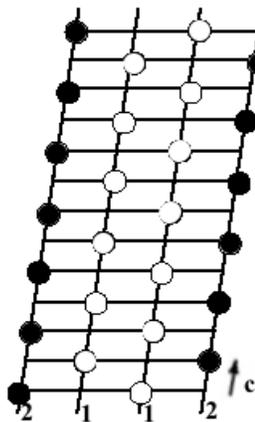


Figura 4: Ordenamento de cargas na warwickita Mn_2OBO_3 . Os círculos vazios representam os íons Mn^{3+} e os cheios os sítios Mn^{2+} [7].

A outra warwickita homometálica, Mn_2OBO_3 , também é monoclinica com grupo espacial $P2_1/n$. Esta se ordena antiferromagneticamente abaixo de $T_N = 26\text{ K}$ [7, 8]. Nesta warwickita os íons Mn^{3+} ocupam os sítios (1) enquanto os íons divalentes ocupam os sítios (2), ou seja, o ordenamento de

cargas é diferente daquele existente na warwickita de ferro. Veja Figura 4. Ao longo de cada coluna de uma fita a ordem é antiferromagnética e, entre colunas, a ordem é complexa. Veja Figura 5. Este ordenamento implica em uma grande frustração que é responsável pela baixa temperatura de ordenamento e pelo baixo momento magnético dos íons Mn^{3+} no sítio (1): cerca de $1\mu_B$ [7].

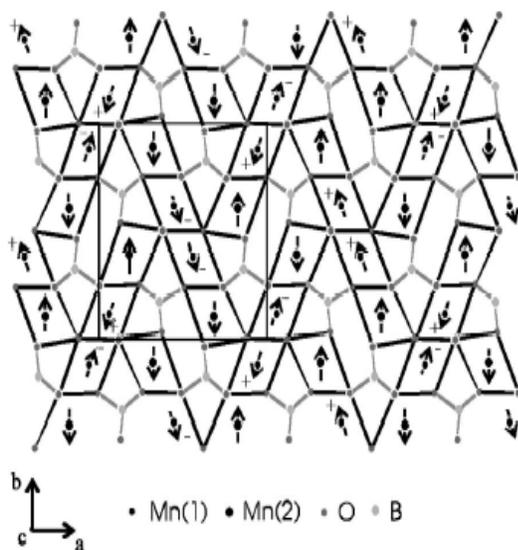


Figura 5: Ordenamento dos spins na warwickita Mn_2OBO_3 . Ao longo de cada coluna de octaedros o acoplamento é antiferromagnético. Os momentos magnéticos estão no plano (a, b) [7].

2.2 Ludwigitas

As ludwigitas têm, em geral, estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pbam$ ($n^\circ 55$), exceto as ludwigitas $Ni_5HfB_2O_{10}$ e $Ni_5SnB_2O_{10}$ que têm grupo espacial $Pbnm$ ($n^\circ 62$). As ludwigitas monoclinicas conhecidas são as de cobre com grupo espacial $P2_1/c$ ($n^\circ 14$). A estrutura esquemática da ludwigita projetada no plano (a, b) aparece nas Figuras 7a e 8a. Os octaedros de oxigênio possuem

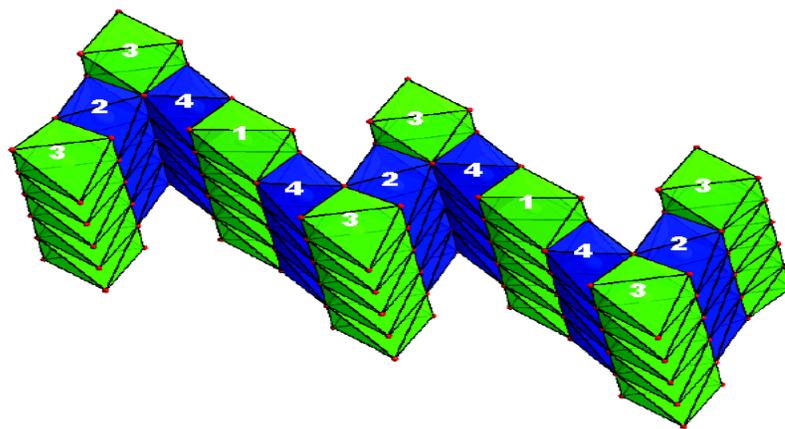


Figura 6: Sub-estrutura sob a forma de parede em zig-zague composta por octaedros de oxigênios (nas cores verde e azul) para a ludwigita. Os íons de oxigênio são representados pelos pontos vermelhas.

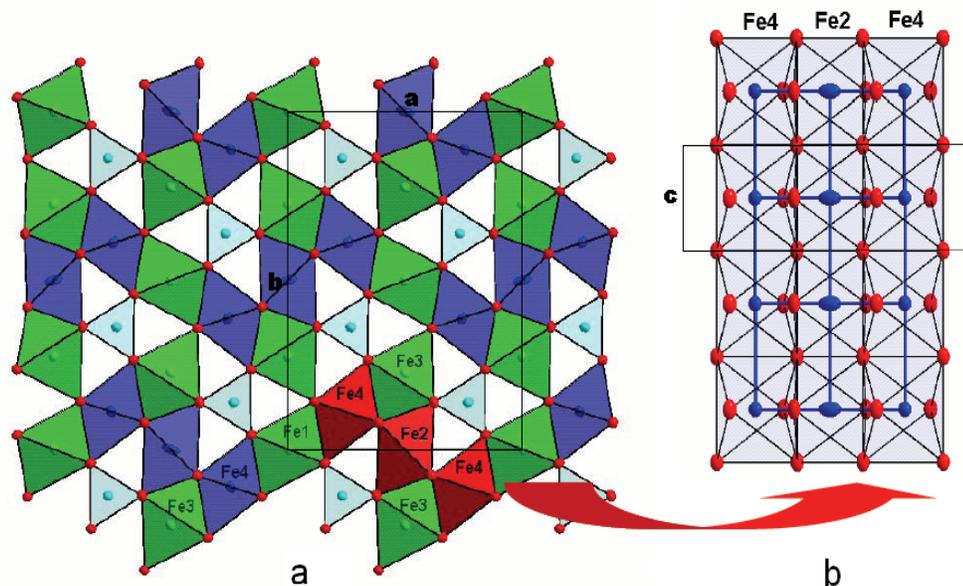


Figura 7: **a** Estrutura esquemática da ludwigita projetada no plano (a,b) . Os quatro sítios cristalográficos dos metais estão indicados. Os íons de oxigênios estão representados na cor vermelha e os íons de boro na cor azul. **b** Escada de três pernas I formada pelos octaedros que contêm os sítios 4-2-4. Os círculos azuis representam os íons metálicos.

arestas comuns, como nas warwickitas, e formam paredes em ziguezague (veja Figura 6) que se estendem ao longo do eixo c . O boro mantém estas paredes unidas ligando três íons de oxigênio em duas paredes adjacentes. Os íons metálicos estão localizados no centro dos octaedros em quatro sítios cristalográficos distintos indicados nas três figuras citadas.

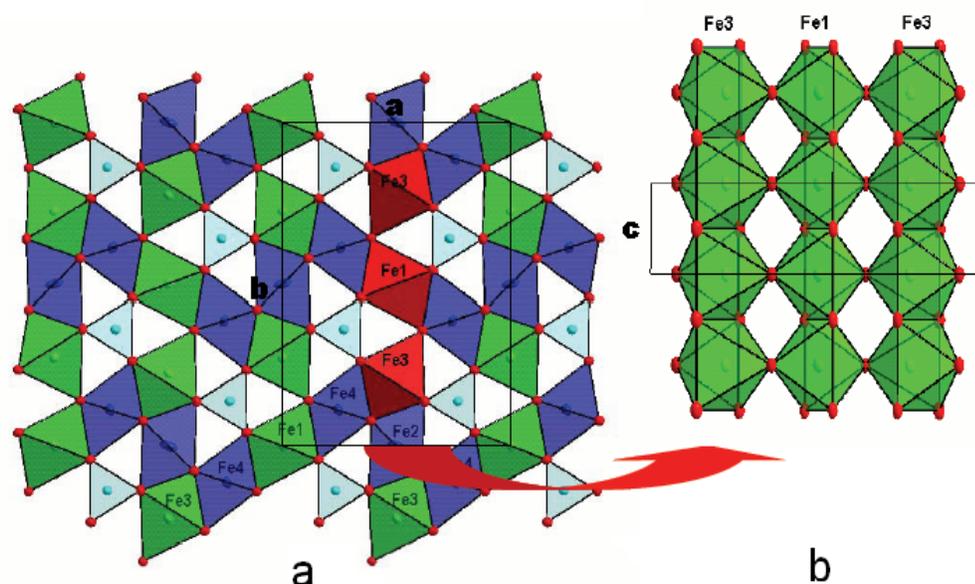


Figura 8: **a** Estrutura esquemática da ludwigita projetada no plano (a,b) . Os quatro sítios cristalográficos dos metais estão indicados. Os íons de oxigênios estão representados na cor vermelha e os íons de boro na cor azul. **b** Escada de três pernas II formada pelos octaedros que contêm os sítios 3-1-3.

Uma outra forma de analisar a estrutura da ludwigita é dividi-la em duas sub-estruturas, I e II, formadas pelos octaedros que contêm os sítios 4-2-4 e 3-1-3 respectivamente. Veja as Figuras 7b e 8b. Estas duas sub-estruturas têm a forma de escadas de três pernas. Na sub-estrutura I os octaedros possuem arestas comuns enquanto na II estes estão ligados por um vértice. As ludwigitas apresentam duas temperaturas diferentes de ordenamento magnético: uma para os íons divalentes e outra para os trivalentes. Este é o caso da ho-

homometálica $Fe_3O_2BO_3$ [9] e da heterometálica $Ni_2FeO_2BO_3$ [10]. A primeira apresenta ainda uma transição estrutural bem acima das temperaturas de ordenamento magnético o que implica no aparecimento de uma onda transversal de densidade de carga nas escadas I comensurável com a rede. A existência de uma onda de densidade de carga é uma demonstração da forte anisotropia estrutural existente neste material. Nesta transição os íons dos sítios 2 se deslocam alternadamente ao longo de cada degrau fazendo com que os sítios 4 se transformem em dois grupos de sítios distintos designados por sítios 4 e 5 na Figura 9 [11]. O grupo espacial da fase de baixa temperatura é $Pbnm$ ($n^\circ 62$).

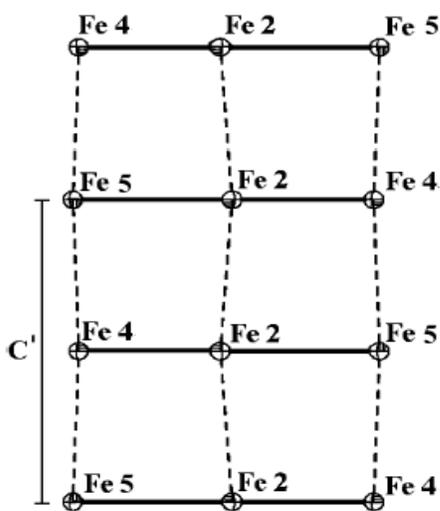


Figura 9: Deslocamento dos íons de ferro dos sítios 2 na fase estrutural de baixa temperatura para a ludwigita $Fe_3O_2BO_3$. Os sítios 4 e 5 se alternam em cada degrau [11]. $C' = 2c$ (Veja Figura 7).

As duas únicas ludwigitas homometálicas conhecidas são a de ferro [12] e a de cobalto [13], esta última tema do presente trabalho. Nos Capítulos 4 e 5 estão expostos nossos resultados de difração de Raios-X e de magnetometria na ludwigita de cobalto. Nos mesmos capítulos estão os resultados das mesmas medidas obtidos anteriormente para a ludwigita de ferro. Devemos mencionar

que Utzolino e Bluhm [14] pretendem ter sintetizado a ludwigita homometálica de manganês $Mn_3O_2BO_3$. Antes destes autores, Capponi [15] e Norrestam [17] já tinham tentado esta síntese sem sucesso. No Capítulo 3 do presente trabalho mencionaremos nossas tentativas também infrutíferas de sintetizar este oxi-borato.

2.3 Piroboratos

Os dois piroboratos cujas propriedades magnéticas já foram estudadas são o homometálico $Mn_2B_2O_5$ e o heterometálico $MnMgB_2O_5$ [18]. Ambos são isolantes elétricos. Na Figura 6 aparece a estrutura esquemática do piroborato projetada no plano (b, c) . Esta estrutura possui simetria triclínica com grupo espacial P-1 ($n^\circ 2$). Nesta Figura, as fitas e os grupos aniônicos $(B_2O_5)^{4-}$ aparecem claramente. Devemos notar que as fitas não se tocam como é o caso na estrutura das warwickitas.

O piroborato homometálico $Mn_2B_2O_5$ é um antiferromagneto convencional porém com forte anisotropia magneto-cristalina. Sua temperatura de Néel é 24 K. Suas isotermas de magnetização apresentam degraus que indicam transições do tipo *spin-flop* para diferentes pares de sítios metálicos. O piroborato heterometálico $MnMgB_2O_5$ mostra um comportamento magnético semelhante ao da warwickita $MgTiOBO_3$ mas seus spins congelam em um estado vítreo abaixo de 600 mK.

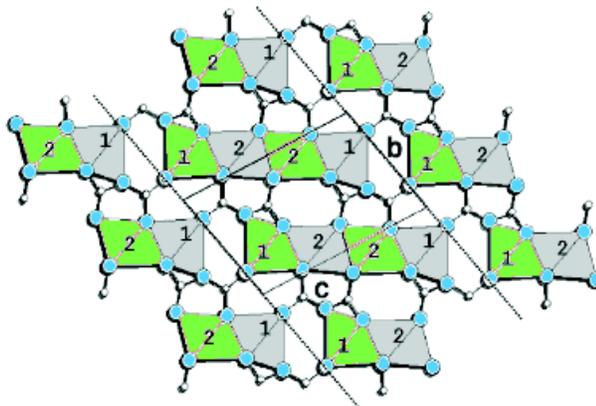


Figura 10: Estrutura esquemática do piroborato projetada no plano bc . Os círculos azuis representam os íons de oxigênio enquanto os brancos representam o boro. O grupo aniônico $(B_2O_5)^{4-}$ pode ser claramente distinguido. As linhas pontilhadas indicam a face da cela unitária. Note que as fitas não se tocam. Os números indicam os sítios cristalográficos correspondentes aos íons metálicos [18].

2.4 Hulsitas

A estrutura das hulsitas é monoclinica com grupo espacial $P2/m$ ($n^\circ 10$) para as de ferro, Mn-Sn e Ni-Sb. As de Ni-Ta e Ni-Nb possuem grupo espacial $C2/c$ ($n^\circ 15$). A Figura 7 mostra a projeção no plano (a, c) da estrutura $P2/m$. As duas estruturas contêm planos de octaedros com arestas comuns contendo principalmente M^{2+} e M^{3+} no caso das hulsitas de ferro [2] e de manganês [14]. No caso das hulsitas de níquel [3] este plano é formado por octaedros de $Ta^{5+}O_6$, $Nb^{5+}O_6$ ou $Sb^{5+}O_6$ cercados por octaedros de $Ni^{2+}O_6$.

