



INSTITUTO DE FÍSICA  
Universidade Federal Fluminense

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

INSTITUTO DE FÍSICA

MAGNO DE ASSIS VERLY HERINGER

ORDENAMENTO MAGNÉTICO LOCAL NAS LUDWIGITAS  $\text{Co}_5\text{M}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

M= Fe, Ti, Sn e Al.

NITERÓI

2015

MAGNO DE ASSIS VERLY HERINGER

ORDENAMENTO MAGNÉTICO LOCAL NAS LUDWIGITAS  $\text{Co}_5\text{M}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

M= Fe, Ti, Sn e Al.

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

Orientador: Professor Doutor Dalber Ruben Sanchez Candela

NITERÓI

2015

MAGNO DE ASSIS VERLY HERINGER

ORDENAMENTO MAGNÉTICO LOCAL DAS LUDWIGITAS  $\text{Co}_5\text{M}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

M= Fe, Ti, Sn e Al.

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

Aprovada em 03 de setembro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Dalber Ruben Sanchez Candela

UFF

---

Prof. Dr. Daniel Leandro Rocco

UFF

---

Prof. Dr. Mucio Amado Continentino

CBPF

NITERÓI

2015

# Dedicatória

Dedico esta monografia,

A minha mãe,

Sonia Vanderleia Verly,

A meu padrasto e amigo,

Antonio Francisco Furtado do Amaral,

A minha avó,

Jurema Leonor Gomes,

A minha irmã,

Edilane Verly Heringer,

A minha namorada,

Patricia Sá da Silva,

A todos os meus professores e amigos que conquistei no decorrer desta  
jornada.

# Agradecimentos

Primeiramente agradeço a toda minha família pelo apoio dado.

Agradeço principalmente a minha mãe, por toda a educação dada e por sempre ter acreditado no meu potencial.

A meu grande amigo Antonio Francisco Furtado do Amaral, pela amizade, por sempre ter me incentivado e por todo o apoio fornecido.

Ao meu orientador Prof. Dr. Dalber Ruben Sanchez Candela, por estes anos de ensinamentos acadêmicos, pela paciência, incentivo e a amizade.

A minha amiga Cynthia Paola Contreras Medrano pela experiência passada.

A Mariella Alzamora por muito ter me ajudado nas medidas realizadas no CBPF e pela experiência passada.

A minha namorada Patricia Sá da Silva, por estar sempre ao meu lado, pelos incentivos, pela paciência e por toda inspiração me dada.

A todos os amigos que conheci durante a graduação e mestrado e com que vivenciei bons momentos.

Aos nobres amigos destaco: Davor Lopes, Marcel Paulista, Diego Rodrigues, Wagner Tavares e Fabio Tardem que me deram força e apoio durante essa longa caminhada.

A todas as pessoas que de alguma forma, direta ou indiretamente, auxiliaram e participaram dessa minha jornada.

## Resumo

Os oxiboratos, em particular as ludwigitas com fórmula geral  $M_2^{+2}M^{+3}O_2BO_3$ , têm atraído considerável atenção devido a suas propriedades magnéticas complexas, determinadas pela combinação de fortes correlações e efeitos de baixa dimensionalidade [1]. Apesar de alguns destes compostos terem sido amplamente estudados, pouca informação se tem sobre suas estruturas magnéticas. Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais e magnéticas da série de ludwigitas heterometálicas  $Co_5M(O_2BO_3)_2$ , (M= Fe, Ti, Sn e Al) utilizando as técnicas experimentais de difração de raios-X, XPS, MEV, EDX, magnetização, e espectroscopia Mössbauer.

Monocristais de todos os compostos acima citados foram sintetizados com sucesso. Medidas de raios-X e magnetização mostraram que a dopagem dos compostos com 1% de  $^{57}Fe$  (sonda Mössbauer), não alterou as suas propriedades estruturais e magnéticas.

Medidas de espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente mostraram que os  $Fe^{+3}$  entram em três sítios cristalográficos de todas as ludwigitas aqui estudadas, preferencialmente nos sítios 2 e 4 e uma pequena parcela no sítio 1 (entre 5 - 15 %).

Experimentos Mössbauer a baixas temperaturas, mostraram uma transição magnética em  $\sim 114K$  para o  $Co_2FeO_2BO_3$ . Esta ordem magnética foi relacionada com um ordenamento parcial da escada 4-2-4, similar ao que ocorre no composto homometálico  $Fe_3O_2BO_3$ . Abaixo de  $113K$  a aparição de um espectro com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos é atribuído a um *congelamento de spin* dos íons remanentes como apontado por medidas de magnetização. A  $4.2K$  o sistema vai para um estado ordenado com uma estrutura magnética complexa.

Para o  $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$  medidas magnéticas e de calor específico apontam este composto como sendo *vidro-spin*. Porém, medidas de espectroscopia Mössbauer em  $4.2K$  mostraram uma ordem magnética local na escada 4-2-4, enquanto que uma desordem magnética parece ter lugar (*vidro-spin*) na escada 3-1-3.

O espectro Mössbauer do  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  a  $4.2K$  é consistente com um composto completamente ordenado, já o  $Co_{6-x}Al_x(O_2BO_3)_2$  parece ter uma estrutura magnética similar ao do  $Co_2FeO_2BO_3$  a  $4.2K$ .

## Abstract

The oxiboratos, in particular the ludwigitas with general formula  $M_2^{+2}M^{+3}O_2BO_3$ , have attracted considerable attention due to its complex magnetic properties, determined by the combination of strong correlations and low dimensionality effects [1]. Although some of these compounds have been widely studied, little information about their magnetic structures is known. In this work we report the synthesis and a structural and magnetic characterization of the ludwigitas  $Co_5M(O_2BO_3)_2$  ( $M = Fe, Ti, Sn$  and  $Al$ ) using the experimental techniques of X-ray diffraction, XPS, MEV, EDX, magnetization and Mössbauer Spectroscopy.

Single crystals of all compounds mentioned above were successfully synthesized. Measurements of X-ray and magnetization showed that doping with 1% of  $^{57}Fe$  (Mössbauer probe), did not alter its structural and magnetic properties.

Mössbauer spectroscopy experiments at room temperature have shown that  $Fe^{+3}$  occupy sites 1,2 and 4 in all ludwigitas studied here, preferably sites 2 and 4 and a small fraction goes to site 1 (between 5 - 15%).

Low temperatures Mössbauer experiments have shown a magnetic transition at  $\sim 114K$  for  $Co_2FeO_2BO_3$ . This magnetic order was related to a partial ordering of ladder 4-2-4, similar to what occurs in the compound homometallic  $Fe_3O_2BO_3$ . Below 114K the appearance of Mössbauer spectra with a distribution of hyperfine magnetic fields is attributed to a spin freezing of the remaining magnetic ions. At 4.2 K the system seems to go to an ordered state with a complex magnetic structure.

In spite that  $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$  behaves as a spin glass system at low temperature the Mössbauer spectroscopy measurement at 4.2 K indicate a local magnetic order in 4-2-4 ladder.

The 4.2K Mössbauer spectrum of  $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$  is consistent with a fully ordered system. The magnetic structure of  $Co_{6-x}Al_x(O_2BO_3)_2$  at 4.2K seems to be similar that of  $Co_2FeO_2BO_3$ .

# Capítulo 1

---

## Introdução

---

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

Entre as mais estudadas estão as duas únicas ludwigitas homometálicas conhecidas até hoje o  $Fe_3O_2BO_3$  [2] ( $M = M' = Fe$ ) e o  $Co_3O_2BO_3$  [3]. Na ludwigita  $Fe_3O_2BO_3$  tem sido observado a coexistência de ordenamento magnético dos íons de  $Fe^{3+}$  e paramagnetismo dos íons de  $Fe^{2+}$  entre 70 e 112K [2]. Também foi observado ordenamento de carga e transição estrutural próximo da temperatura ambiente [2]. Estas observações sugeriram uma investigação das propriedades estruturais e magnéticas da outra ludwigita homometálica  $Co_3O_2BO_3$ . Surpreendentemente, um estudo cuidadoso mostrou que a ludwigita homometálica de Co não apresenta nenhuma das propriedades mencionadas acima. Isto levou a estender os estudos sobre outras ludwigitas heterometálicas de Co dopadas com íons magnéticos (Fe) e não-magnéticos (Ti, Sn e Al) tais como  $Co_5M(O_2BO_3)_2$ , com  $M = Fe, Ti, Sn$  e  $Al$ . Isto com o objetivo de entender melhor suas propriedades magnéticas.

O único composto cuja estrutura magnética a baixas temperaturas foi desvendada foi a do  $Co_2FeO_2BO_3$ . A estrutura magnética exata das outras ludwigitas ainda é desconhecida.

Experimentos de magnetização e calor específico indicaram que as propriedades físicas do  $Co_2FeO_2BO_3$  [4] são mais parecidas com as do  $Fe_3O_2BO_3$  do que com as do  $Co_3O_2BO_3$  apesar do primeiro composto conter mais íons de Co do que Fe. Estes

estudos indicaram também que este composto exhibe efeitos de frustração magnética a baixas temperaturas.

Para o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  medidas de calor específicos não evidenciaram transição magnética. A parte real nas medidas de susceptibilidade *ac* mostraram um pico cuja posição em  $\sim 25\text{K}$  muda com a frequência do campo magnético aplicado e em 3K foram observados saltos na curva de histerese [5]. Estes resultados mostraram que o composto exhibe um comportamento vidro spin abaixo de 19 K [5].

Já na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , medidas de calor específico e magnetização versus campo mostraram uma transição magnética em 82 K (a mais alta entre as ludwigitas). Abaixo desta temperatura o composto apresenta uma ordem magnética de longo alcance, apesar de conter íons não magnéticos em sua estrutura. Em baixas temperaturas o composto é bem comportado, aparentando ter uma ordem magnética do tipo ferromagnético [6].

Com exceção de informação estrutural, não existe na literatura informação sobre as propriedades magnéticas de ludwigitas heterometálicas de  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

Com este cenário, as informações presentes na literatura ainda não são muito claras sobre as estruturas magnéticas destes compostos. Assim, pretendemos então utilizar espectroscopia Mössbauer, para tentar obter informações relevantes sobre a estrutura magnética local e destes compostos.

Para isto, monocristais de todos os compostos acima citados, dopados com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  (sonda Mössbauer), foram sintetizados.

Em todos os compostos o Fe adota um estado de oxidação 3+ e ocupa preferencialmente os sítios 2 e 4 e uma pequena porcentagem (5 - 15%) ocupa o sítio 1.

Os resultados Mössbauer para o  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  em baixas temperaturas são consistentes com um modelo no qual existem duas regiões na escada 4-2-4. Uma região rica em Fe e outra diluída com íons de Co. Isto explicaria a transição observada em 114K e do porque deste composto ser mais parecido com o  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  do que com o  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .

Medidas de magnetização e calor específico são consistentes com uma estrutura vidro-spin para o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Porém, medidas de espectroscopia Mössbauer a 4.2K indicam uma ordem magnética local na escada 4-2-4 deste composto.

O  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é o sistema mais bem comportado magneticamente e medidas Mössbauer a 4.2K indicam que os momentos magnéticos apontam na direção  $V_{zz}$ .

O  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  apresenta uma estrutura magnética local muito parecida com a do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ .

# Capítulo 2

---

## Ludwigitas

---

### 2.1 Propriedades estruturais

As ludwigitas possuem estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial  $Pbam$  (N°55) e parâmetros de rede  $a \approx 9 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 12 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 3 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (Figura 2.1). A estrutura apresenta 4 sítios cristalográficos não equivalentes correspondentes aos íons metálicos, localizados no centro de octaedros de oxigênio. Os íons metálicos se ordenam formando paredes de octaedros em forma de zigue-zague que se estendem ao longo do eixo  $c$ . As paredes estão unidas pelos íons de boro em coordenação trigonal com oxigênios, de maneira que cada boro une 2 paredes adjacentes (veja Figura 2.1). Estas estruturas se caracterizam por serem altamente anisotrópicas.

Nesta estrutura a menor distância entre íons metálicos corresponde à distância entre os íons nos sítios 2 e 4, cujo valor é aproximadamente  $2,8 \text{ \AA}$ . Todas as outras distâncias interiônicas são maiores que  $3 \text{ \AA}$  (ver Tabela 2.1). As principais propriedades físicas observadas nestes materiais são atribuídas a estas curtas distâncias. É por este motivo que as ludwigitas também são representadas por duas subestruturas formadas por tríades de octaedros correspondentes aos sítios 4-2-4 e 3-1-3 respectivamente. As tríades se estendem ao longo do eixo  $c$  formando as chamadas “escadas de três pernas”. Esta representação é mostrada na Figura 2.2 e Figura 2.3.

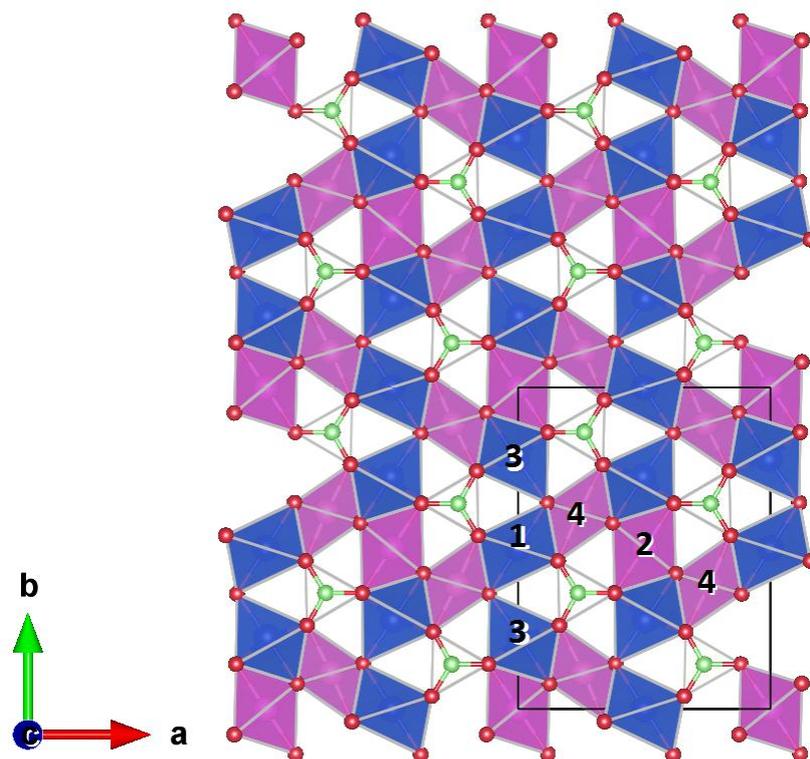


Figura 2.1: Estrutura da ludwigita projetada no plano (a,b), os sítios 2 e 4 são representados pelos octaedros de cor roxa e os sítios 1 e 3 pelos octaedros cor azul. As setas mostram a direção dos eixos cristalográficos. A figura foi gerada utilizando o software Vesta [7].