A hulsita de ferro é variável em composição e forma uma série isomorfa que inicia com $Mg_2(Fe^{3+}, Sn^{4+})O_2BO_3$ e termina com $Fe_2(Fe^{3+}, Sn^{4+})O_2BO_3$. A razão Sn^{4+}/Fe^{3+} , entre o número de íons, pode variar entre 14% e 18% [19].

A susceptibilidade magnética das hulsitas de níquel foi medida por Bluhm e Muller-Buschbaum [3]. Todas apresentaram um aumento abrupto da susceptibilidade, entre 150 K e 200 K e ordem antiferromagnética abaixo de 40 K . Desconhecemos qualquer medida magnética para as hulsitas de ferro e de manganês.

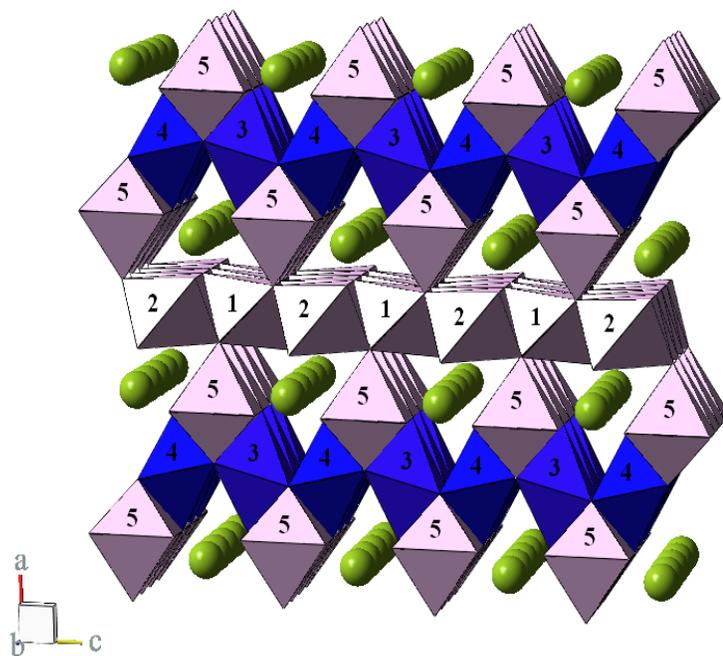


Figura 11: Estrutura da hulsita mostrada no plano ac perpendicular ao eixo b . A figura mostra os diferentes sítios cristalográficos ocupados pelos metais.

3 *Síntese dos Oxi-boratos*

Neste capítulo mostraremos os métodos de síntese dos oxi-boratos abordados no presente trabalho.

3.1 **Tentativa de síntese da ludwigita e da hul-sita de manganês**

A primeira tentativa de síntese da ludwigita de manganês, $Mn_3O_2BO_3$, foi baseada na rota proposta por Utzolino e Bluhm [14]. Uma mistura do carbonato $MnCO_3$ com o dióxido MnO_2 na proporção molar de 5 : 1, acrescida de excesso do óxido B_2O_3 , foi aquecida em cadinho de alumina sob fluxo de argônio. O programa de aquecimento compreendia um patamar a $400^\circ C$ e outro a $1150^\circ C$ por uma hora cada, seguidos de um esfriamento até $400^\circ C$ em 36 horas. O produto obtido, sob a forma de pó, não apresentou sinais de ludwigita no difratograma de Raios-X.

Uma segunda tentativa foi realizada a partir da mistura de warwickita Mn_2OBO_3 com o monóxido MnO . Sintetizamos inicialmente a warwickita a partir da rota proposta por Norrestam et al.[17] que consiste no aquecimento de uma mistura do nitrato $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ com o ácido H_3BO_3 na proporção molar de 4 : 2. Esta mistura foi aquecida em cadinho de platina, em contato com o ar, a $700^\circ C$ por 72 horas e esfriada até a temperatura ambiente em 5

horas. O produto deste cozimento, sob a forma de pó, foi analisado por difração de Raios-X. O difratograma, analisado pelo método de Rietvelt, revelou que a warwickita obtida tinha pureza superior a 99%. Veja figura 12.

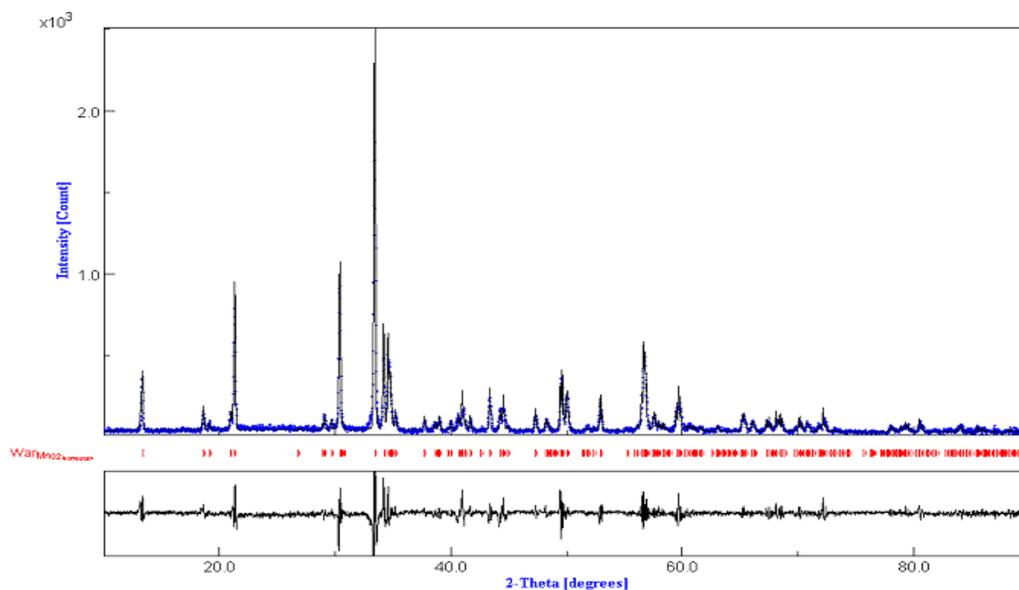


Figura 12: Difratograma da warwickita homometálica de manganês sob a forma de pó obtida no difratômetro D8 do IF-UFF.

Em seguida fizemos uma mistura da warwickita por nós obtida com MnO na proporção molar de 1 : 1 acrescida de B_2O_3 como fundente. Esta mistura foi aquecida em cadinho de alumina, em atmosfera de argônio, utilizando o mesmo programa de aquecimento proposto por Utzolino e Bluhm[14] e citado anteriormente. Obtivemos como produto principal warwickita de manganês sob forma de agulhas monocristalinas sem sinal algum da ludwigita de manganês. Devemos mencionar que Norrestam et al.[17] e Capponi[15] também tentaram sintetizar esta ludwigita sem sucesso.

O primeiro passo para a tentativa de síntese da hulsita de manganês-estrôncio, $Mn_2SrO_2BO_3$, também foi repetir a rota de Utzolino e Bluhm[14]. Foi feita uma mistura do carbonato $MnCO_3$ com os nitratos $Ba(NO_3)_2$ e

$Sr(NO_3)_2$ e o óxido B_2O_3 na proporção molar de 4 : 1 : 1 : 0.5. Esta mistura foi aquecida em cadinho de platina em fluxo de argônio segundo o programa: aquecimento até 400° , $600^\circ C$ e $1000^\circ C$ com paradas em cada uma destas temperaturas por 1 hora. Em seguida a amostra foi esfriada até $900^\circ C$ em cinco horas e depois até $400^\circ C$ em dez horas. O pó obtido não apresentava sinais de hulsita no difratograma de Raios-X.

Uma segunda tentativa foi feita através da mistura do nitrato $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ com o óxido SrO e o ácido H_3BO_3 na proporção molar de 2 : 1 : 1. Esta mistura foi aquecida em cadinho de platina em contato com o ar. Utilizamos três diferentes programas de aquecimento para esta mistura: aquecimento a $850^\circ C$, $880^\circ C$ e $900^\circ C$ por 72 horas em cada tentativa respectivamente. O pó obtido apresentava sinais de hulsita no difratograma de Raios-X. Entretanto a quantidade era pequena e não conseguimos obter, por recozimento, cristais suficientemente grandes que pudessem ser separados. As fases predominantes foram Mn_3O_4 , Mn_2OBO_3 e SrB_2O_4 .

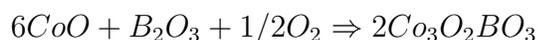
Uma última tentativa de obter esta hulsita foi feita a partir da mistura de warwikita Mn_2OBO_3 com o óxido SrO aquecido em cadinho de platina em vácuo. Esta mistura foi cozida em três diferentes programas:

- 1) aquecida a $725^\circ C$ por 80 horas.
- 2) aquecida a $880^\circ C$ por 80 horas.
- 3) aquecida utilizando o programa de aquecimento de Utzolino e Bluhm [14] acima citado.

Em nenhuma destas tentativas houve sinais de hulsita no difratograma de Raios-X.

3.2 Síntese da ludwigita homometálica de cobalto.

O sistema Co - B - O foi estudado em detalhe por Rowsell et al. [16]. Além da ludwigita, estes autores sintetisaram a kotoita $Co_3(BO_3)_2$, o piroborato $Co_2B_2O_5$, o tetraborato CoB_4O_7 e um novo borato de fórmula $Co_4(BO_2)_6O$. Todos estes boratos foram obtidos por reação sólida a partir da respectiva mistura estequiométrica prensada de um precursor contendo Co^{2+} (carbonato ou monóxido) com ácido bórico H_3BO_3 ou B_2O_3 . O produto da reação foi recristalizado com o uso de ácido bórico H_3BO_3 ou de borax $Na_2B_4O_7$ como fundentes. Os fundentes baixam a temperatura de fusão dos óxidos aumentando enormemente a probabilidade de contato das moléculas dos reagentes. Nós realizamos a síntese da ludwigita homometálica utilizando a rota de Norrestam et al.[13] que não difere muito daquela de Rowsell et al. Misturamos monóxido de cobalto CoO com o óxido de boro B_2O_3 e borax na proporção molar de 6 : 1 : 6 e aquecemos a mistura em contato com o ar utilizando cadinho de platina. A reação obedece à seguinte equação:



A mistura foi aquecida a $950^\circ C$ por 12 horas e esfriada em 36 horas até $600^\circ C$. O produto obtido foi lavado em água fervente por algumas horas com a finalidade de retirar o excesso do borax.

O produto do cozimento sob a forma de pó foi analisado por difração de Raios-X que revelou a presença de $Co_3O_2BO_3$ e do spinélio Co_3O_4 em proporções equivalentes. Veja o difratograma na figura 13. Os respectivos cristais, extremamente pequenos, eram visíveis ao microscópio, porém não puderam ser separados por nenhum método mecânico. A amostra resultante foi, então, recristalizada por aquecimento a $1000^\circ C$ durante 24 horas em borax e esfriada até $600^\circ C$ por 36 horas. Após o recozimento, foi lavada em água quente. Os

monocristais de $Co_3O_2BO_3$ agora obtidos, apresentavam forma prismática, alguns chegando a medir cerca $0,25\text{ mm}$ de comprimento. Estes puderam ser separados dos cristais de spinélio, octaédricos, com o auxílio de uma pinça e do microscópio.

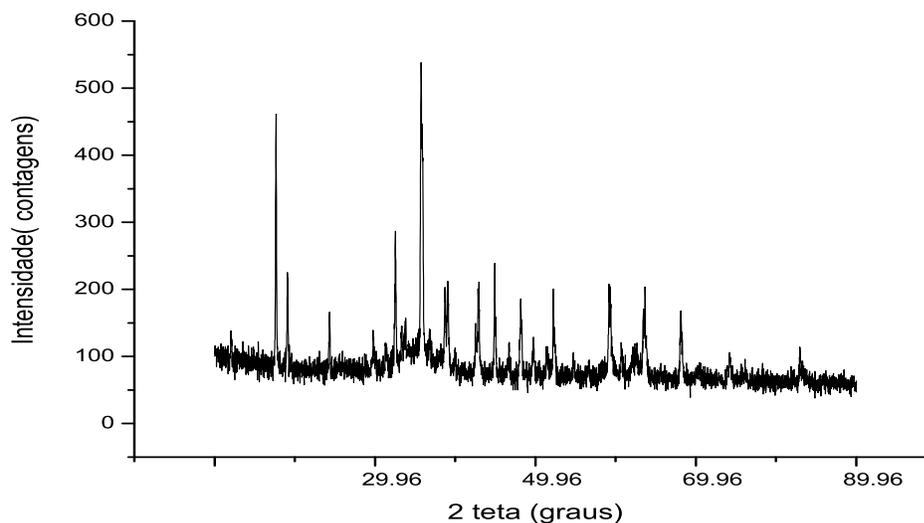


Figura 13: Difratograma da ludwigita homometálica de cobalto sob a forma de pó obtido pelo difratômetro D8 do IF-UFF.

Os cristais obtidos foram separados para medidas de difração de Raios-X em função da temperatura, de magnetização e de calorimetria.

A ludwigita de cobalto foi aquecida até $1200^{\circ}C$ no Calorímetro Diferencial NETZSCH, modelo Pegasus 404 do Laboratório. A diferença de temperatura, em volts, entre a amostra (colocada em cadinho de platina) e a referência (cadinho de platina vazio) foi registrada em função da temperatura da referência. Veja Figura 14. Esta medida revelou que o ponto de fusão da ludwigita de cobalto é aproximadamente $1100^{\circ}C$. Até $1200^{\circ}C$ as perdas de oxigênio são desprezíveis pois o aquecimento praticamente não alterou a massa da amostra. Estas medidas mostram que este composto é bastante robusto em relação à

decomposição térmica.

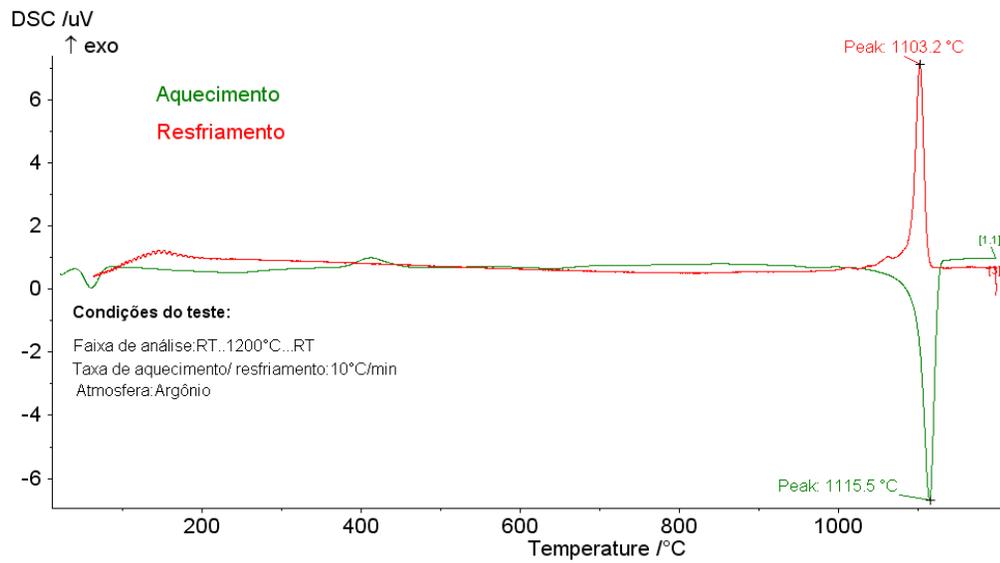


Figura 14: Diferença de temperatura entre a amostra e a referência versus temperatura. O pico para baixo representa a fusão e o pico para cima a solidificação da ludwigita de cobalto.

4 *Difração de Raios-X em monocristal da ludwigita de cobalto*

Medidas de difração de Raios-X em monocristal da ludwigita homometálica de cobalto foram realizadas no Instituto de Física da USP em São Carlos com a supervisão do professor Javier Ellena. Foi utilizado um difratômetro *Enraf-Nonius* equipado com detector Kappa CCD utilizando radiação K- α do Mo monocromatizada por grafite ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$).

Os seguintes programas computacionais foram utilizados:

- COLLECT [20] para coletar os dados experimentais;
- HKL Denzo-Scalepack [21] para indexar as reflexões comparando as posições dos pontos luminosos da figura de difração com as tabelas internacionais e conseqüentemente determinar o grupo espacial e os parâmetros de rede;
- As correções de absorção foram efetuadas utilizando o método de multi-varreduras [22];
- SHELXS-97 [23] para determinar, em primeira aproximação a estrutura da base utilizando os mapas de Patterson;
- SHELXL-97 [24] para refinar a posição dos diversos íons que constituem

a base do cristal. Este refinamento é feito comparando o módulo dos fatores de estrutura teóricos, obtidos a partir de coordenadas iniciais dos íons, com as intensidades experimentais das reflexões. Esta comparação é feita utilizando o método dos mínimos quadrados. A expressão teórica do fator de estrutura é

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i \left(\frac{hx_j}{a} + \frac{ky_j}{b} + \frac{lz_j}{c} \right) \quad (4.1)$$

onde o índice j corre sobre os átomos da base, (a,b,c) são as dimensões da cela unitária, (x_j, y_j, z_j) e f_j são respectivamente as coordenadas e o fator de espalhamento do j -ésimo íon da base.

As figuras 15 e 16 mostram o cristal de $Co_3O_2BO_3$ utilizado para o estudo de difração de Raios-X. A imagem em cinza escuro se refere à foto do cristal obtida pelo sistema ótico do equipamento. As faces desenhadas em linha preta foram ajustadas de modo a melhor descrever o cristal. Seis faces são paralelas ao eixo Ox e duas quase perpendiculares a este eixo. Os respectivos índices de Miller, em relação aos eixos mostrados nas figuras, estão indicados na Tabela 1. A parte da imagem que ficou fora do ajuste são restos do fundente. Estas impurezas não afetam a medida pois são pouco maciças.

índices de Miller das normais às faces do cristal(h,k,l)	distância da face ao centro do cristal (mm)
0, 1, 1	0.062000
0, 1, -2	0.077000
0, -1, -1	0.062000
0, 1, -1	0.066000
0, -1, 3	0.064000
0, -3, 4	0.064000
-10, -2, -3	0.099000
19, -1, 2	0.072000

Tabela 1: Índices de Miller de todas as faces do cristal

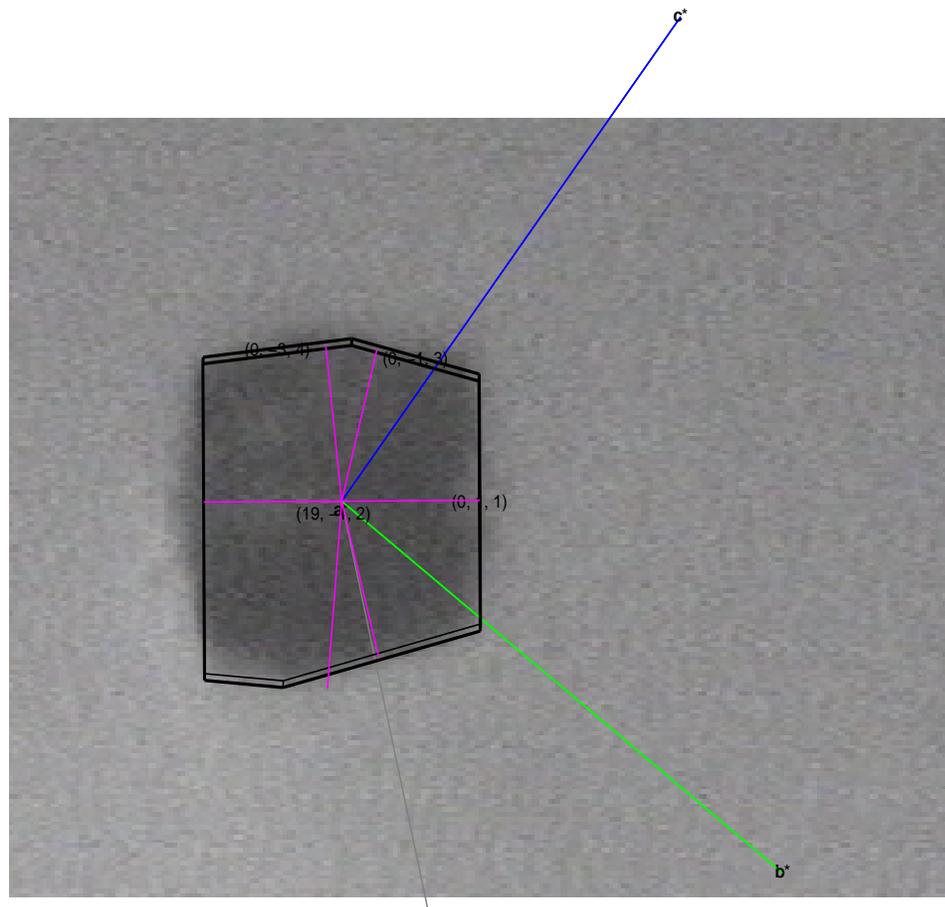


Figura 15: Sistema de eixos adotados para realização das medidas visto em relação às faces do cristal. Vista I.

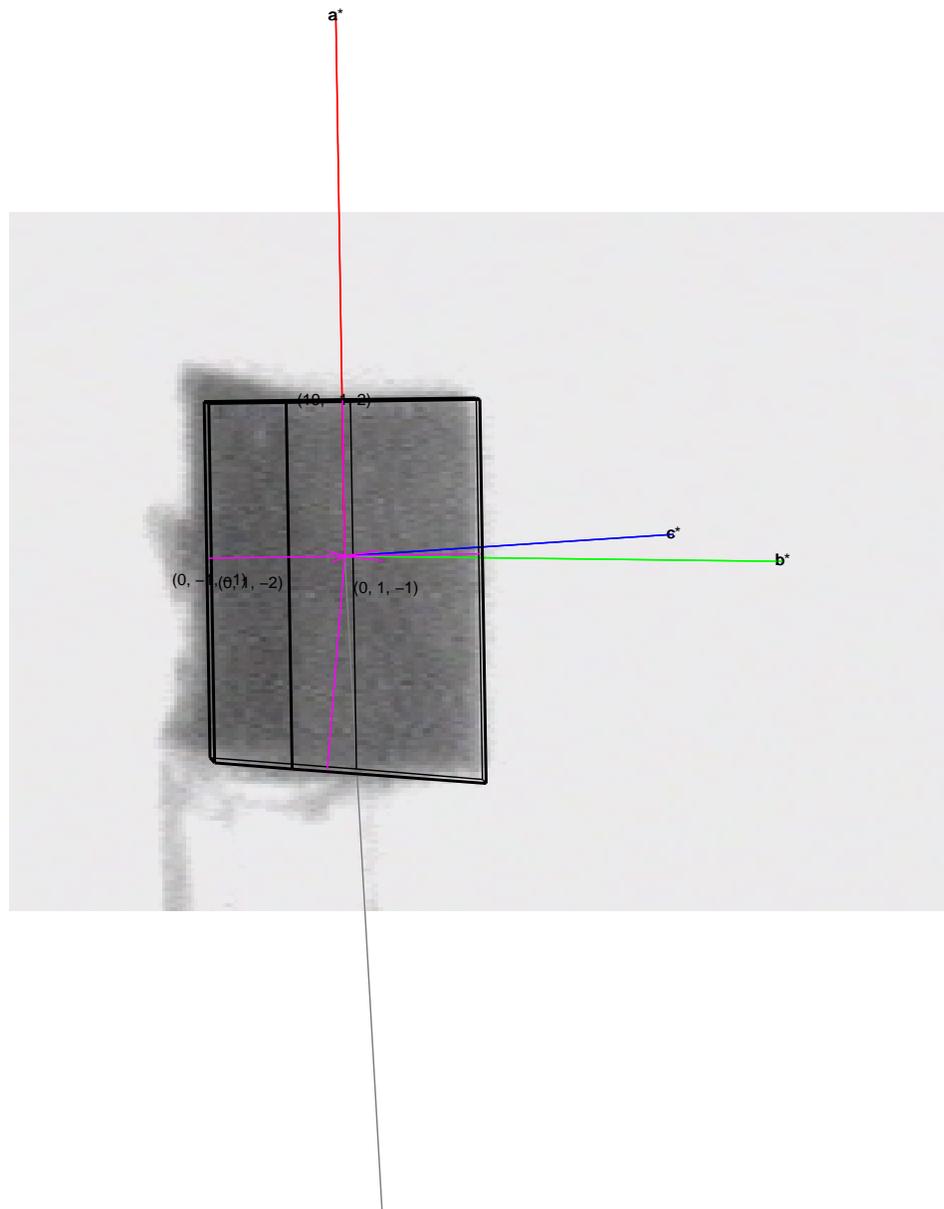


Figura 16: Sistema de eixos adotados para realização das medidas visto em relação às faces do cristal. Vista II.

4.1 Medidas a temperatura ambiente

Os resultados obtidos foram revisados pelo programa PLATON e estão resumidos nas Tabelas 2, 4, 5 e 6. Podemos observar que a ludwigita de cobalto à temperatura ambiente possui simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbam com parâmetros de rede semelhantes aos encontrados para a ludwigita homometálica de ferro reportada por Mir et al.[11].

Temperatura	297 K
simetria	ortorrômbica
grupo de espaço	Pbam n° 55
dimensões da unidade de célula	$a = 9,3040(2) \text{ \AA}$ $b = 11,9560(4) \text{ \AA}$ $c = 2,9690(6) \text{ \AA}$
volume da célula	$V = 330,27(7) \text{ \AA}^3$
número de unidades de fórmula na célula unitária	$Z = 4$
ângulo mínimo da reflexão usado para medir a célula	$\theta_{min} = 2,910^\circ$
ângulo máximo da reflexão usado para medir a célula	$\theta_{max} = 32,032^\circ$
reflexões coletadas	6820
reflexões únicas	670
densidade	$5,3818(11) \text{ g/cm}^3$
coeficiente de atenuação μ	$14,775 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	504,0
R	0,0360

Tabela 2: Resultados das medidas de difração de Raios-X em monocristal de ludwigita de cobalto a temperatura ambiente revisados pelo programa PLATON.

A Tabela 3 mostra os parâmetros de rede obtidos por Norrestam et al. para a ludwigita de cobalto. A diferença existente entre os dois resultados talvez possa ser atribuída a faixa de ângulos e ao número de reflexões utilizados por estes autores.

Temperatura	297 K
grupo de espaço	Pbam n° 55
dimensões da unidade de célula	$a = 9,275(1) \text{ \AA}$ $b = 12,146(1) \text{ \AA}$ $c = 3,0265(3) \text{ \AA}$
volume da célula	$V = 340,95(6) \text{ \AA}^3$
número de unidades de fórmula na célula unitária	$Z = 4$
ângulo mínimo da reflexão usado para medir a célula	$\theta_{min} = 20,9^\circ$
ângulo máximo da reflexão usado para medir a célula	$\theta_{max} = 23,1^\circ$
reflexões utilizadas	24
R	0,038

Tabela 3: Resultados das medidas de difração de Raios-X em monocristal de ludwigita de cobalto a temperatura ambiente obtidos por Norrestam [13].

átomo	x/a	y/b	z/c	U
Co1	0,0000	0,5000	-1,0000	0,0080(2)
Co2	0,5000	0,5000	-0,5000	0,0076(2)
Co3	-0,00435(4)	0,22353(5)	0,0000	0,0075(2)
Co4	0,24170(5)	0,38757(4)	-0,5000	0,00668(19)
B	0,2363(4)	0,6378(3)	-0,5000	0,0071(8)
O5	-0,1249(3)	0,0797(2)	0,0000	0,0104(5)
O7	-0,1629(2)	0,2612(2)	-0,5000	0,0082(5)
O9	0,1586(3)	0,5402(2)	-0,5000	0,0091(5)
O10	0,1147(3)	0,35816(19)	0,0000	0,0077(5)
O11	0,1164(3)	0,13938(18)	-0,5000	0,0094(5)

Tabela 4: Coordenadas atômicas fracionadas e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente U (em \AA^2) para $Co_3O_2BO_3$ obtidos para temperatura ambiente.

operações de simetria
x, y, z
$-x, -y, z$
$x + 1/2, -y + 1/2, -z$
$-x + 1/2, y + 1/2, -z$
$-x, -y, -z$
$x, y, -z$
$-x - 1/2, y - 1/2, z$
$x - 1/2, -y - 1/2, z$

Tabela 5: Operações de simetria que descrevem a cela unitária para a ludwigita de cobalto a temperatura ambiente.

A coordenação octaédrica dos quatro sítios de cobalto na ludwigita cria 24 diferentes ligações do tipo Co-O. Os comprimentos destas ligações são mostrados na Tabela 6 e são fundamentais para o cálculo do número de oxidação do íon de cobalto em cada sítio. Já as ligações do tipo B-O são 3 com comprimentos de: 1,3704 Å, 1,3725 Å e 1,3877 Å respectivamente.

Co1-O	Co2-O	Co3-O	Co4-O
1,9540	1,9297	2,0036	1,9876
2,0530	2,9297	2,0036	1,9876
2,1164	1,9739	2,1473	2,1127
2,1164	1,9739	2,1473	2,1127
2,1406	1,9821	2,1473	2,1127
2,1406	1,9878	2,1473	2,1127

Tabela 6: Comprimento das ligações do tipo Co-O, em angstrom, obtidos para os quatro sítios cristalográficos do cobalto a temperatura ambiente.