Tabela 2.1: Distância mínima entre íons metálicos em posições não equivalentes.

Composto	$d_{13}$	$d_{23}$	$d_{34}$	$d_{14}$	$d_{24}$
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [3]	3,2979	3,0512	3,0847	3,0045	2,7473
$\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_2\text{BO}_3$ [8]	3,4177	3,0939	3,1355	3,0280	2,8141
$\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ [4]	3,4504	3,1219	3,1674	3,0582	2,8446

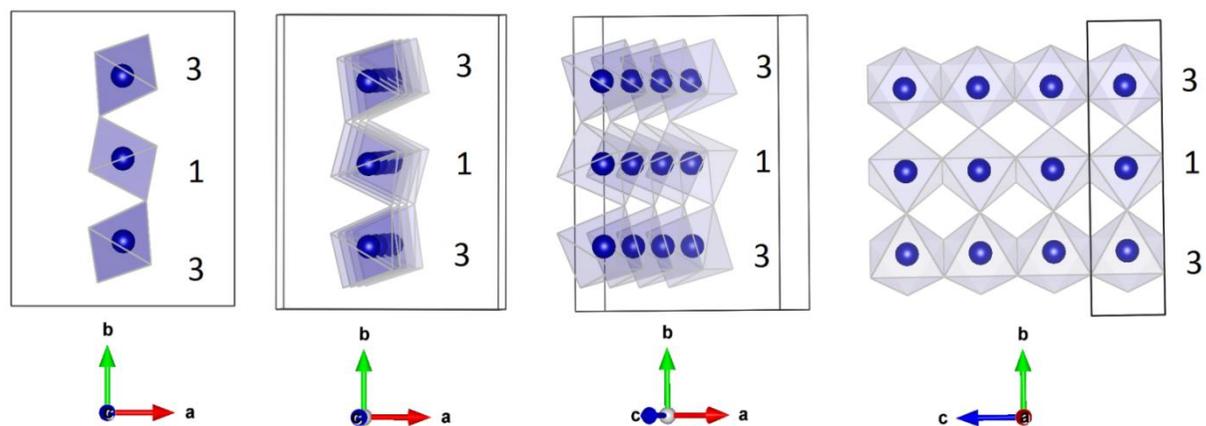


Figura 2.2: Os sítios 1 e 3 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rodado gradualmente entorno do eixo  $b$  de forma de exibir a escada de três pernas formada pelos íons metálicos nos sítios 3-1-3 ao longo do eixo  $c$ . As figuras foram geradas com ajuda do software Vesta [6].

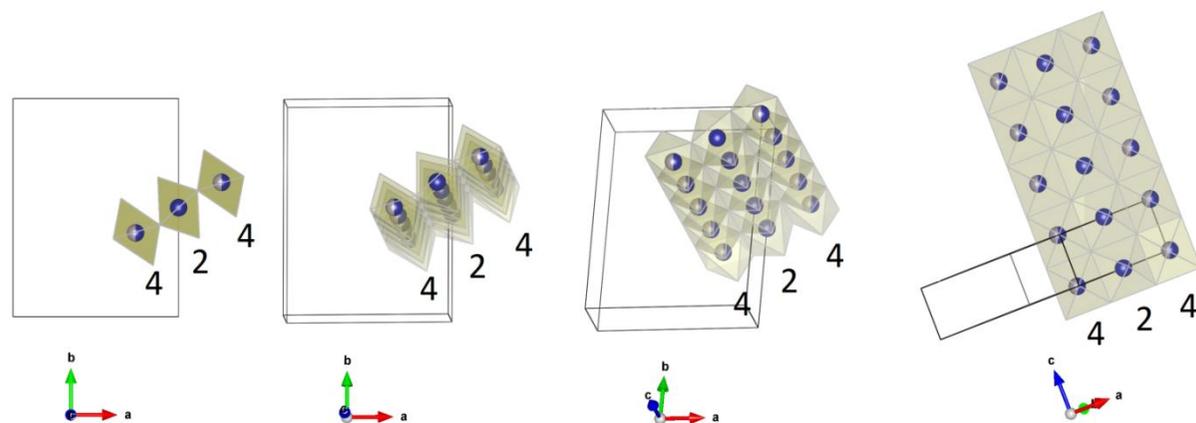


Figura 2.3: Sítios 2 e 4 contíguos são mostrados isolados do resto da estrutura. O cristal é rodado gradualmente entorno de um eixo particular de forma a exibir a escada de três pernas formada pelos íons metálicos nos sítios 4-2-4 ao longo do eixo  $c$ . As figuras foram geradas com ajuda do software Vesta [6].

### 2.1.1 Distorção dos octaedros

No intuito de observar alguma relação entre o grau de distorção dos octaedros de oxigênio e a preferência de ocupação dos íons dopantes não magnéticos nos diferentes sítios, organizamos a Tabela 2.2 mostrando os valores de  $V_{zz}$  para cada sítio e a ocupação respectiva dos dopantes. O parâmetro  $V_{zz}$  é uma medida do grau de distorção do octaedro [9]. Podemos observar que, com a exceção do Ti, os íons dopantes preferem ocupar os sítios mais simétricos (sítios 2 e 4).

Tabela 2.2: Valores de  $V_{zz}$  para os diferentes sítios e as porcentagens de ocupação dos íons não magnéticos nos diferentes compostos. As porcentagens de ocupação foram obtidos das referencias.

Composto	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3		Sítio 4	
	$V_{zz}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	Ocp. (%)						
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [3]	0.268	-	0.172	-	0.247	-	0.0004	-
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [4][5]	0.186	30	0.077	-	0.230	-	-0.038	48
$\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ [5][4]	0.186	~0	0.04	34.8	0.234	~0	-0.06	79.1
$\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_2\text{BO}_3$ [9][8]	-0.193	10	-0,048	18	-0.242	<1	0.059	72
$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [6]	0.220	-	0.059	-	0.269	-	0.015	52

## 2.1 Propriedades físicas

As ludwigitas apresentam uma variedade muito grande de propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e de transporte determinada pela combinação de correlações fortes e efeitos de baixa dimensionalidade. As propriedades magnéticas destes compostos esta relacionada com os diferentes tipos de interação envolvidos como as interações de super troca que envolve os oxigênios nos vértices dos octaedros, ou as interações de dupla troca pela mobilização do elétron extra nos degraus das escadas. Estas interações encontram-se em competição, sendo que as interações de super troca favorecem o ordenamento antiferromagnético, enquanto que as interações de dupla troca favorecem o ordenamento ferromagnético.

A seguir daremos um breve resumo sobre as principais propriedades das duas únicas ludwigitas homometálicas  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  e as ludwigitas heterometálicas dopadas com íon magnéticas e não magnéticos estudados nesta tese:  $\text{Co}_5\text{M}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  onde  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Sn}$  e  $\text{Al}$ .

### 2.1.1 Ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

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

Neste composto tanto as características estruturais, quanto as características de ordenamento de carga e de spin variam com a temperatura. Medidas de espectroscopia Mössbauer e raios X mostram que à 283 K se produz um ordenamento estrutural na escada 1 (4-2-4) da estrutura, onde os íons 2 se deslocam alternadamente ao longo de cada degrau fazendo com que o sítio 4 se transforme em dois sítios distintos designados por sítios 4a e 4b na Figura 2.4 [3].

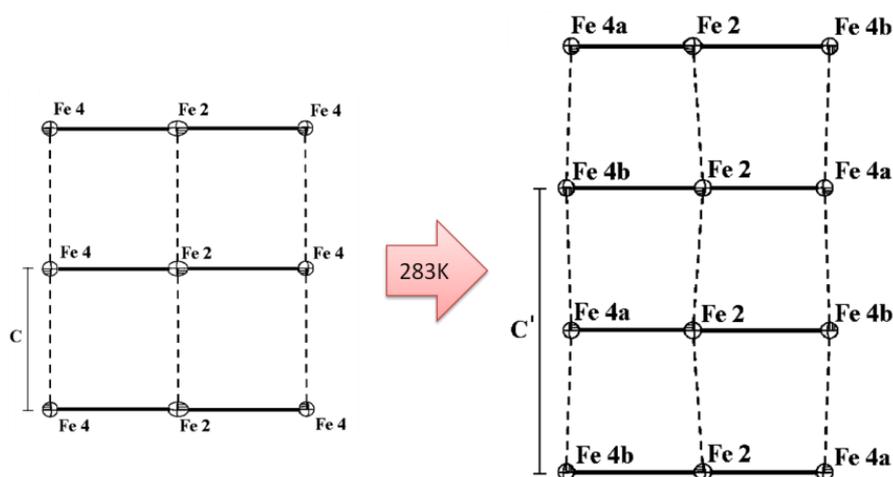


Figura 2.4: Transição estrutural da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . No lado esquerdo é mostrada a estrutura para temperaturas maiores de 283K e no lado direito é mostrada a estrutura para temperaturas menores de 283K.  $C'=2c$  [3].

A 300 K observa-se também uma mudança na carga dos íons metálicos. Acima de 300 K os sítios 2 e 4 (da escada 4-2-4) são ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e na escada 3-1-3 todos os íons são  $\text{Fe}^{2+}$ . A contagem eletrônica por cela unitária mostra que a escada 4-2-4 possui um elétron adicional por degrau. Este elétron é localizado principalmente no sítio 2. Abaixo de 300 K formam-se pares de íons com valência mista de 2,5 em média. Ver Figura 2.5.

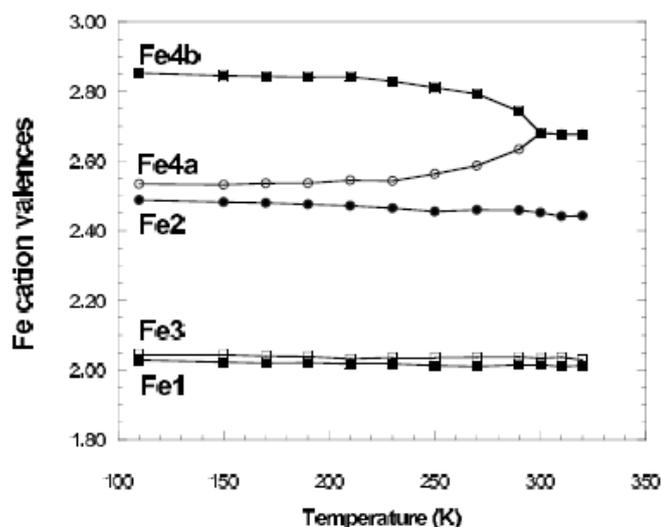


Figura 2.5: Ordenamento de carga e formação de pares de valência mista dos íons de Fe abaixo de 300 K [10].

Medidas de espectroscopia Mössbauer mostraram que uma fração dos íons de Fe, correspondentes a escada 4-2-4, se ordenam magneticamente abaixo de 112K (Figura 2.6). Medidas de difração de nêutrons [10] e medidas magnéticas [8] confirmaram esta transição. Embora as medidas de difração de nêutrons indiquem que na escada 4-2-4 os íons se ordenam na direção do eixo  $c$  (Figura 2.12), as medidas magnéticas sugerem um ordenamento ao longo do eixo  $a$  [8]. Medidas de nêutrons indicam um ordenamento antiferromagnético ao longo da escada, e ferromagnético ao longo dos degraus no plano  $a$ - $b$ , ver Figura 2.12.

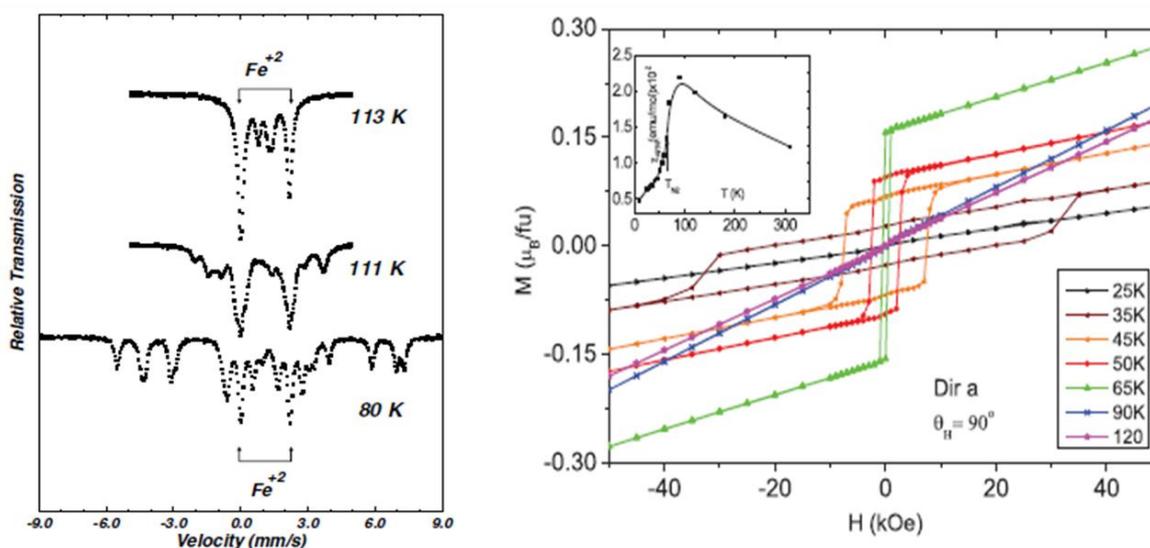


Figura 2.6: Transição antiferromagnética a 112K. Do lado esquerdo, medidas Mössbauer de amostra em pó [11]. Do lado direito, as medidas de histerese na direção  $a$ , onde o detalhe mostra a medida da susceptibilidade ao longo do eixo  $a$  com pico nesta temperatura [8].

Assim entre 112 e 74K há uma coexistência de spin paramagnético e antiferromagnético (Figura 2.6).

Abaixo de 74K um aumento nas curvas de magnetização determinada pelos campos magnéticos hiperfinos de cada íon de Fe é observado indicando que todo o composto se ordena magneticamente abaixo de esta temperatura (Figura 2.8) [12]. Esta inclinação é relacionada à presença de um ferromagnetismo fraco, como proposto pelas medidas de magnetização (Figura 2.7). As curvas de histerese confirmam os resultados, veja Figura 2.11. As medidas de difração de neutros detalham que na escada 3-1-3 o ordenamento é ferromagnético ao longo desta e antiferromagneticamente ao longo de cada degrau (ver Figura 2.12).