Calculamos o número de oxidação Z_j dos íons de cobalto em cada sítio da ludwigita a partir das seguintes equações sugeridas por Wood e Palenik [26]:

$$Z_j = \sum_i s_{ij} \quad (4.2)$$

onde s_{ij} são grandezas definidas por

$$s_{ij} = \exp [(R_0 - r_{ij})/b], \quad (4.3)$$

r_{ij} são as distâncias entre o átomo j e seus primeiros vizinhos, R_0 depende da natureza do par da ligação ij e b é uma constante empírica igual a 0,37.

Para este cálculo tomamos o valor $R_0 = 1,670$ como sugerido por Wood e Palenik [26] para átomos com coordenação octaédrica. Utilizando as distâncias Co-O, que constam na Tabela 6, obtivemos o valor do número de oxidação para os íons de cobalto em cada sítio metálico da ludwigita. Os resultados estão na Tabela 7. Esta Tabela também mostra os valores para estes mesmos números de oxidação obtidos por Norrestam et al. [13]. Devemos notar que a soma total de elétrons doados pelos íons de cobalto em cada cela obtida a partir da Tabela 7 é 26,746 quando deveria ser 28. Esta diferença pode ser atribuída a imprecisão do valor do parâmetro R_0 utilizado. Os íons pertencentes aos sítios 1 e 3 da escada II e os íons pertencentes aos sítios 2 da escada I são divalentes, porém os íons dos sítios 4 indicam números de oxidação intermediários entre Fe^{3+} e Fe^{2+} . Estes números de oxidação se enquadram no modelo sugerido para a ludwigita de ferro (veja secção 4.3), mas neste caso o elétron que circula pelos três íons trivalentes do cobalto que formam cada degrau da escada I estaria localizado principalmente no sítio 2.

	(presente trabalho)	Norrestam et al.
Co1	1,913	2,07
Co2	2,056	-
Co3	1,977	2,03
Co4	2,725	2,45

Tabela 7: Números de oxidação obtidos a partir das equações 4.2 e 4.3 para os quatro sítios cristalográficos do cobalto à temperatura ambiente. Os resultados obtidos por Norrestam et al. [13] também aparecem.

4.2 Medidas a baixas temperaturas

A cela unitária da ludwigita homometálica de cobalto foi determinada a várias temperaturas abaixo da temperatura ambiente com o objetivo de verificar a existência de uma eventual transição estrutural semelhante àquela encontrada na ludwigita de ferro [11]. Veja Figura 9. Em 110 K observamos o aparecimento de novas reflexões, de muito baixas intensidades, indicando uma duplicação do eixo c da cela unitária semelhante àquela procurada. A célula unitária encontrada para esta temperatura possui simetria ortorrômbica, grupo espacial $Pbam$ e parâmetros de rede próximos aos da temperatura ambiente, exceto pelo parâmetro c dobrado como mostrado na Tabela 8. Estas novas reflexões deveriam se intensificar para temperaturas mais baixas porque os deslocamentos atômicos, que caracterizam esta distorsão, aumentariam. Veja seção 4.3, Figura 19. Entretanto não foi possível atingir temperaturas inferiores a 110 K por já estarmos no limite do equipamento. Este fato impediu que fizéssemos uma análise detalhada da estrutura duplicada porque os programas de tratamento de dados desprezam as reflexões muito fracas. Para conseguirmos os resultados acima mencionados foi necessário fazer manualmente uma seleção das reflexões. Medidas a 12 K foram realizadas pelo Dr. Jan Janczeck do Instituto de Baixas Temperaturas de Wroclaw, Polônia, para quem enviamos vários cristais da ludwigita de cobalto. Os resultados do Dr. Janczeck aparecem no Apêndice enquanto os resultados de difração a 110 K, que obtivemos no Instituto de Física de São Carlos, aparecem na Tabela 8.

Desde já devemos mencionar que os parâmetros de rede obtidos por Janczeck à temperatura ambiente são bem próximos daqueles obtidos por nós em São Carlos (veja as Tabelas 2 e 15) . Porém há uma discrepância aparente entre os resultados obtidos por nós e aqueles de Janczeck a baixas temperaturas. Enquanto nós sugerimos a existência de uma transição estrutural semelhante à encontrada na ludwigita de ferro, Janczeck não observa tal transição. Esta

questão para nós ainda continua em aberto, já que o cristal utilizado por Janczeck possuía dimensões maiores do que aquelas do cristal utilizado em São Carlos. Veja Apêndice. Como as reflexões que caracterizam a mudança de estrutura na ludwigita de cobalto devem ser muito fracas (veja discussão), um cristal maior pode atenuar estas reflexões a ponto de torná-las imperceptíveis e, portanto, impedir a observação da transição.

Um outro fato que deve ser levado em conta é que as reflexões características da transição por serem mais fracas tornam-se imperceptíveis diante das outras reflexões que são bem mais fortes, assim o tempo de exposição deve ser aumentado na região onde essas reflexões aparecem na tentativa de intensificá-las.

Temperatura	110 K
simetria	ortorrômbica
grupo de espaço	Pbnm n° 62
dimensões da unidade de célula	$a = 9,2980(4) \text{ \AA}$ $b = 11,9400(4) \text{ \AA}$ $c = 5,9290(6) \text{ \AA}$
volume da célula	$V = 658,23(8) \text{ \AA}^3$
número de unidades de fórmula na célula unitária	$Z = 8$
ângulo mínimo da reflexão usado para medir a célula	$\theta_{min} = 2,910^\circ$
ângulo máximo da reflexão usado para medir a célula	$\theta_{max} = 32,032^\circ$
reflexões coletadas	9725
reflexões únicas	1208
densidade	$5,4007(7) \text{ g/cm}^3$
coeficiente de atenuação μ	$14,827 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1008,0
R	0.0709

Tabela 8: Resultados obtidos pela difração de Raios-X em monocristal da ludwigita homometálica de cobalto a 110 K no Instituto de Física de São Carlos-USP.

4.3 Resultados de difração de Raios-X na ludwigita de ferro

A cela unitária para esta estrutura possui grupo espacial $Pbam$ a temperatura ambiente e $Pbnm$ a 144 K (grupos idênticos aos obtidos para a ludwigita de cobalto em São Carlos). Veja Tabela 9. Note que a 144 K o parâmetro de rede c é dobrado [11].

Estrutura a 294 K	Estrutura a 144 K
grupo espacial: $Pbam$ (n° 55)	grupo espacial: $Pbnm$ (n° 62)
$a = 9,462(2) \text{ \AA}$	$a = 9,4490(2) \text{ \AA}$
$b = 12,308(2) \text{ \AA}$	$b = 12,2823(3) \text{ \AA}$
$c = 3,075(1) \text{ \AA}$	$c = 6,1502(1) \text{ \AA}$
$V = 358,11(15) \text{ \AA}^3$	$V = 713,76(3) \text{ \AA}^3$
$Z = 4$	$Z = 8$
densidade = $4,792 \text{ g/cm}^3$	densidade = $4,809 \text{ g/cm}^3$

Tabela 9: Resultados de difração em monocristal da ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ obtidos por Mir et al.[11]

A 144 K os íons de ferro do sítio 2, pertencentes à escada I (Figura 7), se deslocam alternadamente de suas posições formando uma coluna em ziguezague como mostra a Figura 17. Devido a este deslocamento os sítios 4 se dividem em dois tipos de sítios distintos que chamaremos de sítios 4 e 5 respectivamente. Assim a escada I agora será formada por degraus 4-2-5 e 5-2-4 alternadamente. Desta forma o parâmetro de rede na direção da escada (c) dobra como visto acima. Isto significa que todas as reflexões que existem acima de 283 K aparecem com l dobrado, e portanto par, abaixo de 283 K, já que a distância interplanar d deve se manter constante. As reflexões com l ímpar existentes abaixo de 283 K não existem acima desta temperatura. Veja Figura 18. Para deixar mais clara a duplicação de l é bom recorrer à expressão

que nos dá d para o sistema ortorrômbico:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.4)$$

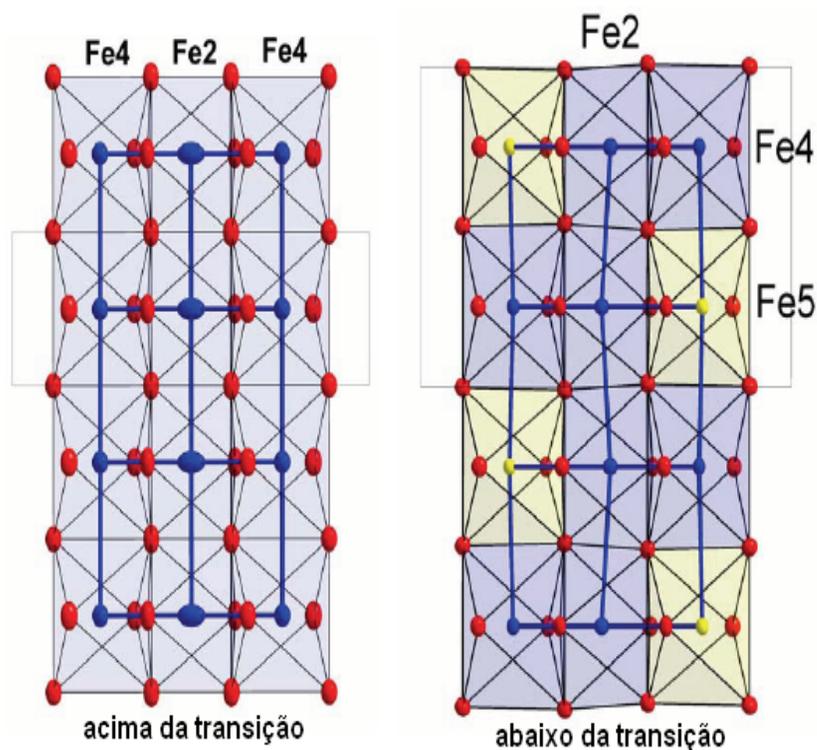


Figura 17: Esquema da escada I acima e abaixo da transição estrutural. Observe que abaixo da transição os íons de ferro do sítio 2 se deslocam ligeiramente do centro em forma de ziguezague. Os círculos vermelhos representam os íons de oxigênio, os azuis representam os íons de ferro dos sítios 2 e 4 e os amarelos os íons de ferro dos sítios 5 [27].

O deslocamento do sítio 2 começa a ocorrer em 283 K e atinge o seu máximo em torno de 140 K, como mostrado na Figura 19 [27]. À medida que este deslocamento se aproxima de seu máximo as reflexões para l ímpar ficam mais intensas.

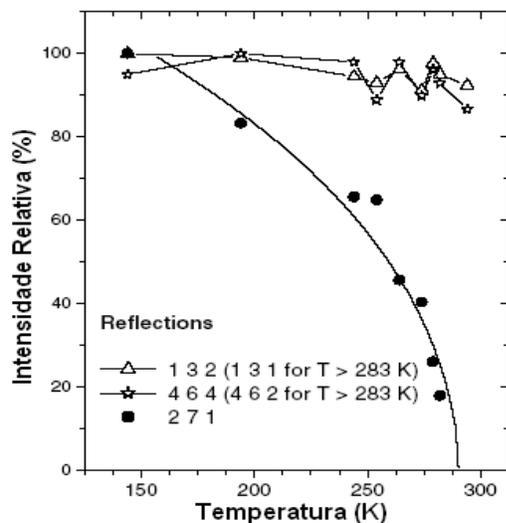


Figura 18: Dependência da intensidade com a temperatura de três reflexões de difração de Raios-X normalizadas a seus valores máximos. Todas as reflexões que existem acima de 283 K aparecem com l dobrado, e portanto par, abaixo de 283 K. Abaixo de 283 K as reflexões com l ímpar não existem acima de 283 K. As linhas são para guiar os olhos [11].

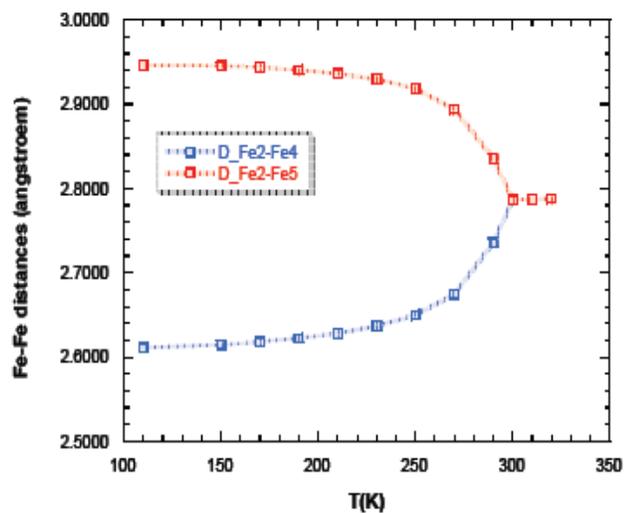


Figura 19: Distância entre os íons de ferro pertencentes a escada I em função da temperatura. Acima 283 K a distância entre os sítios 2-4 e os sítios 2-5 é a mesma e os sítios 4 e 5 são idênticos [27].

O comprimento das ligações Fe-O à temperatura ambiente, medidas por Javier et al. [28], se encontram na Tabela 10. Utilizamos estes comprimentos

Fe1-O	Fe2-O	Fe3-O	Fe4-O
2,038(2)	2,060(2)	1,952(2)	2,012(2)
2,038(2)	2,060(2)	2,101(3)	2,012(2)
2,200(2)	2,106(2)	2,205(2)	2,076(3)
2,200(2)	2,106(2)	2,205(2)	2,080(2)
2,200(2)	2,106(2)	2,206(2)	2,090(2)
2,200(2)	2,106(2)	2,206(2)	2,090(2)

Tabela 10: Comprimento entre ligações do tipo Fe-O, em angstrom, obtidos por Javier et al.[28] para os quatro sítios cristalográficos do ferro à temperatura ambiente.

para calcular o número de oxidação dos íons de ferro em cada sítio através das equações 4.2 e 4.3. Este cálculo foi realizado tomando R_0 igual a 1,734 para todos os íons inicialmente e posteriormente o cálculo foi refeito tomando o valor de R_0 igual a 1,759 para íons de ferro trivalente. Os valores de R_0 foram sugeridos por Brown e Altermatt [29]. Os resultados do número de oxidação constam na Tabela 11. Devemos notar que a soma total de elétrons doados

sítios	número de oxidação	R_0
Fe1	2,016	1,734
Fe2	2,450	1,759
Fe3	2,044	1,734
Fe4	2,672	1,759

Tabela 11: Estados de oxidação obtidos a partir das equações 4.2 e 4.3 para os quatro sítios cristalográficos do ferro a temperatura ambiente. Os parâmetros R_0 utilizados foram sugeridos por Brown e Altermatt [29].

pelos íons de ferro em cada cela obtida a partir desta Tabela é 27,796 quando deveria ser 28. Os íons pertencentes aos sítios 1 e 3 da escada II são divalentes, porém os íons dos sítios 2 e 4 indicam números de oxidação intermediários entre

Fe^{3+} e Fe^{2+} . A partir da variação das distâncias Fe-O medidas em função da temperatura para cada sítio de ferro da escada I Bordet et al.[27] mostraram que os números de oxidação dos íons de ferro desta escada se modificam com a variação da temperatura a partir da transição estrutural. Veja Figura 20. Estes números de oxidação sugerem um modelo no qual um elétron circula pelos três íons trivalentes de ferro que formam cada degrau da escada I.

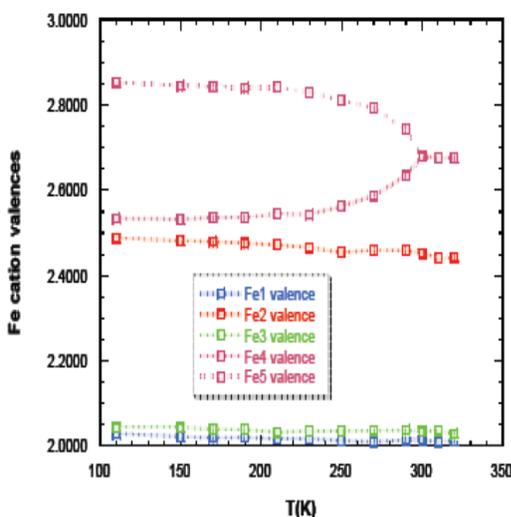


Figura 20: Estado de oxidação dos íons de ferro pertencentes a escada I e II em função da temperatura. Os estados de oxidação dos sítios 1 e 3 da escada II permanecem praticamente constantes para toda faixa de temperatura medida enquanto os dos sítios 2, 4 e 5 da escada I variam a partir do início da transição estrutural de acordo com as equações 4.2 e 4.3 [27].

Podemos deixar mais claro este modelo somando a quantidade total de elétrons doada pelos íons de ferro em uma cela unitária. Em cada cela existem 12 sítios para os íons de ferro distribuídos da seguinte maneira: 2 sítios 1 e 2, e 4 sítios 3 e 4. Se considerarmos os íons dos sítios 1 e 3 da escada II divalentes e os dos sítios 2 e 4 da escada I trivalentes teremos uma carga total de 30 elétrons fornecida pelos íons de ferro por cela. Entretanto estes íons não podem fornecer mais que 28 elétrons por cela, desde que existem quatro

fórmulas química por cela e que 7 elétrons são fornecidos pelos íons de ferro por fórmula química. Assim faltam dois elétrons por cela para satisfazer o modelo em que a escada I é formada por íons trivalentes e a escada II é formada por íons divalentes . Estes dois elétrons atribuímos aos dois sítios 2 da cela que se encarregam de distribuí-lo pelos três íons de cada degrau da escada I fazendo com que os íons desta escada tenham número de oxidação intermediário.

5 *Medidas magnéticas na Ludwigita de cobalto*

Medidas inéditas de magnetização e susceptibilidade ac e dc foram realizadas para a ludwigita de cobalto no laboratório de baixas temperaturas do Instituto de Física da UFRJ com a supervisão do professor Luiz Ghivelder. Estas são as primeiras medidas magnéticas realizadas para este composto. Foi utilizado um magnetômetro comercial *Quantum Design PPMS* para medidas realizadas em pó e um magnetômetro comercial *SQUID* para medidas em monocristal. Os resultados encontram-se nas secções 5.1 e 5.2.

5.1 Susceptibilidade

5.1.1 Susceptibilidade dc

A susceptibilidade magnética na região paramagnética depende da temperatura T através da Lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (5.1)$$

onde C é a constante de Curie e θ é um parâmetro que determina o ponto em que a reta $1/\chi$ vs T corta o eixo das temperaturas. Se este ponto está à esquerda de $T = 0$ a interação entre spins vizinhos é antiferromagnética, caso

contrário a interação é ferromagnética. A constante de Curie é dada por

$$C = \frac{N(p\mu_B)^2}{3k_B} \quad (5.2)$$

onde p é o número efetivo de magnetons de Bohr dado por

$$p = 2[S(S + 1)]^{1/2}, \quad (5.3)$$

S é o spin total dos elétrons do íon, N é o número de átomos por grama, μ_B é o magneton de Bohr e k_B é a constante de Boltzmann. Esta expressão para p é válida se existe bloqueio total do momento angular orbital. A susceptibilidade está relacionada com a magnetização através da equação

$$M = \chi H \quad (5.4)$$

onde H é o campo magnético aplicado. Substituindo a equação 5.4 na equação 5.1 obtemos

$$\frac{1}{M} = \frac{T}{HC} - \frac{\theta}{HC} \quad (5.5)$$

A curva experimental de $1/M$ vs T (veja Figura 21), na região de altas temperaturas, pode ser ajustada por uma reta cujos parâmetros nos dão os valores experimentais de $1/HC$ e θ/HC . Os valores obtidos, para $H = 1$ T, estão na Tabela 12. Podemos observar que abaixo de 100 K a curva começa a se desviar da lei de Curie-Weiss e em torno de 42 K a magnetização satura. Este desvio seguido da saturação sugere uma transição magnética.

Comparando os valores do spin experimental S_{exp} da Tabela 12 com os do spin teórico S_{medio} da Tabela 13 percebemos que existe uma diferença de apenas 4,02%. Este resultado mostra que de fato o momento angular orbital está bloqueado e que a configuração dos spins dos íons de cobalto obedecem a regra de Hund.

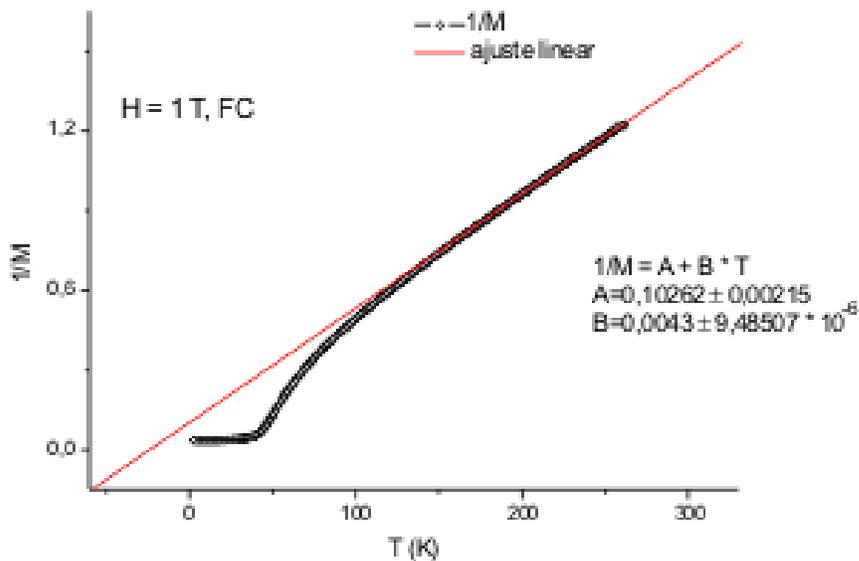


Figura 21: Inverso da magnetização em função da temperatura para a ludwigita de cobalto com campo aplicado de 1 T. Os parâmetros da reta aparecem no gráfico.

A hamiltoniana de interação de troca entre os spins é dada por

$$U = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (5.6)$$

onde \vec{S}_i e \vec{S}_j são os spins de dois íons vizinhos e J é a respectiva integral de troca dada por

$$J = \frac{3k_B\theta}{2zS(S+1)} \quad (5.7)$$

para íons de mesmo spin. O número de vizinhos mais próximos está representado por z . O valor da integral de troca J calculado para $z=2$ e $S=3/2$ aparece na Tabela 12. O fato de J calculado ser negativo indica que as interações dominantes na ludwigita de cobalto são antiferromagnéticas. As interações antiferromagnéticas ocorrem, em geral, devido ao mecanismo de supertroca. Devemos observar entretanto que, nos degraus da escada I, pode existir in-

Parâmetros da Lei de Curie-Weiss para $Co_3O_2BO_3$	
Constante de Curie (C)	$23 \times 10^{-3} Kg^{-1}$
θ	-23,91 K
p	4,078
S_{exp}	1,599
J/k_B	- 4,78 K

Tabela 12: Parâmetros da Lei de Curie-Weiss obtidos para a ludwigita de cobalto $Co_3O_2BO_3$. Os valores de C e θ foram obtidos a partir da equação 5.5 e da Figura 21. Os valores de p, S_{exp} e J foram calculados a partir das equações 5.2, 5.3 e 5.7 respectivamente. J é a integral de troca calculada para z=2 e S=3/2.

Valores teóricos	
Peso molecular	267,609
$S_{Co^{2+}}$	3/2
$S_{Co^{3+}}$	2
S_{medio}	1,666

Tabela 13: Valores teóricos do spin para os íons da ludwigita de cobalto. $S_{Co^{2+}}$ e $S_{Co^{3+}}$ foram obtidos através da Regra de Hund. S_{medio} representa o valor de S médio para uma fórmula química.

teração de dupla troca, como na ludwigita de ferro, que gera acoplamentos ferromagnéticos entre os momentos que pertencem a um mesmo degrau da escada I. Esta dupla troca surge porque existe em cada degrau um elétron que se espalha pela tríade formada pelos sítios 4-2-4 ocupados por íons trivalentes. A coexistência de interações ferro e antiferromagnéticas é responsável pelo ordenamento magnético com spins orientados em mais de uma direção. Veja Figuras 39 e 40.

5.1.2 Susceptibilidade ac

Os resultados obtidos para a susceptibilidade ac na ludwigita de cobalto se encontram nas Figuras 22, 23, 24 e 25. Os resultados mais evidentes destas Figuras são os seguintes: o pico da susceptibilidade independe da frequência e a susceptibilidade cresce abruptamente à medida que a temperatura baixa. A inexistência de deslocamento do pico com a frequência indica uma transição de fase magnética e não um congelamento de spins abaixo de 42 K . A subida abrupta é uma característica bem conhecida dos ferromagnetos fracos [30]. O ferromagnetismo fraco aparece devido a uma pequena rotação de spins acoplados antiferromagneticamente criando um pequeno momento magnético. Abaixo de 10 K as curvas de susceptibilidade apresentam uma inclinação maior que indica uma mudança de fase. O aparecimento das curvas de histereses nesta região de temperaturas indica que esta nova fase é ferromagnética. Veja secção 5.2. Seria importante esclarecer a origem do acidente observado nas curvas de susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em torno de 30 K . Considerando que na ludwigita de ferro existem duas temperaturas diferentes para o ordenamento magnético das escadas I e II (íons Fe^{3+} e Fe^{2+}), é possível que na ludwigita de cobalto este acidente indique uma segunda temperatura de ordenamento magnético. Um fato que fortalece esta hipótese é o aparecimento de ciclos de histereses abaixo de 10 K , veja secção 5.2, o qual estaria abaixo dos dois ordenamentos magnéticos, como acontece na ludwigita de ferro, veja secção 5.3. Medidas de calor específico poderiam esclarecer esta dúvida desde que a Espectroscopia Mössbauer não se aplica ao cobalto.

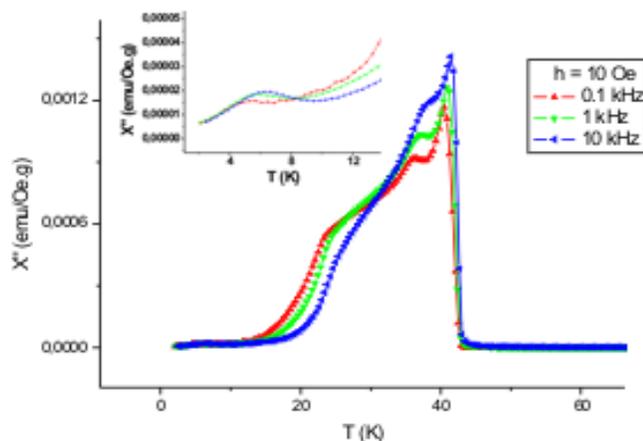


Figura 22: Parte imaginária da susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em função da temperatura para um campo aplicado de 10 Oe . As curvas nas cores vermelho, verde e azul correspondem às frequências $0,1 \text{ kHz}$, 1 kHz e 10 kHz respectivamente. Em destaque está uma ampliação do gráfico na região de baixas temperaturas. Observe que aparece uma queda na susceptibilidade abaixo de 8 K .

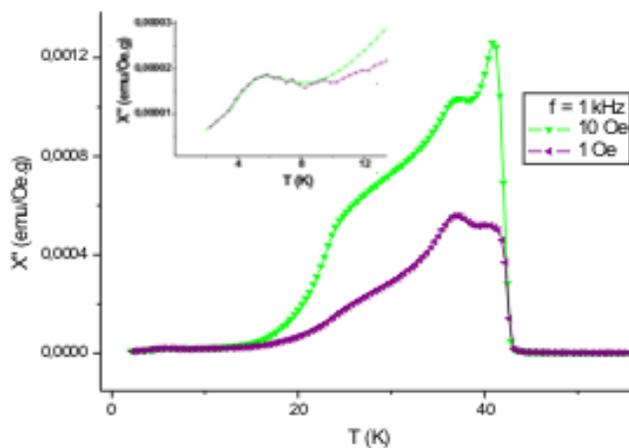


Figura 23: Parte imaginária da susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em função da temperatura para uma frequência de 1 kHz . As curvas nas cores verde e roxo correspondem aos campos 10 Oe e 1 Oe respectivamente. Em destaque está uma ampliação do gráfico na região de baixas temperaturas. Observe que aparece uma queda na susceptibilidade abaixo de 8 K .

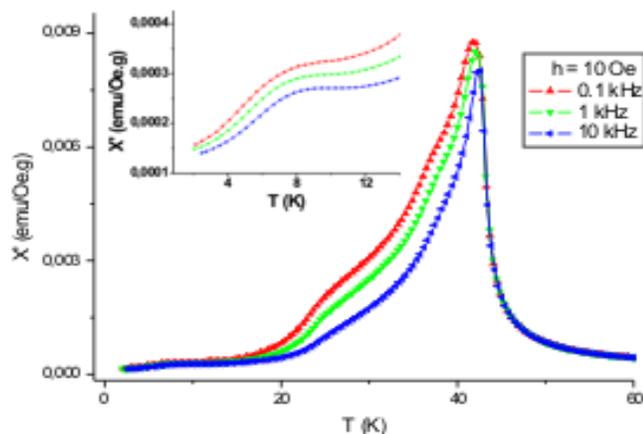


Figura 24: Parte real da susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em função da temperatura para um campo aplicado de 10 Oe . As curvas nas cores vermelho, verde e azul correspondem às frequências $0,1 \text{ kHz}$, 1 kHz e 10 kHz respectivamente. Em destaque está uma ampliação do gráfico na região de baixas temperaturas. Observe que aparece uma queda na susceptibilidade abaixo de 8 K .