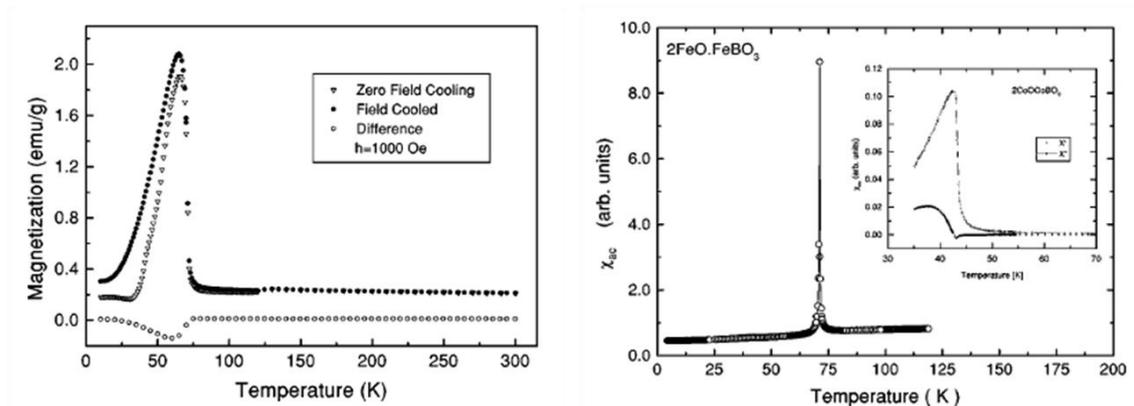


Figura 2.7: Medidas de magnetização do  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  em função da temperatura, uma transição magnética é claramente observada à 74 K [11].

A 40 K, as medidas de Mössbauer mostram uma última transição antiferromagnética (Figura 2.8) que não é observada nas medidas de difração de nêutrons. Medidas magnéticas em amostras direcionadas mostraram esta transição numa temperatura um pouco mais baixa  $\sim 30$  K (Figura 2.10), sendo b o eixo de fácil magnetização, veja Figura 2.9 e Figura 2.10.

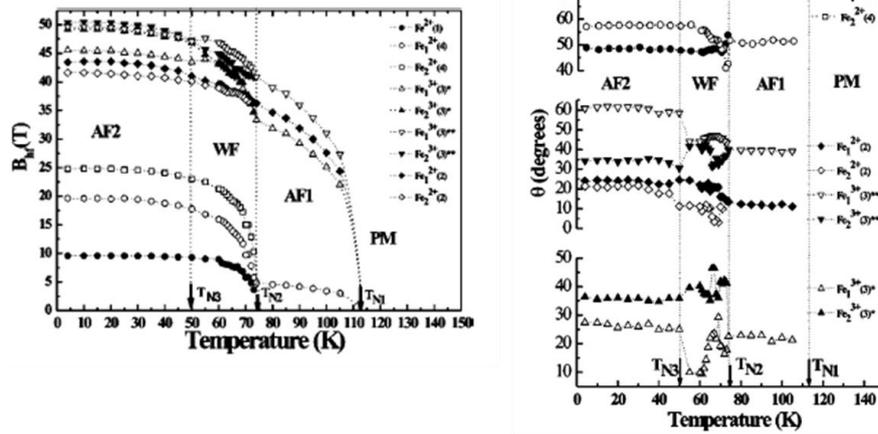


Figura 2.8: Campo magnético hiperfino em função da temperatura. O intervalo de temperatura para cada tipo de ordenamento é delimitado por linhas verticais. Do lado esquerdo, o campo hiperfino em função da temperatura. Do lado direito, os ângulos entre o campo magnético hiperfino e a gradiente de campo elétrico em função da temperatura [12].

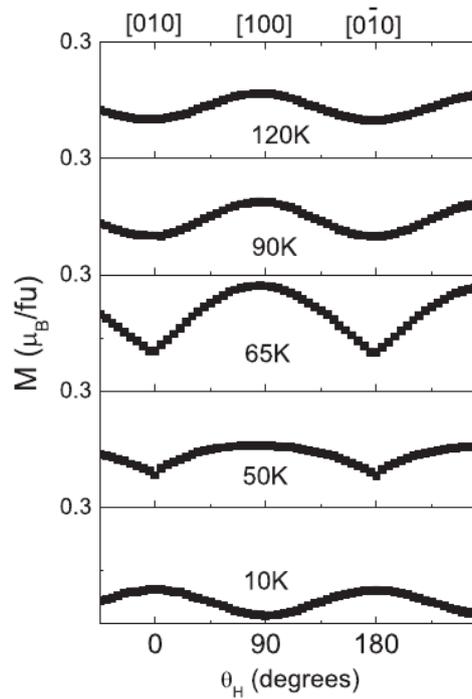


Figura 2.9: Projeção da magnetização na direção do campo aplicado  $H=50\text{kOe}$ . Observa-se a mudança na direção de magnetização do eixo  $a$  para o eixo  $b$  [8].

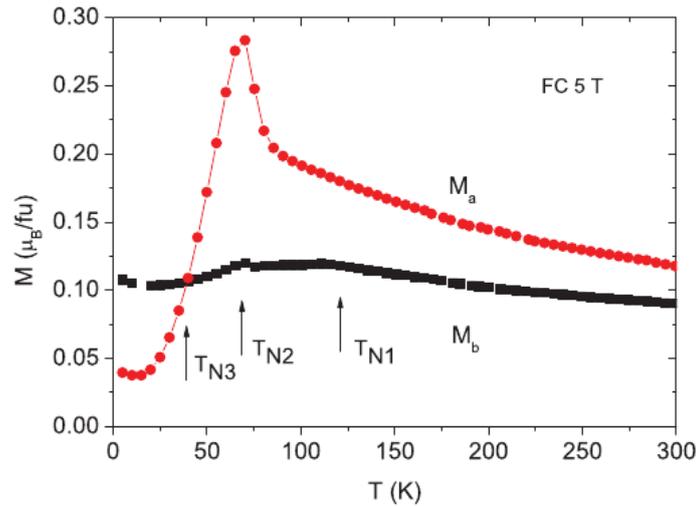


Figura 2.10: Medidas de magnetização na direção  $a$ ,  $M_a(T)$ , e na direção  $b$ ,  $M_b(T)$ , da ludwigita homometálica de Fe [8].

As medidas magnéticas  $M(H)$  da ludwigita homometálica de Fe em amostra em pó são mostradas na Figura 2.11.

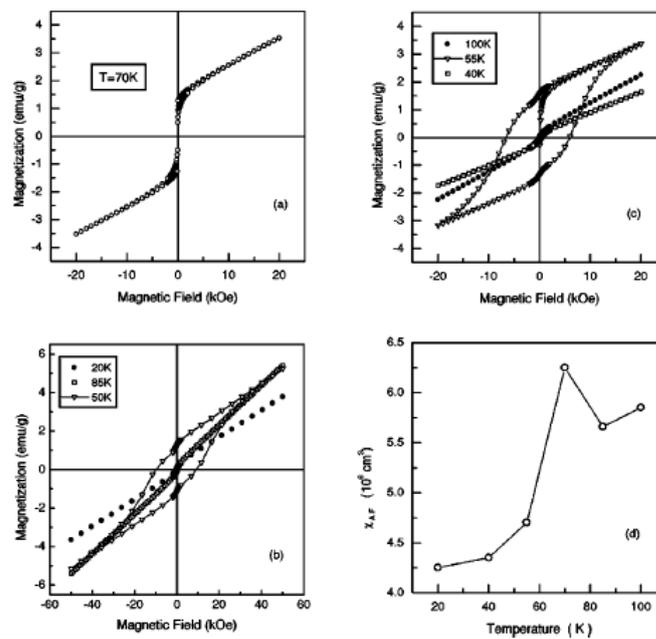


Figura 2.11 : Isotermas da magnetização versus campo magnético, acima e abaixo da transição a 74 K na ludwigita homometálica de Fe [11].

A medida de difração de nêutrons da ludwigita homometálica de Fe [10], indicam duas subestruturas magnéticas, ambos esquematizados na Figura 2.12.

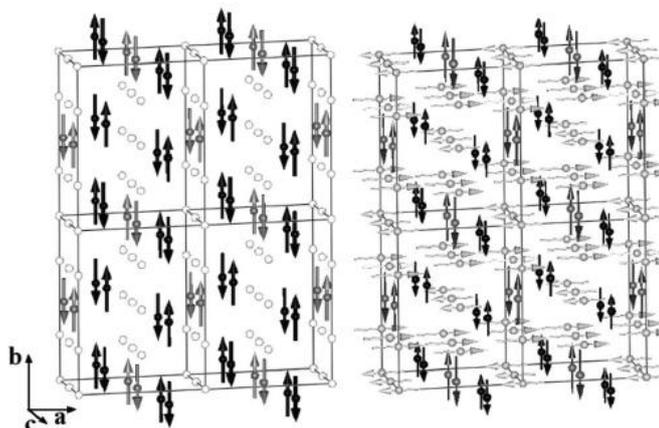


Figura 2.12: Estrutura magnética a 82 K (esquerda) e 10 K (direita) da ludwigita homometálica de Fe. A 82 K: Fe1 e Fe3: branco (paramagnético); Fe2: cinza, Fe4: preto. A 10 K: Fe1 e Fe3: cinza-claro, Fe2: cinza-escura, Fe4: preto [10].

### 2.1.2 Ludwigita $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

A primeira ludwigita homometálica sintetizada foi a de Co com fórmula química  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ou  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  [13]. Eletrônica e estruturalmente esta ludwigita é muito semelhante à ludwigita homometálica de Fe: o Co também é um metal de transição  $3d$  e seus estados de oxidação no composto são  $2+$  e  $3+$ . A temperatura ambiente a ludwigita de Co possui praticamente os mesmos parâmetros estruturais [3] que a ludwigita de Fe. Ambas ludwigitas homometálicas são condutoras porém têm momentos magnéticos ligeiramente diferentes. Devido a estas semelhanças, é lógico esperar que as propriedades físicas destes dois compostos sejam similares, porém estudos detalhados mostrou que as propriedades físicas destes dois compostos são completamente diferentes. As principais diferenças são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Principais propriedades físicas das ludwigitas homometálicas de Co e Fe.

Propriedade	$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$
Transição estrutural	Não	Sim, a 283K.
Ordenamento de carga	Não se sabe	Abaixo de 300 K
Ordenamento magnético ( $T_N$ )	A 42 K, ferromagnético fraco	A 112 K, antiferromagnético. A 74 K, ferromagnético fraco. A 30 K, antiferromagnético.
Temperatura de Curie-Weiss $\theta_{CW}$	-25 K	-485 K
Momento magnético do íon 2+	$S = 3/2$	$S = 2$
Momento magnético do íon 3+	$S = 2$	$S = 5/2$
Temperatura de Debye $\theta_D$	140 K [3]	106 K [14]
Eixo de fácil magnetização	$b$	$a$
Escada 3-1-3	íons 2+	íons 2+
Escada 4-2-4	íons 3+	íons 3+

Devemos ressaltar que na ludwigita de Fe as medidas de magnetização estática e dinâmica não mostraram a ordem magnética parcial a 112 K. Somente as medidas de Mössbauer e calor específico revelaram esta transição magnética. No caso da ludwigita de Co as medidas de calor específico mostraram uma única temperatura de transição a 42K (Figura 2.15), curvas de histerese na (Figura 2.13) mostraram que o eixo de fácil magnetização é o eixo  $b$ .

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

A temperatura de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ) para a ludwigita de Co é aproximadamente 20 vezes menor que da ludwigita de Fe. Esta diferença foi interpretada na referência [3] como que possuindo uma interação predominantemente ferromagnética, mas não foi descartada a possibilidade de frustrações na ludwigita de Fe [3].

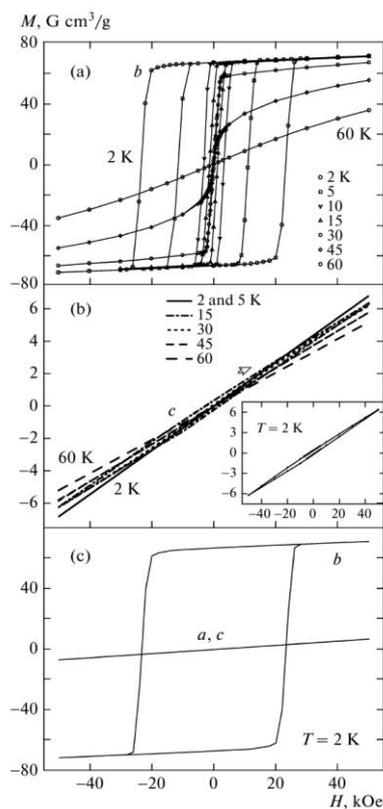


Figura 2.13: Curvas de histerese da ludwigita homometálica de Co para varias temperatura. (a) Magnetização na direção  $b$ , (b) magnetização na direção  $c$ , (c) magnetização nas direções  $a$ ,  $b$ , e  $c$  a  $T = 2 \text{ K}$  [15].

Levando em consideração a temperatura de Debye  $\theta_D = 140 \text{ K}$ , obtida das medidas de calor específico, poderia se esperar uma transição estrutural como no caso da ludwigita de Fe. Transições estruturais requerem modos suaves para acontecer, mas segundo a referência [3], tais transições não foram observadas neste composto.

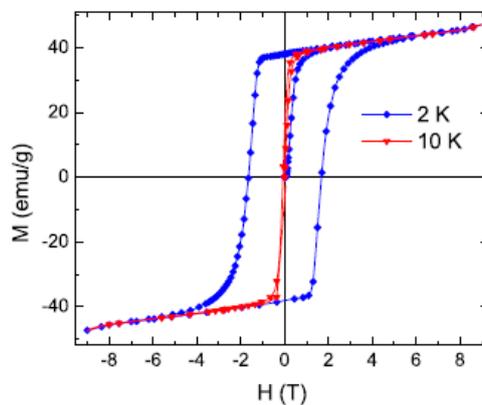


Figura 2.14: Ciclo de histerese da magnetização do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  em cristais aleatoriamente orientados a  $2 \text{ K}$  e  $10 \text{ K}$  [3].

Quando a entropia do sistema medida na temperatura de transição  $T_N$ ,  $S(T_N)=13.7$  J/(mol.K) é comparada com a entropia magnética total calculada por fórmula unitária, dada pela expressão,  $S=R\{2\ln[2(3/2)+1]+\ln[2(2)+1]\}=36.43$  J/(mol.K), onde  $R$  é a constante universal dos gases, observa-se que a entropia liberada é menos da metade da entropia magnética, sugerindo que a entropia liberada tem a ver principalmente com a rede [3].

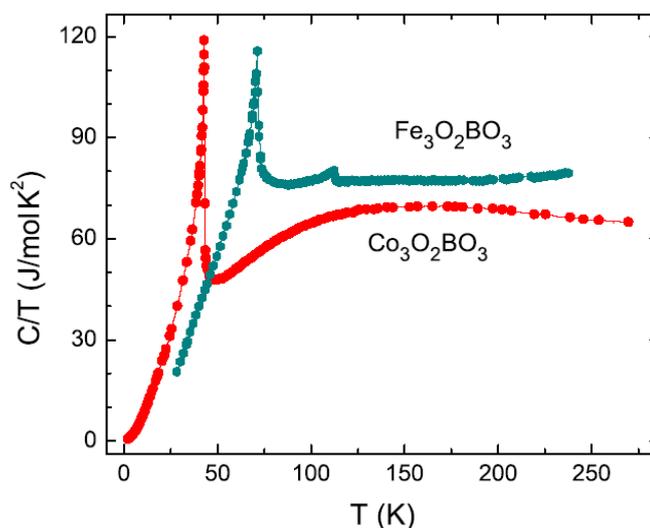


Figura 2.15: Medidas de calor específico das ludwigitas homometálicas de ferro e cobalto [3].

Finalmente, das medidas de calor específico com campo magnético aplicado (ver Figura 2.16), observa-se que a temperatura de transição não muda com o campo, o que descarta um ordenamento simples no sistema.

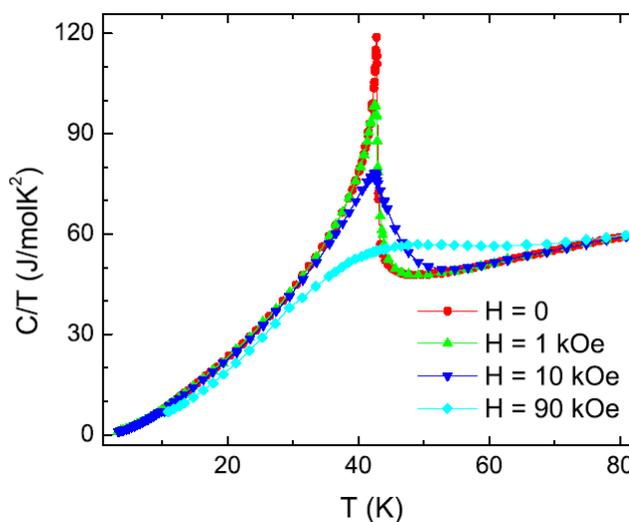


Figura 2.16: Medidas de calor específico em diferentes campos da ludwigita homometálica de Co [3].

### 2.1.3 Ludwigita $\text{Co}_2\text{FeB}_2\text{BO}_3$

O  $\text{Co}_2\text{FeB}_2\text{BO}_3$  foi estudado por raios-X, magnetização e calor específico [4],[9]. Experimentos de raios-X mostraram que o  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa as pernas externas da escada 4-2-4 como acontece na ludwigita homometálica de Fe, ou seja, o  $\text{Fe}^{3+}$  entra no sítio 4 (ver Tabela 2.4). Resultados de calor específico no  $\text{Co}_2\text{FeB}_2\text{BO}_3$  [4] (Figura 2.18) mostraram que há uma única transição termodinâmica magnética em torno de 115 K, a qual é associada com o ordenamento dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  nas pernas externas da escada 4-2-4. Os íons magnéticos remanescentes *congelam* a baixas temperaturas, como mostrado pelo máximo nas medidas de susceptibilidade magnética (Figura 2.17). Isto é um fenômeno de congelamento como mostrado pela ausência de qualquer característica no calor específico (Figura 2.18) em baixas temperaturas. O arranjo magnético a baixas temperaturas é apontado como complexo [4]. O comportamento magnético das ludwigitas puras ( $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) e a mista ( $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ ), especificamente o congelamento magnético, parece apontar para a influência de desordem ou frustração. Muito provavelmente frustração [4].

Tabela 2.4: Ocupação dos íon metálicos na ludwigita  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ [4].

Site	$x/a$	$y/b$	$z/c$	SOF
Co(1)	0	0	0	1/4
Co(2)	1/2	0	1/2	1/4
Co(3)	-0.00075(4)	0.27952(4)	0	1/2
Fe(4)	0.23798(5)	0.11555(4)	1/2	1/2
O(1)	0.1072(3)	0.14339(18)	0	1/2
O(2)	0.3762(3)	-0.13986(19)	1/2	1/2
O(3)	-0.1154(3)	0.4230(2)	0	1/2
O(4)	0.1548(2)	-0.2364(2)	1/2	1/2
O(5)	0.1524(3)	-0.0424(2)	1/2	1/2
B	0.2286(4)	-0.1373(3)	1/2	1/2

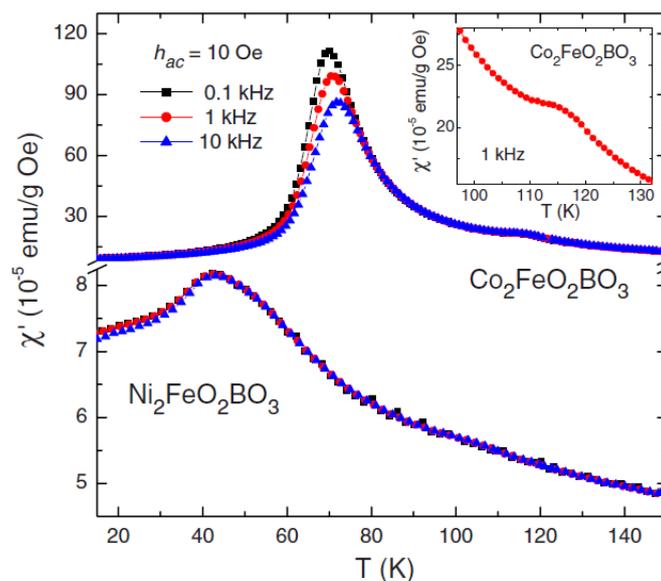


Figura 2.17: Parte real da susceptibilidade ac para  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  versus temperatura a diferentes frequências. Em detalhe está a vista expandida da susceptibilidade do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  próximo a transição de fase magnética [4].

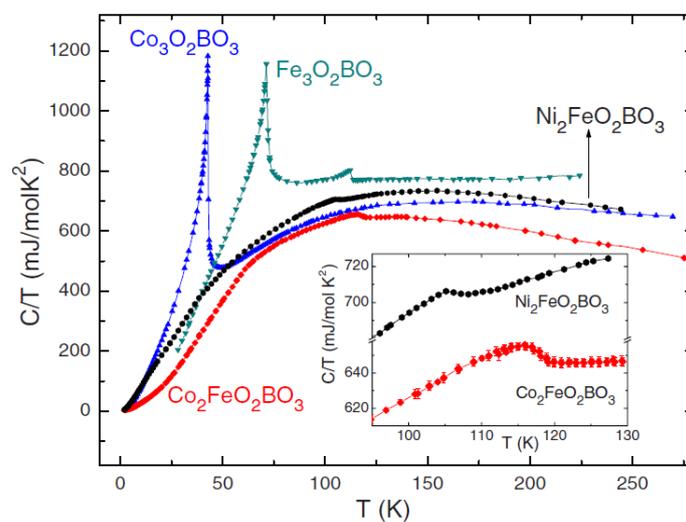


Figura 2.18: Medidas de calor específico das ludwigita  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  representadas como  $C/T \times T$ . Para efeito de comparação aparecem também os resultados das ludwigitas  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [2],  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [3] e  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  [4]. O detalhe mostra segmentos de curvas de calor específico em torno de 110 K.

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

A ludwigita de Co diluída com o íon não magnético Ti foi a primeira a ser estudada,  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [5]. Observou-se que os íons de Ti entram nos sítios 1 e 4 da estrutura. Os sítios 4 estão igualmente ocupados por íons de Ti e Co de forma aleatória enquanto que 30 % dos sítios 1 são ocupados por íons de Ti. Assim, neste composto o íon não magnético Ti substitui íons de Co nas duas sub-redes formadas pelas escadas de três pernas 3-1-3 e 4-2-4 influenciando todo o sistema. O composto não mostra um ordenamento magnético de longo alcance a baixas temperaturas [5]. A temperatura de Curie-Weiss para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é  $\theta_{\text{cw}} = -1.4$  K. A parte real nas medidas de susceptibilidade *ac* mostraram um pico cuja posição em  $\sim 25$  K muda com a frequência do campo magnético aplicado (Figura 2.19), característico de sistemas vidro-spin. Nas medidas de calor específico não se observaram picos, o que indica a ausência de transições de fase.

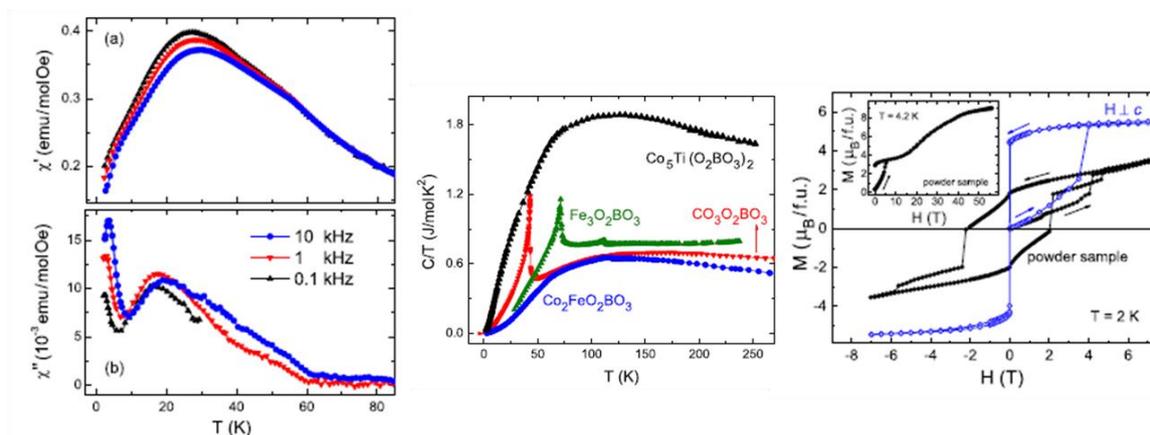


Figura 2.19: Medidas magnéticas e de calor específico da ludwigita de  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . (a) Parte real da susceptibilidade, (b) parte imaginária da susceptibilidade, (c) Medidas de Calor específico de diferentes ludwigitas incluindo o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , (d) Curvas de histerese a 2K para amostras em pó e cristais orientados[6].

Para temperaturas que 3K podem ser observados saltos nas curvas de histereses. Este é um comportamento característico de um sistema vidro-spin. Nas medidas de calor específico, em baixas temperaturas foi encontrada uma dependência linear com a temperatura, característica dos metais, apesar deste composto ser altamente isolante. O valor do parâmetro  $\gamma$  encontrado a partir das medidas de calor específico é muito

elevado em relação às demais ludwigitas de Co. Estes valores são atribuídos as frustrações magnéticas causadas pela desordem na ocupação da rede.

### 2.1.5 Ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

A ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  foi estudada por difração de Raios-X de monocristais, magnetização, calor específico e espectroscopia Mössbauer. A difração de Raios-X em monocristais mostrou que o íon de Sn ocupa somente uma única posição cristalográfica não equivalente, o sítio 4 [6]. Este sítio é igualmente ocupado tanto por íons de Sn, quanto por íons de  $\text{Co}^{2+}$ . Estes resultados foram confirmados por medidas de espectroscopia Mössbauer (Figura 2.20) na qual o espectro em temperatura ambiente é ajustado com apenas um dubleto, o que indica que o Sn ocupa apenas um único sítio cristalográfico, ratificando o resultado das medidas de raios-X. A espectroscopia Mössbauer mostrou também, que os íons de Sn apresentam estado de oxidação 4+ [6].

Medidas de calor específico mostraram uma transição magnética em 81.5K (Figura 2.21). As curvas de magnetização nos regimes FC e ZFC com campo aplicado de 0.1T (Figura 2.22) apresentaram uma magnetização espontânea abaixo de 81.5K, o que ratifica mais uma vez a transição magnética nesta temperatura. A partir do inverso da curva FC obteve-se uma temperatura de Curie-Weiss  $\theta_{CW} = -32.5 \text{ K}$ . A temperatura de Curie-Weiss negativa indica a presença de interações antiferromagnéticas, muito comuns em diversas ludwigitas.

Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas também deixou clara a evidencia desta transição magnética, na qual o espectro sofre um alargamento em 82K, ver Figura 2.20. Abaixo desta temperatura o composto apresenta uma ordem magnética de longo alcance. Surpreendentemente, esta é a maior temperatura de transição encontrada dentre as ludwigitas estudadas até o momento. Em baixas temperaturas, o composto parece ir para um estado de estrutura do tipo ferromagnético [6].

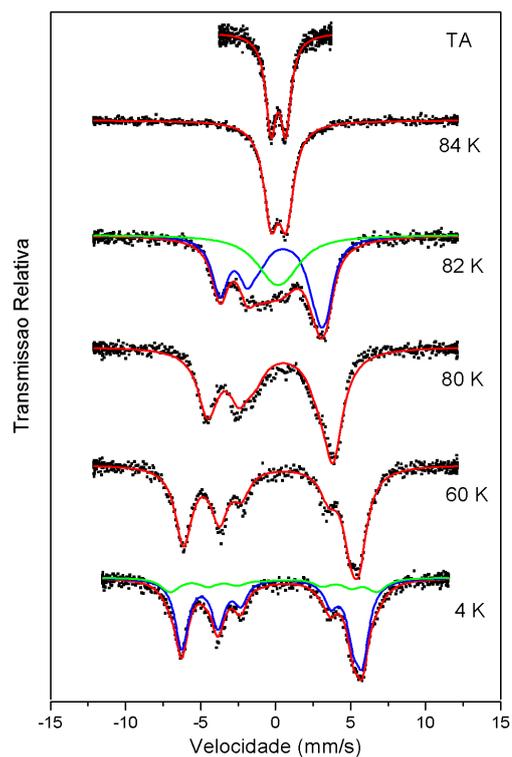


Figura 2.20: Espectros Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em função da temperatura utilizando o  $^{119}\text{Sn}$  como fonte Mössbauer [6].