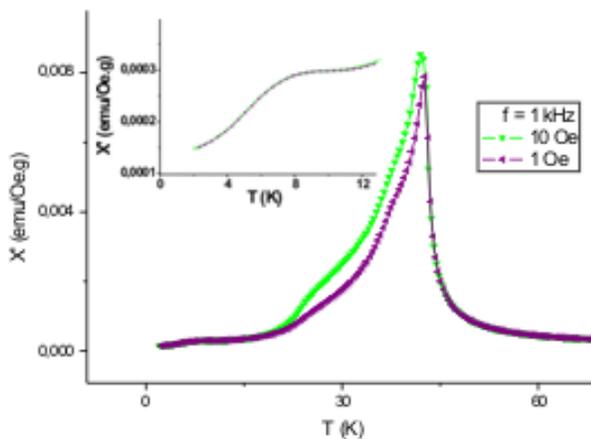


Figura 25: Parte real da susceptibilidade ac da ludwigita de cobalto em função da temperatura para uma frequência de 1 kHz . As curvas nas cores verde e roxo correspondem aos campos 10 Oe e 1 Oe respectivamente. Em destaque está uma ampliação do gráfico na região de baixas temperaturas. Observe que aparece uma queda na susceptibilidade abaixo de 8 K .

5.2 Magnetização

5.2.1 Magnetização em pó

Os resultados obtidos para magnetização em função do campo aplicado são resumidos nas Figuras 26 e 27. Acima de 100 K a magnetização em função do campo aplicado mostra um comportamento retilíneo indicando paramagnetismo. Abaixo de 100 K o comportamento não é mais linear indicando ordem de curto alcance e conseqüente aparecimento de ordem magnética a 42 K como indicam as curvas de susceptibilidade. A 30 K a curva M vs H mostra um cotovelo acentuado e abaixo de 10 K as curvas já descrevem claramente ciclos de histereses. A Figura 27 mostra dois ciclos completos para 2 K e 5 K respectivamente. O campo coercitivo, para o qual a magnetização é nula, aparece na Tabela 14 em função da temperatura.

O fato das curvas de magnetização, para campos altos, serem paralelas em qualquer região de temperatura indica que o ferromagnetismo observado abaixo de 10 K é um ferromagnetismo genuíno pois todos os momentos magnéticos contribuem para a magnetização como se estivessem desacoplados entre si. Outro argumento para mostrar que não se trata de ferromagnetismo fraco é verificar que o valor de $M(H=0)$ no ciclo de histerese observado na ludwigita de cobalto é cerca de 15 vezes maior que o valor correspondente observado no ciclo de histerese da ludwigita de ferro apesar dos momentos magnéticos dos íons de ferro serem maiores que dos íons de cobalto. Veja Figura 38.

Medidas de magnetização em função da temperatura para a ludwigita de cobalto foram realizadas sob campo constante. Inicialmente a amostra foi esfriada sem campo aplicado e, na temperatura mais baixa atingida, foi aplicado um campo que gerou uma magnetização inicial. Com o campo fixo a amostra

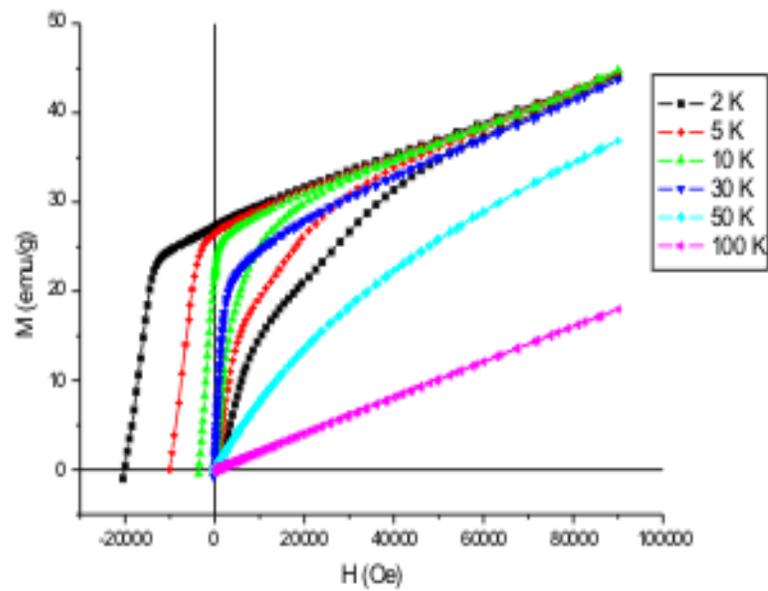


Figura 26: Magnetização em função do campo magnético da ludwigita de cobalto para várias temperaturas. Até 100 K a ludwigita mostra um comportamento paramagnético. Ciclos de histereses aparecem a 10 K .

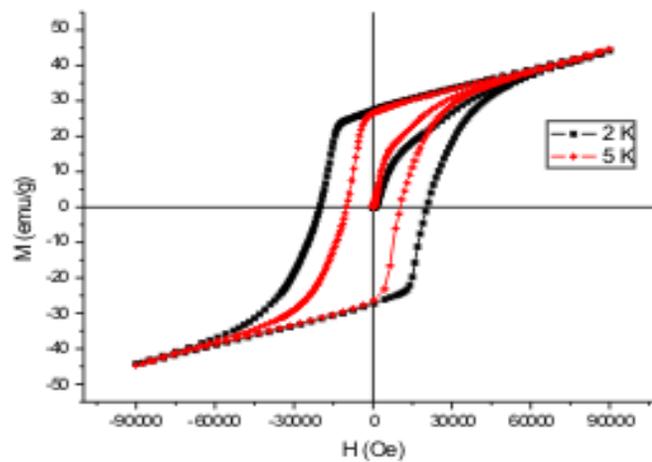


Figura 27: Magnetização em função do campo magnético da ludwigita de cobalto para temperaturas de 2 K e 5 K .

Campo coercitivo (T)	Temperatura (K)
2,021	2
1,010	5
0,035	10

Tabela 14: Campo coercitivo da ludwigita de cobalto obtidos a partir do gráfico 26.

foi aquecida (seguindo a curva azul) até que o regime paramagnético estivesse bem estabelecido. Esta é a curva ZFC. Em seguida, mantido o campo, a amostra foi esfriada até a temperatura inicial do ciclo. Esta é a curva FC. Os resultados aparecem nas Figuras 28, 29 e 30. Como podemos observar nestas figuras o processo é irreversível: as curvas de aquecimento e esfriamento se separam abaixo de uma determinada temperatura. Verificamos que as temperaturas em que as curvas se separam, T_{irr} , dependem do valor do campo aplicado. Colocando em gráfico as coordenadas H contra respectivo T_{irr} dos pontos de separação obtemos a *curva de irreversibilidade* que aparece na Figura 31. Esta curva pode ser ajustada pela equação de Almeida-Thouless [31], que foi proposta para o caso de congelamento de spins

$$H = a(1 - T_c/T_g)^\gamma. \quad (5.8)$$

Para a ludwigita homometálica $Co_3O_2BO_3$ o ajuste desta função nos fornece os seguintes valores: $a = 9,15 T$, $T_g = 50,67 K$ e $\gamma = 3,36$. Neste caso T_g deve se referir a temperatura em que ordenamento começa a ocorrer. Para a ludwigita heterometálica $Mg_2FeO_2BO_3$, que possui uma fase vidro de spin, os valores obtidos por Neuendorf e Gunβer [31] são: $a = 25,07 T$, $T_g \sim 9,5 K$ (temperatura do congelamento) e $\gamma \sim 6,68$. Observe que o valor de γ por nós obtido para a ludwigita de cobalto $Co_3O_2BO_3$ é metade do valor encontrado por Neuendorf e Gunβer para $Mg_2FeO_2BO_3$.

O método para determinar T_{irr} , desenvolvido pelo professor Luiz Ghivelder,

está ilustrado na Figura 32 para determinação de um valor de T_{irr} . Plota-se uma curva de $(M_{zfc} - M_{fcw})/M_{fcw}$ em função da temperatura onde M_{fcw} representa a curva M_{fc} percorrida no sentido do aquecimento. Perto do valor zero da ordenada faz-se uma interpolação linear e escolhe-se como valor de T_{irr} o valor de T em que a reta atinge $(M_{zfc} - M_{fcw})/M_{fcw} = 0,3\%$ pois esta é a sensibilidade do equipamento.

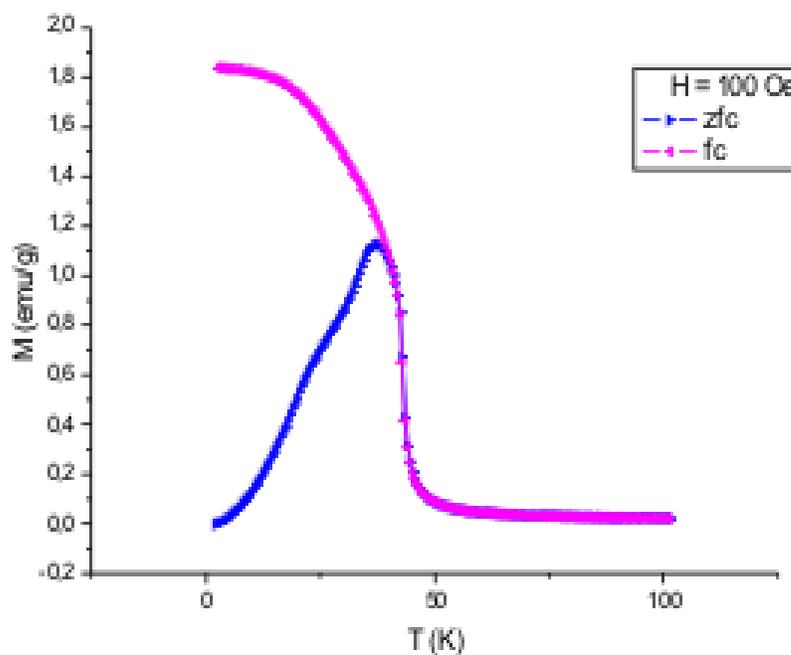


Figura 28: Magnetização em função da temperatura na ludwigita de cobalto para um campo magnético aplicado de 100 Oe. O gráfico azul é para um esfriamento sem campo e o rosa para um esfriamento com campo. 10000 Oe equivale a 1 T.

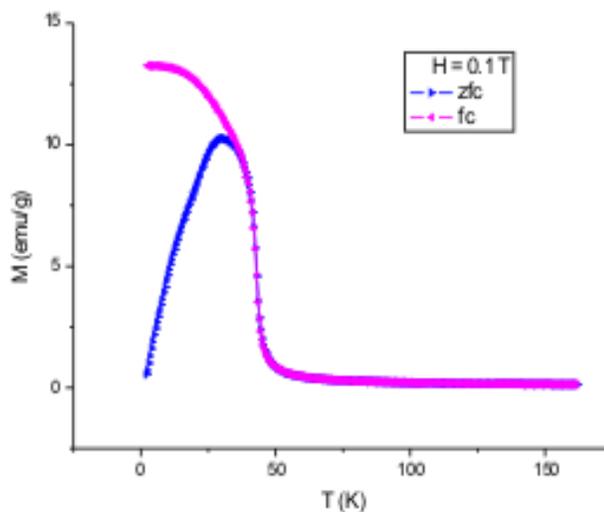


Figura 29: Magnetização em função da temperatura na ludwigita de cobalto para um campo magnético aplicado de 0,1 T. O gráfico azul é para um esfriamento sem campo e o rosa para um esfriamento com campo.

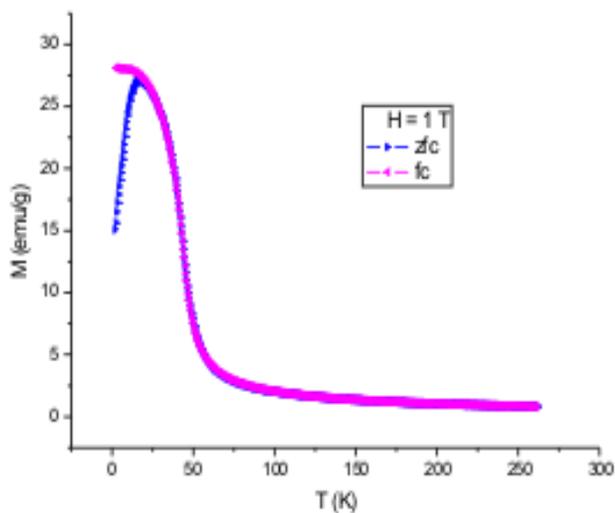


Figura 30: Magnetização em função da temperatura na ludwigita de cobalto para um campo magnético aplicado de 1 T. O gráfico azul é para um esfriamento sem campo e o rosa para um esfriamento com campo.

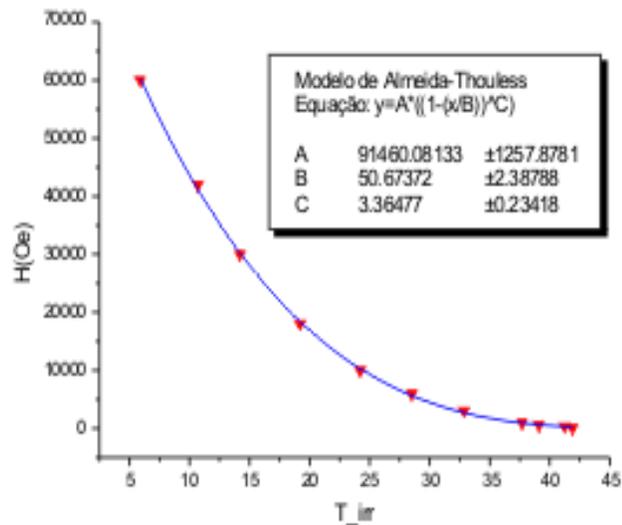


Figura 31: Curva de irreversibilidade (H vs T_{irr}) para a ludwigita de cobalto ajustada pela equação de Almeida-Thouless [31].

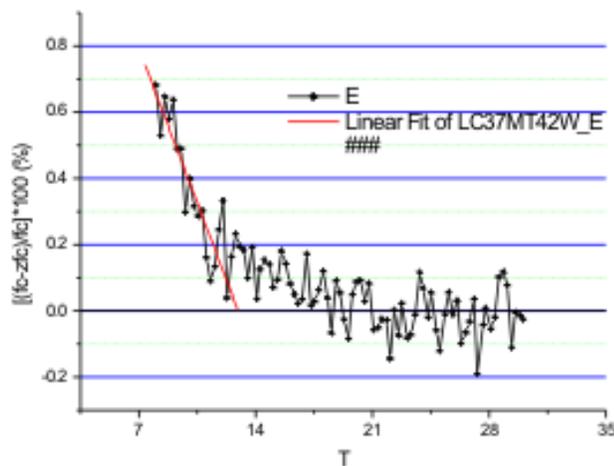


Figura 32: $(Mzfc - Mfcw)/Mfcw$, em porcentagem, em função da temperatura onde $Mfcw$ representa a curva Mfc percorrida no sentido do aquecimento. A curva em vermelho é uma interpolação linear.