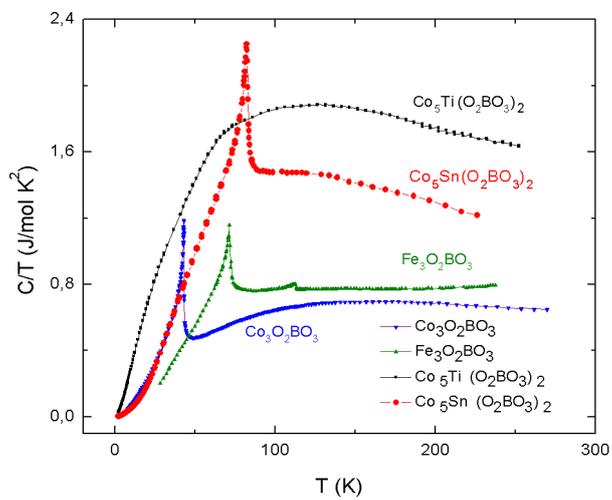


Figura 2.21: Calor específico do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  representado como  $C/T$  versus  $T$ . As outras medidas de calor específico foram tomadas das referências [3],[5],[6].

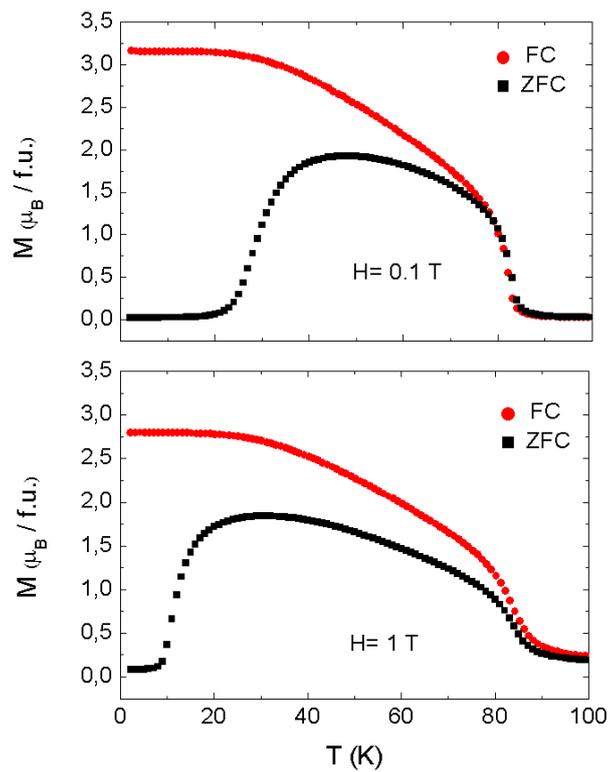


Figura 2.22: Curvas de FC e ZFC com campo aplicado de 0,1 e 1 T da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [6].

# Capítulo 3

## Técnicas experimentais

### 3.1 Difração de raios X

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

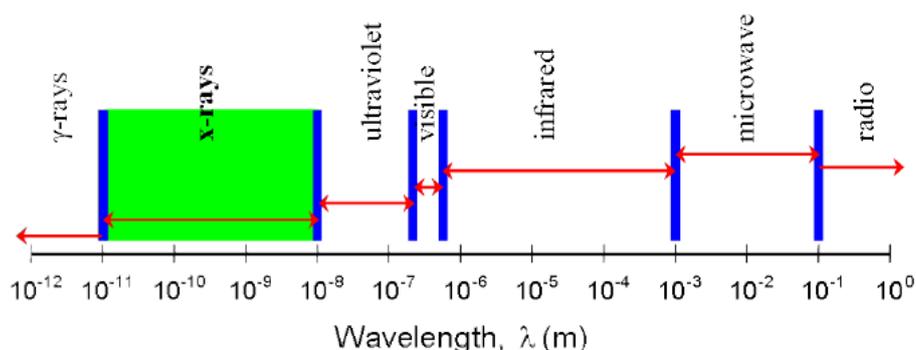


Figura 3.1: Esquema mostra o intervalo de comprimento de onda do raio X [16].

Algumas propriedades dos Raios X são: interação fraca, penetração de grande profundidade, os números de fótons absorvidos são 10 vezes maior que os de fótons elasticamente espalhados, são bósons, com spin igual a 1, podem ser polarizados, apresentam efeitos magnéticos muito pequenos, entre outras propriedades [16].

A absorção de raios X por um determinado material é dada pela expressão abaixo

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

onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção, e  $1/\mu$  é chamado de profundidade de penetração.

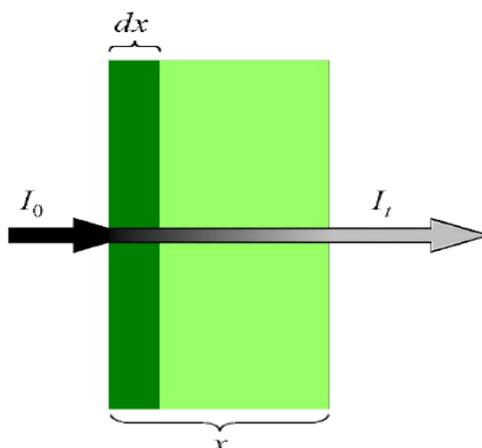


Figura 3.2: Esquema mostra a absorção do raio X pelo material [16].

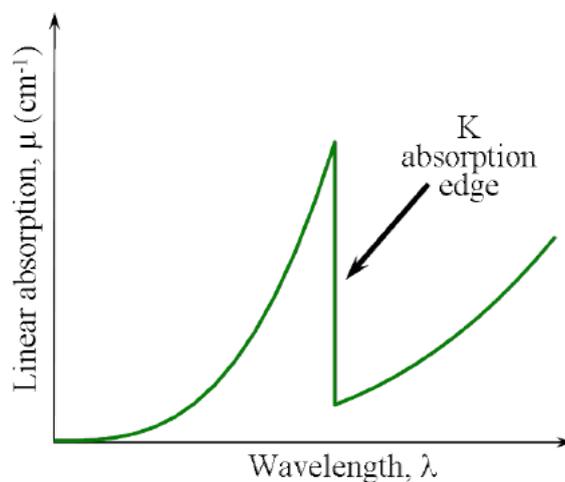


Figura 3.3: Gráfico do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda  $\lambda$  dos raios X [16].

Diferentes elementos apresentam diferentes coeficientes de absorção. Um comportamento típico de absorção em função do comprimento de onda  $\lambda$  é mostrado na Figura 3.3. A Tabela 3.1: Tabela com elementos e suas respectivas taxas de absorção. mostra alguns coeficientes de absorção de alguns elementos selecionados. Como podemos ver na tabela, o Ni é um excelente absorvedor de raios X do tipo  $K\beta$ , mas sua taxa de absorção do  $K\alpha$  não é tão grande. Esse é um excelente material pra ser usado na

filtragem de raios  $K\alpha$ , onde o Ni absorve quase todo raio  $K\beta$  e deixa passar o raio  $K\alpha$  (ver Figura 3.4) [16].

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

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

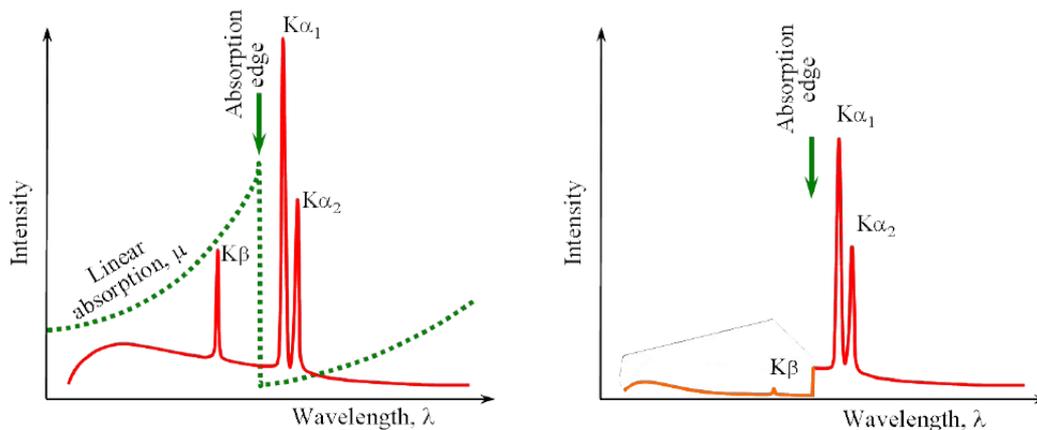


Figura 3.4: Filtro de Ni para a eliminação do Cu  $K\beta$  [16].

Distâncias interatômicas típicas em um sólido são da ordem de um angström ( $10^{-8}$  cm). Uma sonda eletromagnética da estrutura microscópica de um sólido deve, portanto, ter um comprimento de onda, no mínimo, tão curto quanto este o que corresponde a uma energia de

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

Energias como essa, são energias características de raios X.

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

Em 1913, W. H. e W. L. Bragg descobriram que substâncias cujas formas macroscópicas eram cristalinas forneciam padrões notavelmente característicos de radiação X refletida, muito diferente daqueles produzidos por líquido. Em metais cristalinos, por determinados comprimentos de onda e direções incidentes nitidamente definidos, picos intensos de radiação espalhada (agora conhecidos como picos de Bragg) foram observados [18].

Este fenômeno foi explicado considerando um cristal formado por planos paralelos de íons, separado por uma distância  $d$ . As condições para a formação de um pico na intensidade de radiação espalhada eram: 1) que o ângulo de reflexão seja igual ao ângulo de incidência dos raios X incidentes em qualquer um dos planos, como mostrado na Figura 3.5 e 2) que os raios refletidos a partir de sucessivos planos devem interferir construtivamente.

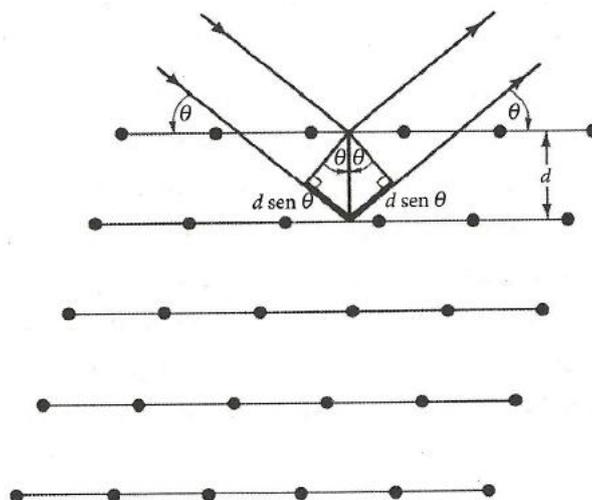


Figura 3.5: Uma reflexão de Bragg de uma família em particular de planos de rede, separados por uma distância  $d$ .

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

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

O número inteiro  $n$  é conhecido como a ordem de reflexão correspondente.

A difração de raios X em cristais pode ser feita por diversas técnicas, como o método de Laue, o método do cristal rotativo e o método do pó. Neste trabalho iremos apresentar apenas o método do cristal rotativo e o método do pó.

### 3.1.2 O método do cristal rotativo

Este método emprega raios X monocromáticos, mas permite que o ângulo de incidência varie. A direção do feixe de raios X é fixa e o cristal é posto para girar em torno de eixo fixo. À medida que o cristal gira, a rede recíproca que ele determina vai girar com a mesma intensidade em torno do mesmo eixo, sendo assim o feixe de raios X vai incidir sobre vários planos diferentes. Todos os picos de Bragg que ocorrem durante a rotação são gravados em um filme [18].

### 3.1.3 O método do pó

Este método é equivalente a um experimento de cristal rotativo, na qual desta vez, a amostra em pó é mantida fixa. Apesar de ser uma amostra em pó, os grãos ainda são enormes na escala atômica e, portanto capazes de difratar raios X. Como os eixos de cristal dos grãos individuais são orientados aleatoriamente, o padrão de difração produzido por este pó é o mesmo que se produziria com a combinação dos padrões de difração para todas as orientações possíveis de um único cristal. O feixe de raios X incidente é posto para girar, sendo assim refratado por vários planos diferentes, distribuídos aleatoriamente na amostra em pó, o detector move-se juntamente com o feixe incidente de raios X. Os raios X serão difratados pelos cristalitos que estejam orientados casualmente formando um ângulo  $\theta$  com o feixe e que satisfaçam a equação de Bragg. Os raios difratados deixam a amostra ao longo das geratrizes de cones concêntricos com o feixe original. As geratrizes fazem um ângulo de  $2\theta$  com a direção do feixe original, onde  $\theta$  é o ângulo de Bragg (ver Figura 3.6). Os cones interceptam o filme numa série de anéis concêntricos [18] (Figura 3.7).

Como mostrado na Figura 3.7, os anéis concêntricos demonstram a intensidade de reflexão dos raios X em um determinado ângulo  $\theta$ .

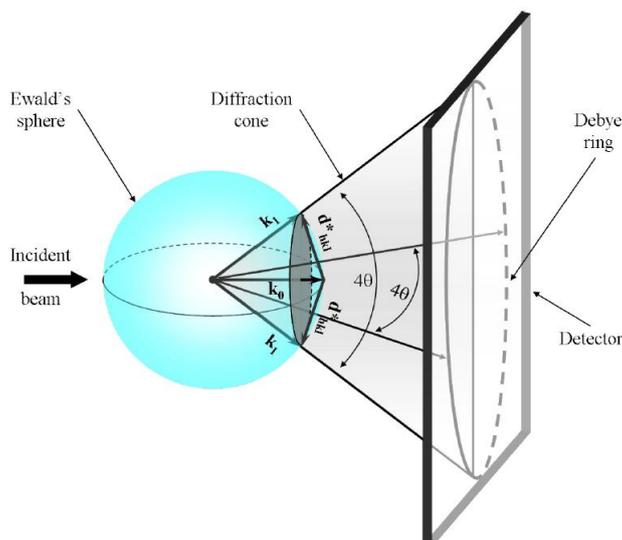


Figura 3.6: Cone de difração.

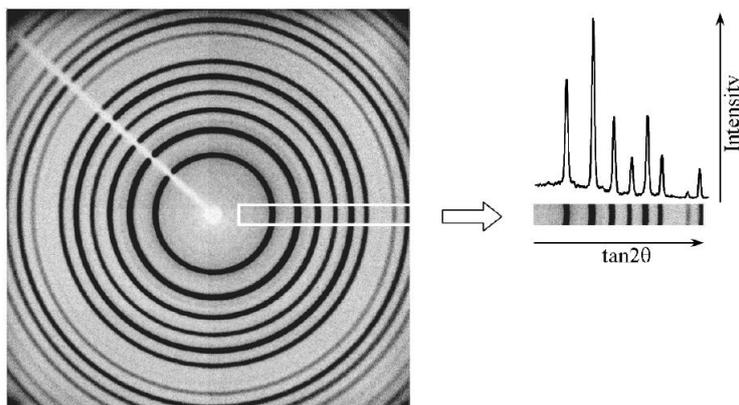


Figura 3.7: Anéis concêntricos gerados pelos cones de difração quando incidem no filme.