5.2.2 Magnetização em monocristal

Os resultados obtidos para a magnetização do cristal e do pó em função da temperatura encontram-se resumidos na Figura 33 para um campo aplicado de 1 T. Esta Figura nos mostra que as curvas FC e ZFC, medidas no pó, se separam irreversivelmente a uma temperatura mais baixa que as mesmas curvas medidas no monocristal com o campo paralelo à direção de difícil imantação (direção do eixo da agulha). É razoável que assim seja porque a magnetização medida é a componente da magnetização na direção do campo aplicado. No caso deste campo estar orientado na direção de fácil imantação a magnetização atinge seu valor máximo apenas deslocando as paredes dos domínios. No caso em que o campo está perpendicular à direção de fácil imantação a magnetização deverá girar. Neste caso a componente da magnetização na direção do campo será tanto maior quanto menor a energia de anisotropia magneto cristalina que diminui com o aumento da temperatura. Gostaríamos de levantar duas curvas de irreversibilidade em monocristal: uma com campo paralelo ao eixo da agulha e outra com campo perpendicular. Poderíamos assim verificar se a forma da curva é a mesma e como variam seus parâmetros. Estas medidas ainda não foram realizadas pois demandam longo tempo de uso contínuo do *SQUID*.

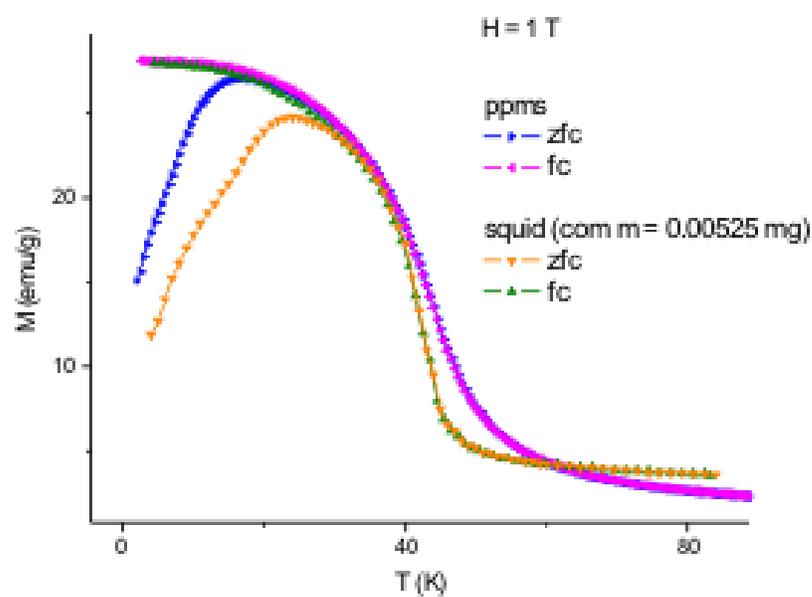


Figura 33: Magnetização em função da temperatura para a ludwigita $Co_3O_2BO_3$ com um campo aplicado de 1 T. As curvas rosa e azul foram realizadas para a ludwigita em pó utilizando um esfriamento com campo e sem campo aplicado respectivamente, enquanto as curvas verde e amarela foram realizadas para a ludwigita em monocristal utilizando um esfriamento com campo e sem campo aplicado respectivamente.

5.3 Resultados obtidos na ludwigita de ferro

Neste composto os íons da escada I, que consiste de íons de Fe^{3+} com um elétron livre por degrau, se ordenam magneticamente a $T_N = 112 K$. A escada II, que consiste de íons de Fe^{2+} , só se ordenam magneticamente a $T_C = 70 K$. Este resultado, mostrado claramente pela espectroscopia Mössbauer [9] (Figura 34) e difração de neutrons [27], revela que a ludwigita $Fe_2O_2BO_3$ é composta por dois subsistemas magnéticos que se ordenam a temperaturas diferentes.

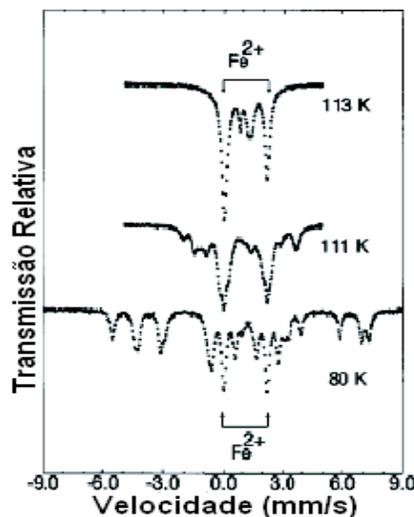


Figura 34: Medidas de espectroscopia Mössbauer para a ludwigita homometálica de ferro acima e abaixo de $T_N = 112 K$. Os picos relativos ao Fe^{3+} aparecem decompostos abaixo de $111 K$, enquanto os picos relativos ao Fe^{2+} permanecem até $80 K$ [9].

Nas medidas de magnetização e susceptibilidade só aparece claramente o ordenamento a $70 K$ enquanto nas medidas de calor específico os dois ordenamentos aparecem. Veja as Figuras 35, 36, 37. As subidas abruptas nos picos na susceptibilidade e na magnetização são típicas de ferromagnetismo fraco.

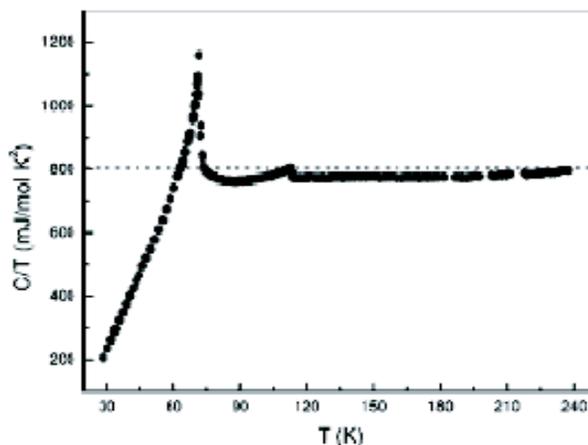


Figura 35: Calor específico em função da temperatura para a ludwigita homometálica de ferro. Nas temperaturas $T_N = 112 K$ e $T_C = 70 K$ ocorre ordenamento dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} respectivamente [9].

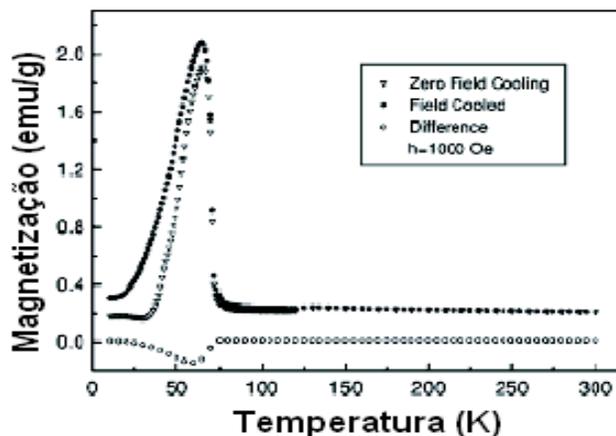


Figura 36: Magnetização em função da temperatura para a ludwigita homometálica de ferro em condições de esfriamento com e sem campo. O campo aplicado foi de $1000 Oe$. A diferença entre as curvas também é mostrada. Abaixo de $T_C = 70 K$ aparece um ferromagnetismo fraco que se estende até $T_{WF} = 40 K$. [9].

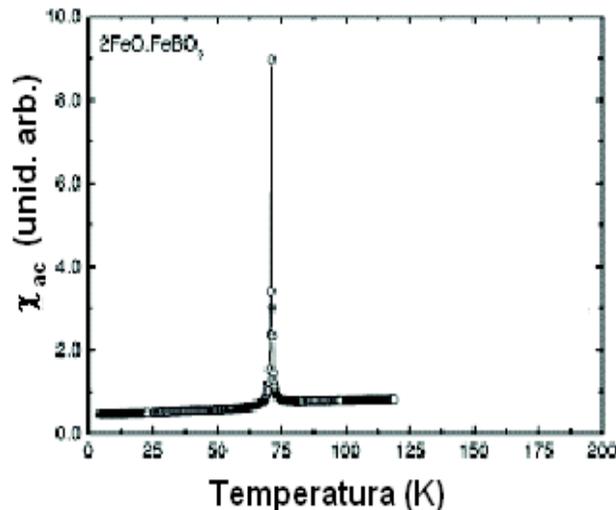


Figura 37: Susceptibilidade ac em função da temperatura para a ludwigita homometálica de ferro a frequência de 125 Hz . O campo ac é de 20 Oe . O ordenamento dos íons de Fe^{2+} aparece em $T_C = 70 K$ [9].

Entre 40 K e 70 K a magnetização apresenta ciclos de histereses (Veja Figura 38) provavelmente devido ao ferromagnetismo fraco. O campo coercitivo correspondente é de 9 kOe a 50 K e o momento magnético total a 70 K é de $\sim 0.1 \mu_B$ por fórmula química [9]. Note que a magnetização obtida para a ludwigita de cobalto (Figura 29) não cai para temperaturas baixas como no caso da ludwigita de ferro (Figura 36). Isto se deve ao fato de que, nas menores temperaturas, a ludwigita de ferro está ordenada antiferromagneticamente enquanto a de cobalto apresenta ferromagnetismo.

Os ordenamentos magnéticos das escadas I e II foram propostos por Bordet [27] a partir de medidas de difração de neutrons. Assim

- A 82 K os momentos magnéticos da escada I estão orientados paralelamente ao eixo Ob . Os íons dos sítios 2 são antiferromagnéticos ao longo do eixo Oc e ferromagnéticos ao longo dos eixos Ob e Oa . Os íons dos sítios 4 e 5 são antiferromagnéticos ao longo do eixo Ob e fer-

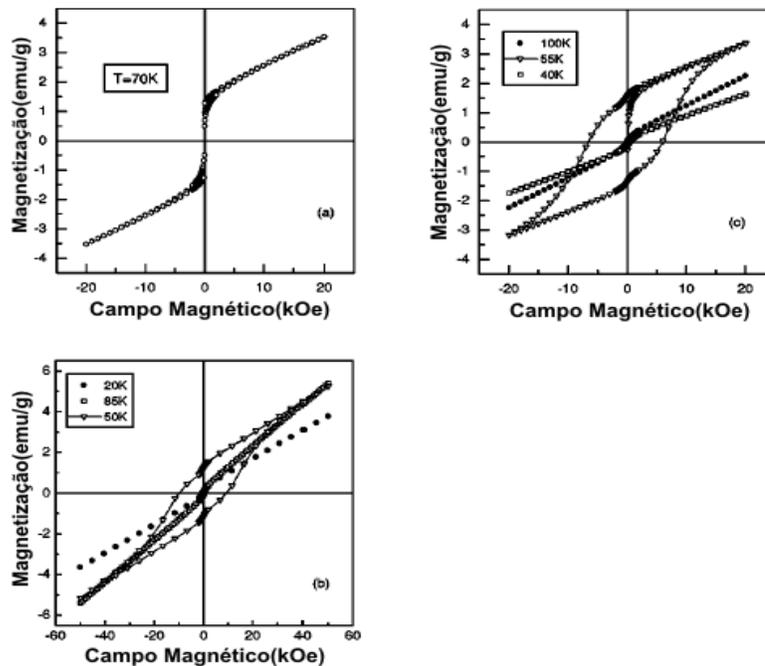


Figura 38: Magnetização em função de isotermas de campo magnético acima e abaixo da transição ferromagnética fraca da ludwigita de ferro. Em *b* o campo magnético se estende até $5 T$. [9].

romagnéticos ao longo dos eixos Oa e Oc [27]. Assim os íons da escada I estão acoplados ferromagneticamente em um mesmo degrau da escada e antiferromagneticamente entre os degraus. Veja Figura 39.

- A $10 K$, na escada II, os íons dos sítios 1 e 3 são ferromagnéticos ao longo dos eixos Oa , Ob e Oc . Os momentos magnéticos dos sítios 1 estão orientados paralelamente ao eixo Oa enquanto os momentos dos sítios 3 estão no plano (a, b) mas inclinados em relação a Oa e Ob [27]. Veja Figura 40.
- A $10 K$ a difração de neutrons mostra que a magnetização do sítio 5 sofre uma rotação no plano (a, b) em relação àquela que possuía a $82 K$. Veja Figura 40.

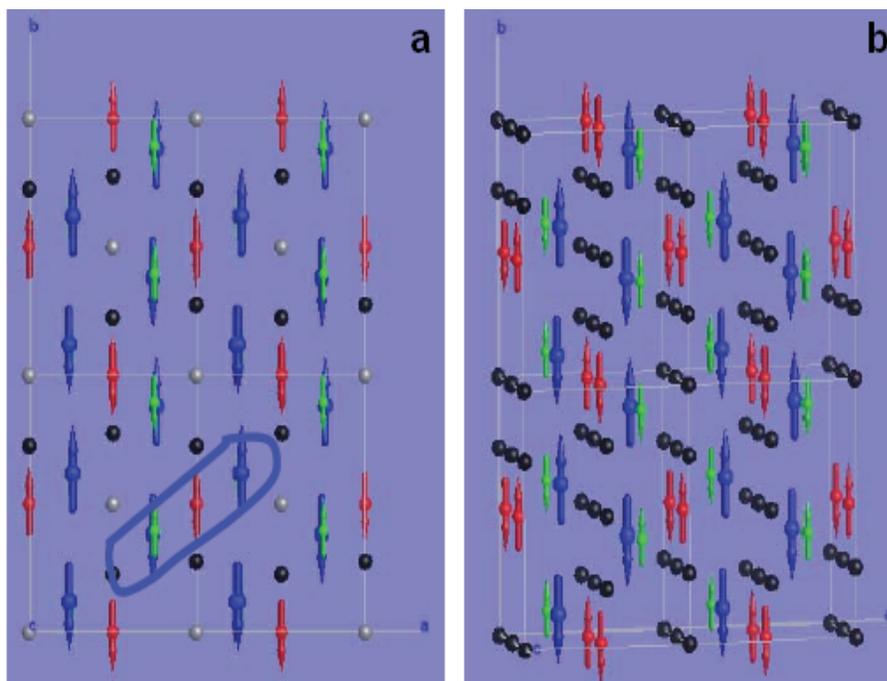


Figura 39: Ordenamento magnético da ludwigita de ferro a 82 K. Os momentos magnéticos dos íons da escada I estão paralelos ao longo do eixo O_b , enquanto os momentos dos íons da escada II permanecem aleatórios. Os sítios 1, 2, 3, 4 e 5 são representados nas cores cinza, vermelho, preto, azul e verde respectivamente. **a** vista no plano ab . A escada 4-2-5 aparece circulado na cor azul. **b** vista tridimensional, onde o eixo c sai do papel [27].