### 3.1.4 Geometria Bragg-Bretano

Dados de difração em pó hoje em dia são coletados, quase que exclusivamente, usando instrumentos analíticos muito mais sofisticados [19]. Um difratômetro de raios-x em pó fornece dados experimentais totalmente digitalizados, nos dando intensidade em função dos ângulos de Bragg. Pela sua natureza, os dados do difratômetro são processados digitalmente por computador. O difratômetro fornece informações precisas sobre a estrutura dos materiais, especialmente quando combinadas com a análise de Rietveld. Esta última consiste na análise dos picos de Bragg, que são utilizados para extrair informações sobre os detalhes estruturais [19].

Neste trabalho, as medidas de raios-X em pó foram feitas utilizando um difratômetro Bruker D8 do IF-UFF, no qual se utiliza a geometria Bragg-Bretano como esquematizado na Figura 3.8. Nesta geometria a fonte e o detector se movem ao longo de um círculo (círculo Goniômetro), em cujo centro é fixado a amostra. O movimento é sincronizado, de modo que os focos do feixe incidente e difratado estejam sobre um círculo de focalização.

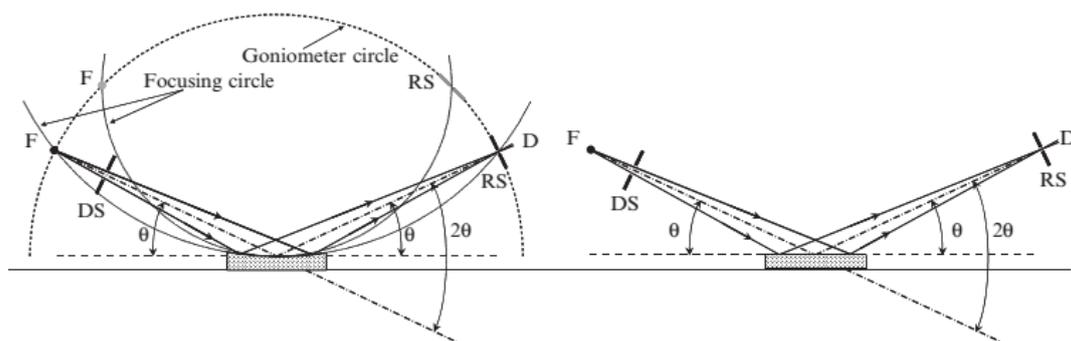


Figura 3.8: Esquemática da geometria de focagem ideal (à esquerda) e sua modificação comum conhecida como geometria de Bragg-Bretano, utilizando uma amostra plana (direita). F- foco da fonte de Raios-X, DS- Fenda de divergência, RS- fenda de convergência, D- detector,  $\theta$ -ângulo de Bragg [19].

## 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é uma poderosa ferramenta experimental para caracterização de amostras e identificação de fases. Tal equipamento baseia-se na aceleração dos elétrons por uma grande diferença de potencial, o qual aproveita o menor comprimento de onda para obter uma melhor resolução. Um esquema do MEV é mostrado na Figura 3.9. Os elétrons acelerados desde o filamento são focalizados pelas lentes condensadoras e lentes objetivas que reduzem o feixe para que ao alcançar a amostra seja o mais fino possível. Com as bobinas de deflexão se varre o feixe de elétrons sobre a amostra, ponto a ponto e linha por linha com alta resolução [20].

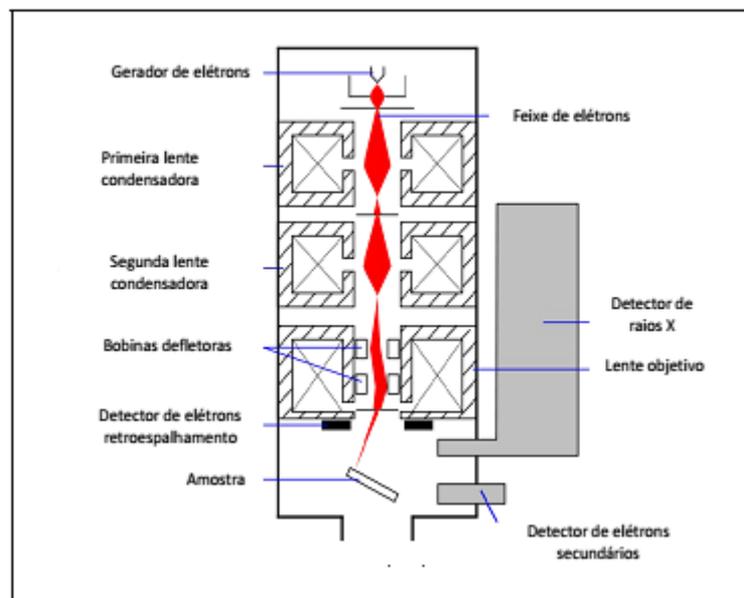


Figura 3.9: Ilustração do funcionamento do MEV [21].

### 3.3 XPS

O XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) espectroscopia fotoelétrons por raios-X também conhecido como ESCA (Eletron Spectroscopy for Chemical Analysis) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas em física de superfícies devido a sua alta sensibilidade à estrutura atômica das camadas superficiais do material [22].

A espectroscopia de fotoelétrons se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX. Quando um feixe de raios-X atinge a amostra, a energia do fóton incidente é absorvida por um elétron de uma camada mais interna do átomo. Se a energia do fóton,  $h\nu$ , for suficientemente alta esse elétron escapará do átomo e sendo emitido da superfície do material. O elétron emitido com energia cinética  $E_k$  é chamado de fotoelétron. A técnica de XPS utiliza fotoionização e análise da dispersão de energia do fotoelétron emitido para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície de um material [22].

Cada átomo da superfície tem um elétron de uma camada mais interna com sua energia de ligação característica que, não estritamente, é igual a energia de ionização desse elétron. A energia de ligação do elétron é dada pela relação:  $E_b = h\nu - E_k - \phi$  onde  $\phi$

é a função trabalho do analisador [22]. Deve-se notar aqui que esta função trabalho pode ser compensada pelo sistema.

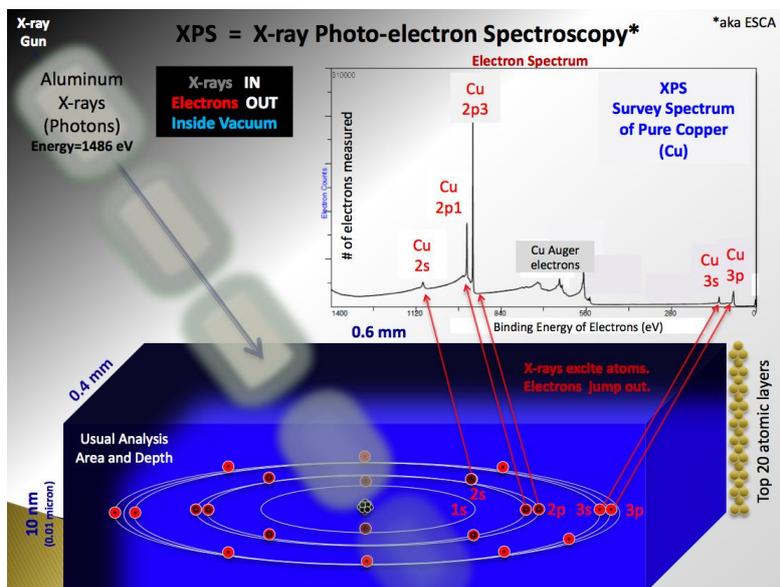


Figura 3.10:Esquema de uma medida de XPS para uma amostra de Cobre pura [23].

### 3.4 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV), ou em inglês Vibrating Sample Magnetometer (VSM), foi desenvolvido por Simon Foner em 1955. O MAV tem como princípio de funcionamento a lei de indução de Faraday a qual estabelece que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor situado próximo. Em um MAV, uma amostra magnetizada por um campo uniforme esta oscilando entre duas bobinas captadoras que se encontram em repouso em relação à amostra. Um esquema deste processo está ilustrado na Figura 3.11. Neste processo, onde a amostra se move, sua magnetização altera o fluxo magnético através das bobinas captadoras o que se associa a uma voltagem alternada, diretamente proporcional a magnetização, que pode ser amplificada e detectada por um sistema eletrônico do equipamento [20].

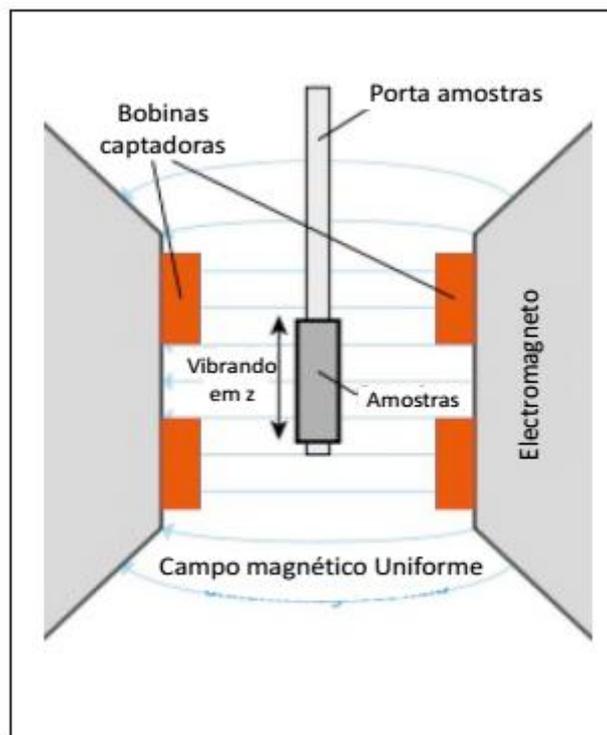


Figura 3.11: Ilustração do Magnetômetro de amostra vibrante [21].

### 3.5 Espectroscopia Mössbauer

Em 1957, o doutorando Rudolf L. Mössbauer efetuava medidas da vida média no nível de 129 keV do  $^{191}\text{Ir}$ . Ao abaixar a temperatura da fonte para reduzir a seção de choque de absorção ressonante, constatou que esta aumentava. Este resultado inesperado, por ele corretamente interpretado, ficou conhecido como "absorção ressonante nuclear sem recuo", ou simplesmente "efeito Mössbauer", e valeu-lhe o prêmio Nobel de Física em 1961 [24].

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

$$E_\gamma = (E_e - E_g) - \frac{1}{2}Mv_r^2 + Mv_x v_R = E_0 - E_R + E_D \quad 3.4$$

onde  $E_0$  é a diferença de energia entre o estado excitado  $E_e$  e o estado fundamental  $E_g$ ,  $E_R$  é a energia de recuo do núcleo e  $E_D$  depende da velocidade inicial do núcleo e este termo é devido ao efeito Doppler. O núcleo no estado base precisa de uma energia de  $E_0 + E_R$  para compensar o recuo causado pela emissão do raio  $\gamma$  vindo do núcleo no estado excitado.

Desta forma, a condição para obter absorção é

$$\frac{\Gamma_n}{2E_R} > 1 \quad 3.5$$

onde  $\Gamma_n$  é a largura característica da energia do estado excitado. Para a absorção dos raios-X por átomo esta condição é satisfeita, agora para os raios  $\gamma$  esta fração é que 1, isto se deve ao fato da energia do raio  $\gamma$  superar a correspondente do raio-X em 3 ordens de grandeza.

No caso em que  $v_x \neq 0$ , já que devido as flutuações térmicas dos átomos,  $v_x$  pode apresentar variações não desprezíveis, e as distribuições de energia da emissão e absorção ficam alargadas, podendo sobrepor estas distribuições e nos dando uma probabilidade não nula de ocorrer a absorção do raio  $\gamma$ . Para que haja uma compensação do recuo do átomo e observar a absorção ressonante, seria necessário aumentar a temperatura ou deslocar a fonte de radiação.

Rudolf L. Mössbauer observou que esta energia de recuo poderia ser compensada se os núcleos se encontrassem ancorados numa rede cristalina, sendo assim possível observar sem muita dificuldade a absorção ressonante. No caso particular do  $^{57}\text{Fe}$  esta energia de recuo é da ordem de  $10^{-3}\text{eV}$  enquanto as energias de ligação dos átomos na rede são da ordem de eV, portanto as energias de ligação dos átomos compensam facilmente a energia de recuo. Uma explicação mais simples para esta condição (átomo ancorado na rede) está em afirmar que o momento de recuo (que existe necessariamente) é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita, resultando assim em uma energia cinética de recuo desprezível. Esta argumentação é bem simplista por considerar o átomo emissor fixado ao cristal, ao contrário, o cristal deve ser imaginado como um conjunto de osciladores harmônicos quantizados, que podem absorver quantidades finitas de energia através da criação de fônons. Tais osciladores oscilam em torno de uma posição de equilíbrio que dependem da formação destes fônons. Desta

forma, para obter o efeito Mössbauer, é necessário que a energia de recuo do núcleo seja menor ao primeiro modo de vibração dos fônons na rede, isto é,  $E_R < \omega \hbar$ . A probabilidade desta condição de ressonância ser atingida é chamado de "fator  $f$ " e é dado pela expressão [24]

$$f = \exp(-K^2 \overline{x^2}) \quad 3.6$$

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

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

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

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

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

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

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{M\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad 3.7$$

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

$$\overline{\langle x^2 \rangle} = \frac{\hbar}{M\omega} \left[ \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad 3.8$$

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

$$-\ln f = K^2 \overline{x^2} = K^2 \frac{\hbar}{M\omega} \int_0^\infty \frac{D(\omega)}{\omega} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right) d\omega \quad 3.9$$

A densidade de modos  $D(\omega)$  pode ser calculada para um dado cristal a partir de modelos específicos para as forças interatômicas, e costuma ser uma função bastante complicada. Uma alternativa usada freqüentemente é o modelo de Debye:

$$D(\omega) = \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2 \text{ para } \omega \leq \omega_D, \quad 3.10$$

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

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

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

$$= \frac{6E_R}{k\Theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \frac{T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \quad 3.11$$

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

Para  $T \ll \Theta_D$ , temos que

$$f = \exp \left[ -\frac{E_R}{k\Theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right\} \right] \quad 3.12$$

Para  $T \rightarrow 0$ , vemos que

$$f = \exp \left( -\frac{3E_R}{2k\Theta_D} \right) \quad 3.13$$

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

$$\ln f \cong -\frac{6E_R}{k\Theta_D^2}T \quad 3.14$$

### 3.5.1 Deslocamento Doppler de segunda ordem

É chamada geometria de transição, a maneira mais usual de se observar o efeito Mössbauer Figura 3.12 [24]. Colocam-se alinhados a fonte radioativa, um absorvedor, isto é, uma amostra de alguma substância que se contenha os núcleos de interesse, e um detector de fótons acoplado à instrumentação eletrônica necessária (amplificador, contador de pulsos, etc.). O absorvedor deve ser suficientemente fino para que a radiação possa atravessá-lo sem ser excessivamente atenuada pelos mecanismos habituais de absorção pela matéria. Veja na Figura 3.12 abaixo uma ilustração de um espectrômetro Mössbauer em geometria de transmissão.

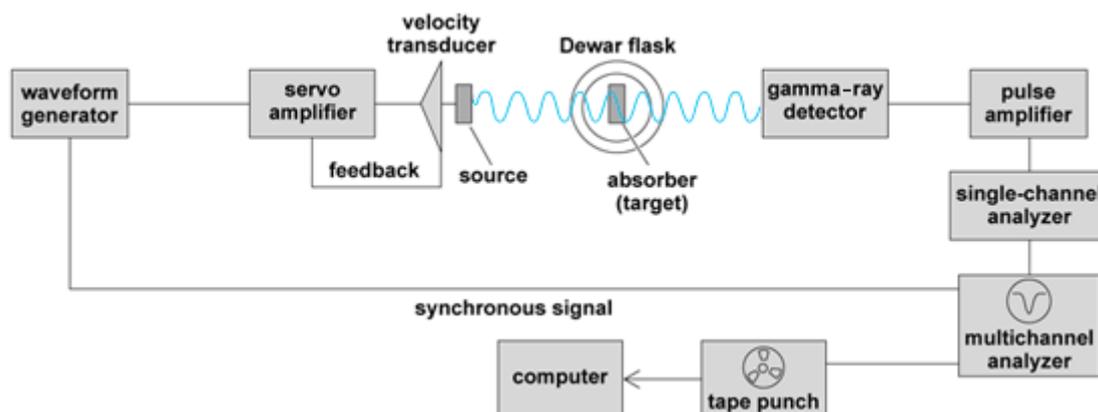


Figura 3.12: Espectrômetro Mössbauer em geometria de transmissão.

Para observar uma ressonância, qualquer que seja sua natureza, é necessário variar a frequência da excitação, neste caso a energia do fóton, em torno da frequência de ressonância, e ver como varia alguma grandeza que represente a absorção de energia, neste caso a taxa de contagem de fótons no detector. Na ressonância Mössbauer, a “banda ressonante” é extremamente estreita, da ordem de  $\approx 10^{-7}$  eV, em comparação com a posição do pico, tipicamente da ordem de  $10^4$  eV. Com isso, basta variar a energia dos fótons de cerca de uma parte em  $10^{11}$  para sair da ressonância.

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

$$E(v) = E(0) \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad 3.15$$

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

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

Experimentalmente observa-se que a ressonância Mössbauer nunca (ou só fortuitamente) ocorre em  $v=0$ : há um desvio  $\delta v$ . Uma das causas deste efeito são as interações hiperfinas, que serão discutidas abaixo.

# Capítulo 4

---

## Resultado

---

### 4.1 Ludwigita $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$

#### 4.1.1 Síntese de monocristais

Monocristais da ludwigita  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  foram sintetizados utilizando o método do fundente seguindo o procedimento: uma mistura molar 4:1 de óxido do metal divalente e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com um excesso de ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , e bórax foram aquecidos a  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas e lentamente esfriada até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Após o cozimento o bórax foi dissolvido em água quente e os cristais lavados em ácido clorídrico (HCl). Cristais pretos sob a forma de agulhas de até 6,5 mm de comprimento foram obtidos.

#### 4.1.2 Caracterização por raios X

Todos os compostos estudados nesse trabalho foram caracterizados por difração de raios-X em pó utilizando o difratômetro *Bruker D8* do IF-UFF. Em cada composto foi realizado uma análise preliminar dos espectros de raios-X, utilizando a base de dados cristalográfica *ICSD* (Inorganic Crystal Structure Database). Refinamentos de *Rietveld* [25] dos dados experimentais, usando o programa *Fullprof* [26], também foram realizados.

O refinamento Rietveld do espectro de raios-X à temperatura ambiente da ludwigita  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  é mostrado na Figura 4.1. Este refinamento confirmou a formação da ludwigita com estrutura ortorrômbica (grupo espacial *Pbam*  $n^\circ$  55) e parâmetros de rede  $a = 9,33\text{ \AA}$ ,  $b = 12,28\text{ \AA}$  e  $c = 3,04\text{ \AA}$ . Todos os picos foram indexados e não foram observados picos correspondentes a impurezas. Estes parâmetros de rede estão em plena concordância com aqueles obtidos nas referências [27] para o mesmo composto. A diferença entre as intensidades dos picos experimentais e aqueles obtidos por refinamento Rietveld é devido provavelmente a efeitos de textura (orientação preferencial).

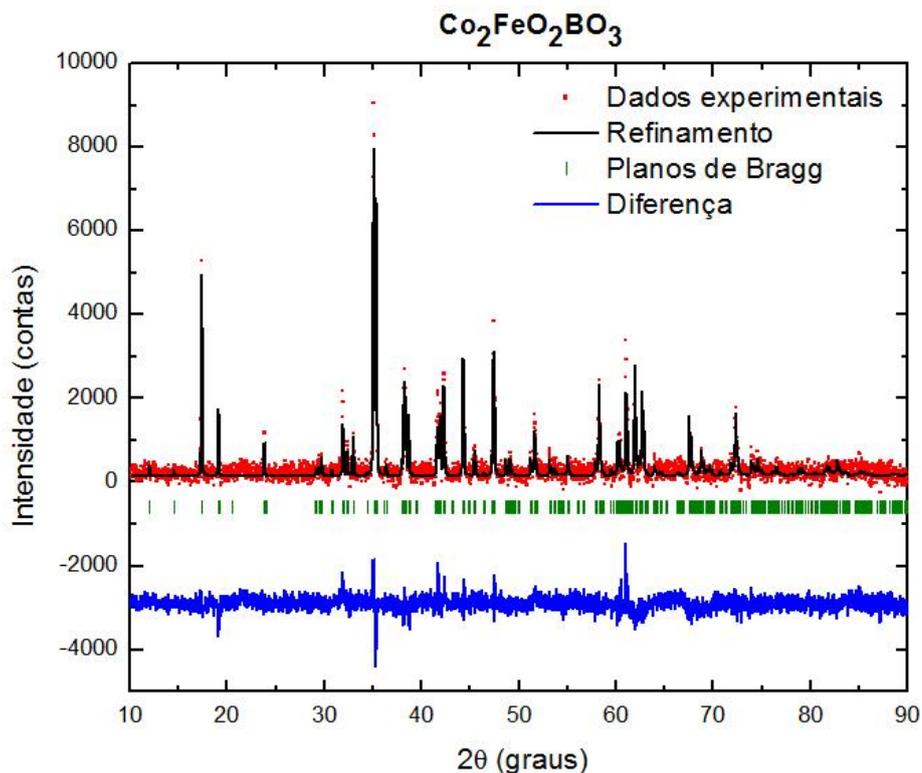


Figura 4.1: Refinamento Rietveld com estrutura ortorrômbica e grupo espacial  $Pbam$  do espectro de raios X a temperatura ambiente da ludwigita  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ .

### 4.1.3 Caracterização por XPS

As medidas de XPS dos compostos estudados neste trabalho foram realizadas no laboratório RECAT do departamento de Engenharia Química da UFF.

As medidas de XPS realizadas neste composto foram feitas usando amostra em agulhas. Os espectros de XPS nas faixas de energia correspondentes a do Co e do Fe são apresentados nas Figura 4.2 e Figura 4.4, respectivamente. Os espectros XPS característicos do  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+3}$  presentes no  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectivamente, são mostrados na Figura 4.3 [28]. Da tabela Tabela 4.1 [31] podemos ver que as energias de ligação do  $\text{Co}^{+2}$  e do  $\text{Co}^{+3}$  em coordenação octaedral são muito próximas tanto para o  $\text{Co}2p_{3/2}$  como para o  $\text{Co}2p_{1/2}$ . Porém, o desdobramento do satélite do  $\text{Co}2p_{3/2}$  é 9.5 eV para o  $\text{Co}^{+3}$  e 6.3 eV para o  $\text{Co}^{+2}$ . Um espectro XPS de uma amostra que possua ambos os íons será uma superposição destes dois espectros poderá fornecer informação sobre o

estado de oxidação dos íons de Co presentes no composto. O espectro XPS na faixa de energia do Co do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  mostrado na Figura 4.2 apresenta um pico máximo na energia de 780,44 eV correspondente à energia do  $\text{Co}2p_{3/2}$  e seu satélite a 6.3 eV, indicando a presença do íon de  $\text{Co}^{+2}$ . Por outro lado, o pico correspondente ao satélite do  $\text{Co}2p_{3/2}$  do  $\text{Co}^{3+}$  é difícil de ser observado no espectro. Assim, as medidas de XPS não foram conclusivas em relação à presença de íons de  $\text{Co}^{+3}$ .

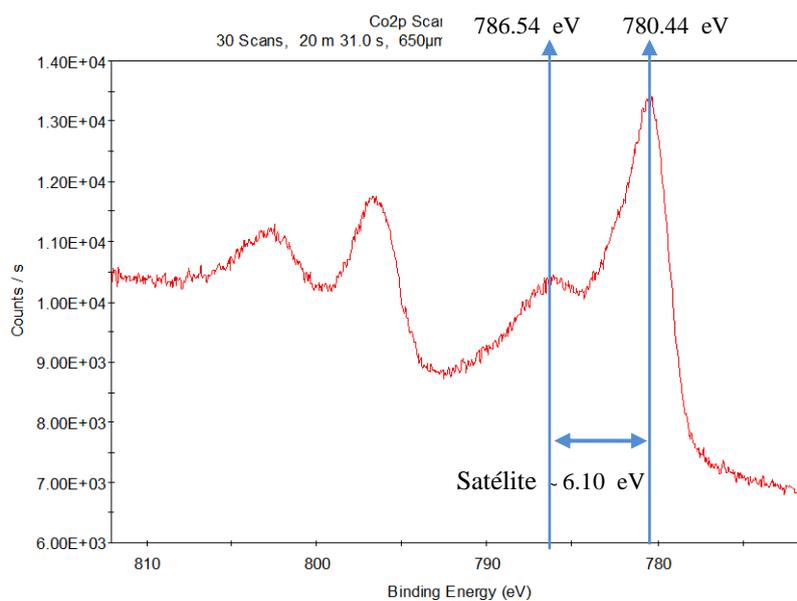


Figura 4.2: Espectro XPS do Cobalto presente na ludwigita  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ .

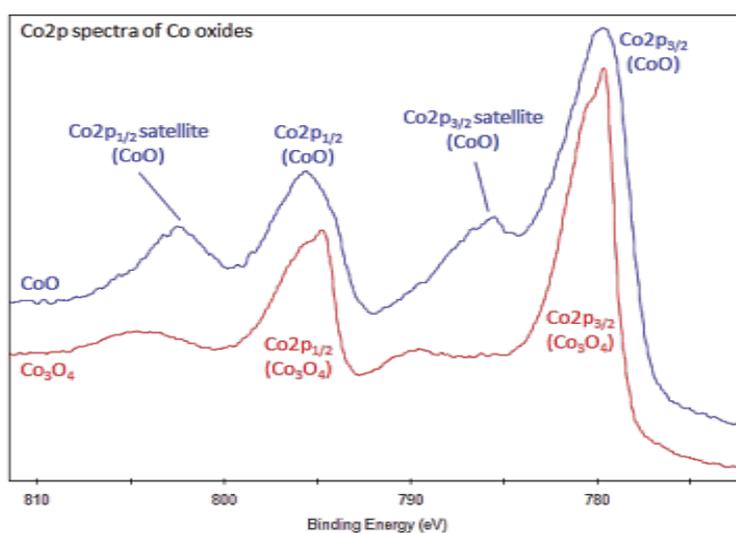


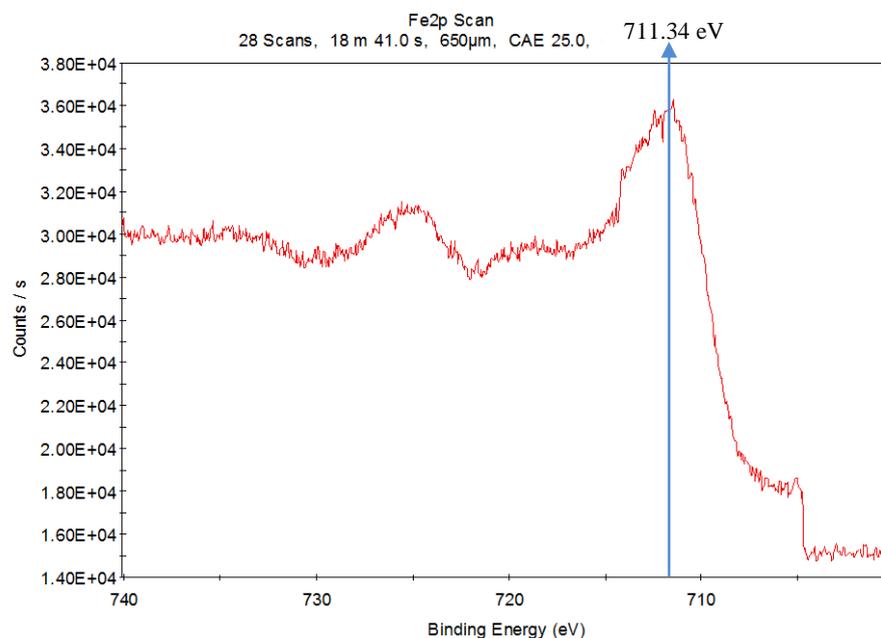
Figura 4.3: Espectro XPS do  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [28].

Tabela 4.1: Energia de ligação e seus relativos compostos [31].