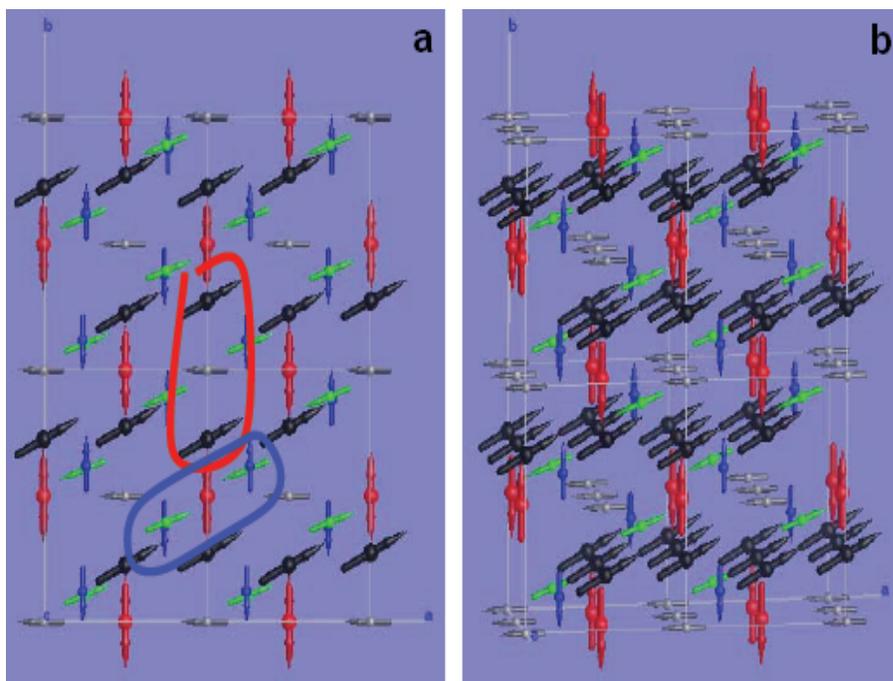


Figura 40: Ordenamento magnético da ludwigita de ferro a 10 K. Os sítios 1, 2, 3, 4 e 5 são representados nas cores cinza, vermelho, preto, azul e verde respectivamente. Repare que ocorre uma rotação dos íons do sítio 5. **a** vista no plano ab . A escada 4-2-5 aparece circulada na cor azul e a escada II na cor vermelha. **b** vista tridimensional, onde o eixo c sai do papel [27].

6 *Discussão*

Três trabalhos teóricos foram realizados na tentativa de explicar a origem da mudança estrutural observada na ludwigita de ferro $Fe_3O_2BO_3$. Inicialmente surgiu o trabalho de Whangbo et al. [32] que se baseia na hierarquia da interação de troca entre spins vizinhos, em seguida vem o trabalho de Latgé e Continentino [33] que descreve uma redução na energia cinética dos elétrons situados nos degraus da escada I devido à distorção da rede e finalmente o de Vallejo e Avignon que justifica a distorção da rede através de uma redução da energia magnética na escada I [34]. As três teorias mostram dificuldades aparentes e a mais recente, a de Vallejo e Avignon, tem como dificuldade principal o fato de haver considerável diferença entre as temperaturas em que têm início a distorção da rede e o aparecimento da ordem magnética: 283 K e 112 K respectivamente. Acreditamos que as idéias contidas nas mencionadas teorias podem ser aplicadas à ludwigita de cobalto considerando que as cargas por nós encontradas nos diversos sítios de cobalto são muito próximas daquelas encontradas nos sítios de ferro correspondentes. O fato de não haver sido observada uma distorsão da rede na ludwigita de cobalto $Co_3O_2BO_3$ a 12 K nos parece ser uma indicação de que a amplitude do zigzag da perna central da escada I, a baixas temperaturas, é muito pequena. Por esta razão as reflexões de raios-X características da fase estrutural de baixa temperatura seriam muito pouco intensas a ponto de dificilmente serem observadas. A redução de intensidade (ou quase desaparecimento) destas reflexões na ludwigita de cobalto nos

parece trazer um bom argumento a favor da teoria de Vallejo e Avignon porque a energia magnética nesta ludwigita é menor do que na ludwigita de ferro o que acarretaria, segundo estes autores, uma distorsão de rede menor. Infelizmente não foi possível decidir sem ambiguidade se existe ou não duas temperaturas de ordenamento magnético na ludwigita de cobalto como acontece na de ferro. Esperamos que esta dúvida venha a ser esclarecida brevemente com medidas de calor específico. Poderemos então saber se também nesta ludwigita existe coexistência de paramagnetismo e ordem magnética. O que parece que ficou claro em nossas medidas é que a curva de histerese observada abaixo de 10 K na ludwigita de cobalto não é decorrente de um ferromagnetismo fraco.

7 *Conclusões*

Através do presente trabalho podemos concluir que a ludwigita homometálica de cobalto apresenta:

- ponto de fusão próximo a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, revelando um composto bastante robusto em relação à decomposição térmica.
- um elétron livre por degrau da escada I que está localizado principalmente no sítio 2.
- ordenamento magnético a 42 K , o qual está relacionado com ferromagnetismo fraco.
- transição para uma fase ferromagnética abaixo de 10 K evidenciada pelo aparecimento de ciclos de histereses.

Também obtivemos a curva de irreversibilidade da magnetização para a ludwigita de cobalto sob a forma de pó. Entretanto, a partir das medidas realizadas, não foi possível estabelecer sem ambiguidade

- a existência de uma transição estrutural semelhante àquela apresentada para a ludwigita de ferro bem como
- a existência de duas temperaturas de ordenamento para os íons de Co^{2+} e Co^{3+} , como na ludwigita de ferro.

Para esclarecer estas dúvidas seriam necessárias medidas de difração de Raios-X a baixas temperaturas utilizando amostra com dimensões bem menores que a utilizada e medidas de calor específico a baixas temperaturas.

Gostaríamos também de levantar curvas de irreversibilidade com campo paralelo e perpendicular à direção de difícil imantação utilizando *SQUID*.

Apêndice

Medidas de Difração de Raios-X na ludwigita de cobalto até 12 K

Cristais da ludwigita de cobalto, por nós sintetizados, foram enviados para o Dr. Jan Janczeck do *Institute of Low Temperatures and Structure Research* de Wroclaw, Polônia, para que fossem realizadas medidas de Difração de Raios-X até 12 K. Foi utilizado um difratômetro equipado com detector Kappa CCD e radiação $K\alpha$ do Mo monocromatizada por grafite ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$). O cristal selecionado possuía dimensões máxima, média e mínima iguais a 0,25 mm, 0,18 mm e 0,16 mm respectivamente. Foram realizadas medidas a 300 K, 120 K e 12 K. Em todos os casos o grupo espacial obtido foi *Pbam* n°55 com simetria ortorrômbica e quatro fórmulas químicas por célula unitária ($Z = 4$). Os resultados obtidos encontram-se resumidos nas Tabelas 15, 16 e 17.

300 K	120 K	12 K
$a = 9,3030(19)\text{\AA}$	$a = 9,2980(10)\text{\AA}$	$a = 9,2930(10)\text{\AA}$
$b = 11,9620(2)\text{\AA}$	$b = 11,938(2)\text{\AA}$	$b = 11,928(2)\text{\AA}$
$c = 2,9650(6)\text{\AA}$	$c = 2,9620(6)\text{\AA}$	$c = 2,9556(5)\text{\AA}$
$V = 329,95(12)\text{\AA}^3$	$V = 328,78(12)\text{\AA}^3$	$V = 327,62(9)\text{\AA}^3$

Tabela 15: Parâmetros de rede e volume da cela obtidos pela difração de Raios-X em monocristal da ludwigita homometálica de cobalto no *Institute of Low Temperatures and Structure Research* de Wroclaw, Polônia.

Utilizando as distâncias Co-O que constam na Tabela 17, nós obtivemos o valor do número de oxidação para os íons de cobalto em cada sítio metálico da ludwigita seguindo o cálculo realizado na secção 4.1. Os resultados estão na Tabela 18. Podemos verificar que os valores obtidos a partir das medidas do Dr. Janczeck são muito próximos daqueles obtidos das medidas de São Carlos.

	300 K	120 K	12 K
	$\theta_{min} = 2,77^\circ$	$\theta_{min} = 2,78^\circ$	$\theta_{min} = 3,42^\circ$
	$\theta_{max} = 29,04^\circ$	$\theta_{max} = 28,17^\circ$	$\theta_{max} = 29,88^\circ$
reflexões coletadas	3787	3150	3012
reflexões únicas	504	461	533
densidade	5,387 g/cm ³	5,406 g/cm ³	5,425 g/cm ³
coeficiente de atenuação μ	14,789 mm ⁻¹	14,842 mm ⁻¹	14,894 mm ⁻¹
F(000)	504	504	504
R	0.0286	0,0187	0.0251

Tabela 16: Parâmetros obtidos pela difração de Raios-X em monocristal da ludwigita homometálica de cobalto no *Institute of Low Temperatures and Structure Research* de Wrocław, Polônia.

Co1-O	Co2-O	Co3-O	Co4-O
2,0000	1,9935	1,9547	1,9305
2,0000	2,9935	2,0525	1,9305
2,1471	2,1084	2,1143	1,9734
2,1471	2,1084	2,1143	1,9752
2,1471	2,1084	2,1385	1,9752
2,1471	2,1084	2,1385	1,9814

Tabela 17: Comprimento das ligações do tipo Co-O, em angstrom, obtidos para os quatro sítios cristalográficos do cobalto a 300 K no *Institute of Low Temperatures and Structure Research* de Wrocław, Polônia.

número de oxidação	
Co1	1,9214
Co2	2,0574
Co3	1,9845
Co4	2,7372

Tabela 18: Números de oxidação obtidos a partir das equações 4.2 e 4.3 para os quatro sítios cristalográficos do cobalto a 300 K.

Referências

- [1] Continentino M.A., Fernandes J.C., Guimarães R.B., Boechat B. and Saguia A. (2005) *Frontiers in Magnetic Materials*, Ed.: A.V. Narlikar, Publisher: Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 385-413, ISBN-10 3-540-24512-X.
- [2] Yamnova N.A., Simonov M.A. and Belov N.V. (1978) *Doklady Akademii Nauk SSSR* **238**, 1094.
- [3] Ver Bluhm K. and Müller-Buschbaum HK. (1990) *Journal of Less Common Metals* **158**, 339 e outros artigos dos mesmos autores citados nesta referência.
- [4] Capponi J.J., Chenavas J. et Joubert J.C. (1973) *Journal of Solid States Chemistry* **7**, 49.
- [5] Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Borges H.A., Valarelli J.V., Lacerda Alex (1994) *Physical Review B* **50**, 16754.
- [6] Attfield J.P., Bell A.M.T., Rodriguez-Martinez L.M., Greneche J.M., Cernik R. J., Clarke J.F. and Perkins D.A. (1998) *Nature* **396**, 655.
- [7] Goff , R. J., Williams, A. J., Attfield, J. P. (2004) *Physical Review B* **70**, 014426.
- [8] Continentino M.A., Pedreira A.M., Guimarães R.B., Mir M., Fernandes J.C., Freitas R.S. and Ghivelder L. (2001) *Physical Review B* **64**, 014406.
- [9] Guimarães R.B., Mir M., Fernandes J.C., Continentino M.A., Borges H.A., Cernicchiario G., Fontes M.B., Candela D.R.S. and Baggio-Saitovitch E. (1999) *Physical Review B* **60**, 6617.
- [10] Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Borges H.A., Sulpice H.A., Tholence J-L., Siqueira J.L., Zawislak L.I., Cunha J.B.M. and dos Santos C.A. (1998) *Physical Review B* **58**, 287.

- [11] Mir M., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Continentino M.A., Doriguetto A.C., Mascarenhas Y.P., Ellena J., Castellano E.E., Freitas R.S. and Ghivelder L. (2001) *Physical Review Letters* **87**, 147201.
- [12] Andrieux L. et Weiss G. (1944) *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences de Paris* **218**, 615.
- [13] Norrestam R., Nielsen K., Sotofte I. and Thorup N. (1989) *Zeitschrift fur Kristallographie* **189**, 33.
- [14] Utzolino A. and Bluhm K. (1996) *Zeitschrift für Naturforschung* **51b**, 1433.
- [15] Capponi J.J., Thèse, L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, France (1973).
- [16] Rowsell J.L.C., Taylor N.J. and Nazar L.F. (2003) *Journal of Solid State Chemistry* **174**, 189.
- [17] Norrestam R., Kritikos M. and Sjödin A. (1995) *Journal of Solid State Chemistry* **114**, 311.
- [18] Fernandes J.C., Sarrat F.S., Guimarães R.B., Freitas R.S., Continentino M.A., Doriguetto A.C., Mascarenhas Y.P., Ellena J., Castellano E.E., Tholence J-L., Dumas J. and Ghivelder L. (2003) *Physical Review B* **67**, 104413.
- [19] Diman Ye.N. and Nekrasov I.Ya. (1969) *Doklady Akademii Nauk SSSR* **189**, 1351.
- [20] Enraf-Nonius (1997-2000), *COLLECT*, Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [21] Otwinowski Z. and Minor W., *Methods in Enzymology*, edited by C.W. Carter, Jr. and R.M. Sweet (Academic, New York, 1997), vol. 276, p. 307.
- [22] Blessing R.H., (1995) *Acta Crystallographica A* **51**, 33.
- [23] Sheldrick G.M., *SHELXS-97 (program for crystal structure analysis)*, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [24] Sheldrick G.M., *SHELXL-97 (program for crystal structure analysis)*, University of Gottingen, Germany, 1997.

- [25] Spek, A. L. (1998) *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
- [26] Richard M. Wood and Gus J. Palenik (1998) *Inorg. Chem.* **37**, 4149.
- [27] Bordet P., Suard E., Dumas J., Avignon M., Tholence J.L., Continentino M., Mir M. et all. (2005) In *Charge Ordering and Magnetic Structure in Fe₃BO₅* IUCr XX, Florence.
- [28] Ellena J., Doriguetto A.C., Mascarenhas Y.P. e Castellano E.E., (2001) Comunicação privada.
- [29] Brown I.D. and Altermatt D. (1985) *Acta Cryst.* **B41**, 244.
- [30] Moriya T., in *Magnetism*, Ed.Rado T. and Suhl H. (Academic, New York, 1963), vol. 1, pp.85.
- [31] Neuendorf H., Gunβer W. (1997) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **173**,117.
- [32] Whangbo M.H., Koo H.J., Dumas J and Continentino M.A., (2002) *Inorganic Chemistry* **41**, 2193.
- [33] Latgé A. and Continentino M.A., (2002) *Physical Review B* **66**, 094113.
- [34] Vallejo E. and Avignon M., (2006) *Physical Review Letters* **97**, 217203.