Compound	O.S. <sup>a</sup>	Co <sup>b</sup>	Metal 2p <sub>1/2</sub>		Metal 2p <sub>3/2</sub>		Methods of syn. ref.
			B.E. <sup>c</sup>	S.S. <sup>d</sup>	B.E.	S.S.	
<u>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></u>	{ Co <sup>2+</sup> Co <sup>III</sup>	T <sup>e</sup>	<u>795.4</u>	9.5	<u>780.3</u>		4
<u>CoO</u>		O <sup>f</sup>	<u>796.2</u>	6.3	<u>781.1</u>	6.2	
<u>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>	Co <sup>2+</sup>	O	705.7	6.2	779.9	6.2	5
<u>CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>	Co <sup>2+</sup>	T	796.7	6.3	781.0	5.0	4
<u>CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>	Co <sup>2+</sup>	T	796.3	6.5	780.2	5.6	6
<u>CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>	Co <sup>2+</sup>	T	796.3	6.2	780.4	5.3	6
<u>ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>	Co <sup>III</sup>	O	795.7	9.4	780.6	9.4	7
<u>K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub></u>	Co <sup>III</sup>	O	796.3	13.3	781.4		

<sup>a</sup> oxidation state; <sup>b</sup> coordination type; <sup>c</sup> binding energy (eV); <sup>d</sup> satellite splitting (eV); <sup>e</sup> tetrahedral coordination; <sup>f</sup> octahedral coordination.

Por outro lado os espectros de XPS (na faixa de energia do Fe) correspondentes ao Fe<sup>+2</sup> e ao Fe<sup>+3</sup> apresentam picos máximos em posições suficientemente separadas para poder diferenciar claramente um do outro (Figura 4.5) [28]. O espectro XPS na faixa de energia do Fe (Figura 4.4) do Co<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> apresenta um pico máximo na energia de 712,34 eV correspondente a energia do Fe2p<sub>3/2</sub> do Fe<sup>+3</sup>. A presença do Fe com estado de oxidação +3 no Co<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> foi confirmada por espectroscopia Mössbauer como veremos na seção 4.1.5.

Figura 4.4: Espectro XPS na faixa de energia do Fe da ludwigita Co<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>.

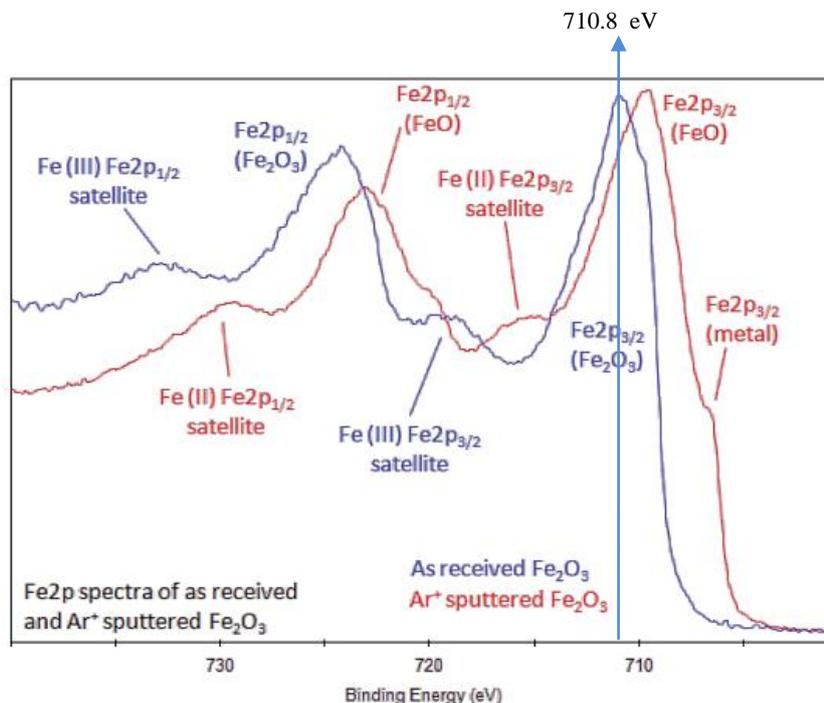


Figura 4.5: Espectro XPS do FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28].

#### 4.1.4 A distorção dos octaedros de oxigênio e sua relação com o parâmetro hiperfino Mössbauer $\Delta E_Q$

A introdução de Fe, Ti, Sn e Al na estrutura do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  pode levar a uma distorção dos octaedros de oxigênio em torno dos íons metálicos que por sua vez leva a uma variação do parâmetro hiperfino Mössbauer  $\Delta E_Q$ . O grau de distorção dos octaedros de oxigênio pode ser caracterizado pelo tensor gradiente de campo elétrico (GCE). Em geral este tensor não é simétrico. Entretanto para uma análise qualitativa é suficiente definir somente o gradiente de campo elétrico ao longo do eixo maior do octaedro,  $V_{zz}$ , dado pela equação:

$$V_{zz} = \sum 2e \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \quad 4.1$$

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

O parâmetro hiperfino Mössbauer *desdobramento quadrupolar*  $\Delta E_Q$  esta relacionado com o GCE  $V_{zz}$  através da relação [24]:

$$\Delta E_Q = (eV_{zz}Q/2) \quad 4.2$$

Assim, calculando o  $V_{zz}$  para cada posição dos íons metálicos podemos, além de determinar a distorção do octaedro, associar os íons de Fe (através do parâmetro hiperfino  $\Delta E_Q$ ) a um determinado sitio do composto.

Na Tabela 4.2 são mostrados os valores de  $V_{zz}$  calculados usando a equação 4.1 para os 4 sítios cristalográficos de todas as ludwigitas estudadas neste trabalho. Devemos mencionar que um valor de  $V_{zz}$  igual ou próximo de zero indica que o octaedro é mais simétrico, enquanto valores mais altos de  $V_{zz}$  indicam um octaedro mais distorcido.

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

Composto	$V_{zz}$ ( $e/\text{Å}^3$ )			
	Sítio 1	Sítio 2	Sítio 3	Sítio 4
$\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	0.186	0.042	0.230	0.083
$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	0.186	0.077	0.221	0.093
$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	-0.075	0.053	0.270	-0.023
$\text{Co}_5\text{Al}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	0.220	0.059	0.269	0.015

Para todos os compostos, os valores do  $V_{zz}$  de seus respectivos sítios estão dentro da mesma ordem de grandeza. Porém para o sítio 1 da ludwigita de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  o valor do  $V_{zz}$  é um pouco diferente dos valores para o mesmo sítio das demais ludwigitas estudadas aqui. Tal diferença pode estar relacionada ao ajuste realizado do espectro de Raios-X em pó deste composto. Com tudo, o composto  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  segue o mesmo padrão das demais ludwigitas, onde os sítios 2 e 4 são os mais simétricos.

Os cálculos mostraram que em todos os compostos os sítios 2 e 4 são os mais simétricos (com valores de  $V_{zz} < 0,1 e/\text{Å}^3$ ) enquanto que os sítios 1 e 3 são os menos simétricos (com valores de  $V_{zz}$  maiores). É de se esperar então que os parâmetros Mössbauer  $\Delta E_Q$  correspondentes aos íons de Fe nos sítios 2 e 4 tenham valores menores que aqueles correspondentes aos sítios 1 e 3.

## 4.1.5 Caracterização por espectroscopia Mössbauer

### A – Temperatura Ambiente

As medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura de todos os compostos estudados neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do CBPF. Os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando os programas NORMOS e RECOIL. Os parâmetros hiperfinos ajustados foram: IS,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma(WID)$  e área.

O espectro Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  a temperatura ambiente é mostrado na Figura 4.6. O espectro foi ajustado com 3 subspectros paramagnéticos (3 dubletos) indicando que nesta temperatura o composto está no estado paramagnético (ver seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Cada dubleto indica um sítio diferente para o Fe. Isto está em concordância com os 3 sítios cristalográficos atribuídos para o Fe neste composto [4],[9]. Além disso, estes três sítios têm largura de linha  $\Gamma$  estreitos ( $\sim 0,3$  mm/s) indicando que não há desordem estrutural, caso contrário teríamos dubletos bastante alargados indicando a presença de vários sítios cristalográficos.

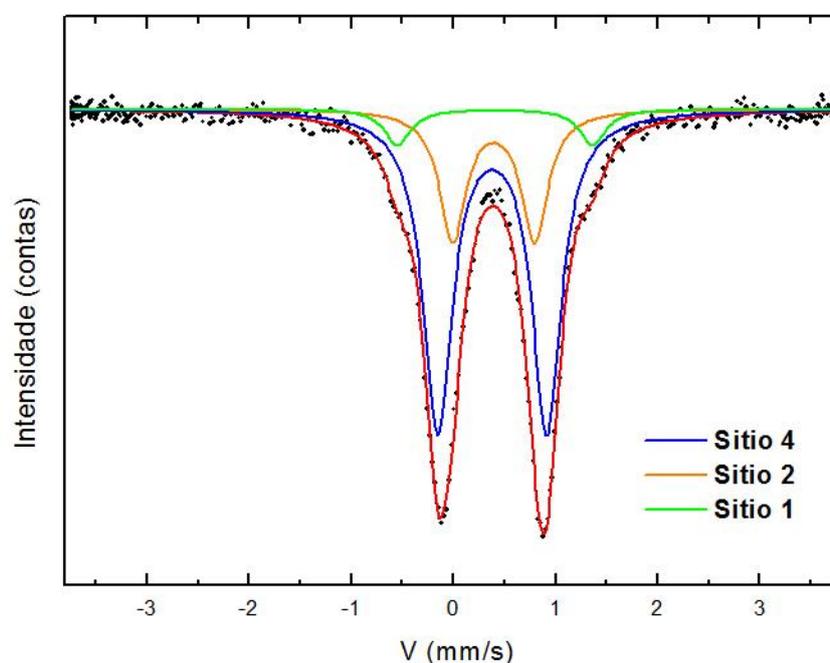


Figura 4.6: Espectro Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  a temperatura ambiente, ajustado por 3 sítios paramagnéticos (dubletos).

Tabela 4.3: Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtido do ajuste do espectro Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  a temperatura ambiente. O ajuste foi realizado com três dupletos paramagnéticos. Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico [24].

$\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	Área de absorção (%)
Sítio 4	0.38	1.06	0.34	68.25
Sítio 2	0.39	0.80	0.31	24.91
Sítio 1	0.41	1.91	0.30	6.84

Os valores dos parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente de cada sítio, obtidos a partir do ajuste do espectro mostrado na Figura 4.6, são mostrados na Tabela 4.3. Os parâmetros hiperfinos, exceto pela área de absorção, estão em plena concordância com aqueles obtidos na literatura para o composto  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_2\text{BO}_3$  [9]. Cada duplete é atribuído a um determinado sítio de acordo com seus parâmetros hiperfinos, especialmente o desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$ . O parâmetro  $\Delta E_Q$  é diretamente proporcional ao  $V_{zz}$  (ver seção 4.1.4) e estima o grau de distorção do octaedro em torno do sítio de Fe. Assim, um duplete com  $\Delta E_Q$  maior significa um octaedro mais distorcido e um duplete com  $\Delta E_Q$  menor significa um octaedro menos distorcido. Como mencionado na seção 4.1.4 os octaedros mais distorcidos são os correspondentes aos sítios 1 e 3 e os menos distorcidos, ou mais simétricos, correspondem aos sítios 2 e 4. O deslocamento isomérico IS médio para todos os sítios é  $\sim 0,39$  mm/s valor que corresponde ao Fe num estado de oxidação 3+ (ver Figura 4.7). Assim o Fe entra em três sítios com estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$ . Medidas de raios-X de monocristais realizadas nesta mesma amostra [4] tinham mostrado que os íons de Fe entraram apenas no sítio 4. Porém medidas de espectroscopia Mössbauer mostram que os íons de Fe ocupam, além do sítio 4 mais outros dois sítios cristalográfico. Com base nos argumentos da seção 4.1.4 e os valores de  $\Delta E_Q$  mostrados na Tabela 4.2 e Tabela 4.3, associamos o duplete com  $\Delta E_Q = 1,06$  mm/s e maior área ao sítio 4. o duplete com  $\Delta E_Q = 0,80$  mm/s ao sítio 2 e o duplete remanescente com o maior  $\Delta E_Q = 1,91$  mm/s ao sítio 1. Considerando que a área de absorção é proporcional à fração de íons de Fe no sítio correspondente, vemos da Tabela 4.3 que os íons de Fe ocupam preferencialmente os sítios 4 e 2 e uma fração minoritária ( $\sim 7\%$ ) ocupam o sítio 1, como acontece no composto  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_2\text{BO}_3$ [9]. Podemos observar também que os íons de Fe neste composto têm uma preferência por entrar nos sítios mais simétricos. Estequiometricamente 33% dos

íons metálicos presentes no composto são íons de Fe. Deste total de íons de Fe no composto ~93% vão para a camada 4-2-4 e uma fração muito pequena ~7% para a camada 3-1-3.

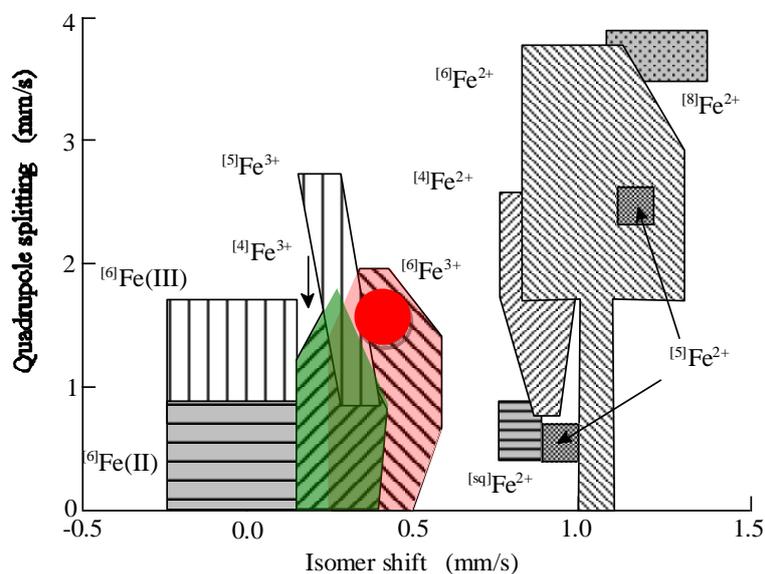


Figura 4.7: Relação entre os parâmetros IS e  $\Delta E_Q$  que nos fornece o estado de oxidação do Fe na amostra [24].

## B – Altas Temperaturas ( $300\text{K} \leq T \leq 573\text{K}$ )

Medidas de espectroscopia Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  em altas temperaturas foram realizadas utilizando um forno Mössbauer especialmente adaptado para este propósito (modelo MBF-1100 da WissEL). Nesta configuração a amostra numa atmosfera de ar foi aquecida até a temperatura desejada enquanto que a fonte Mössbauer foi mantida sempre a temperatura ambiente. Na Figura 4.8 são mostrados os espectros Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  em diferentes temperaturas. Todos os espectros foram ajustados com 3 dubletos paramagnéticos.

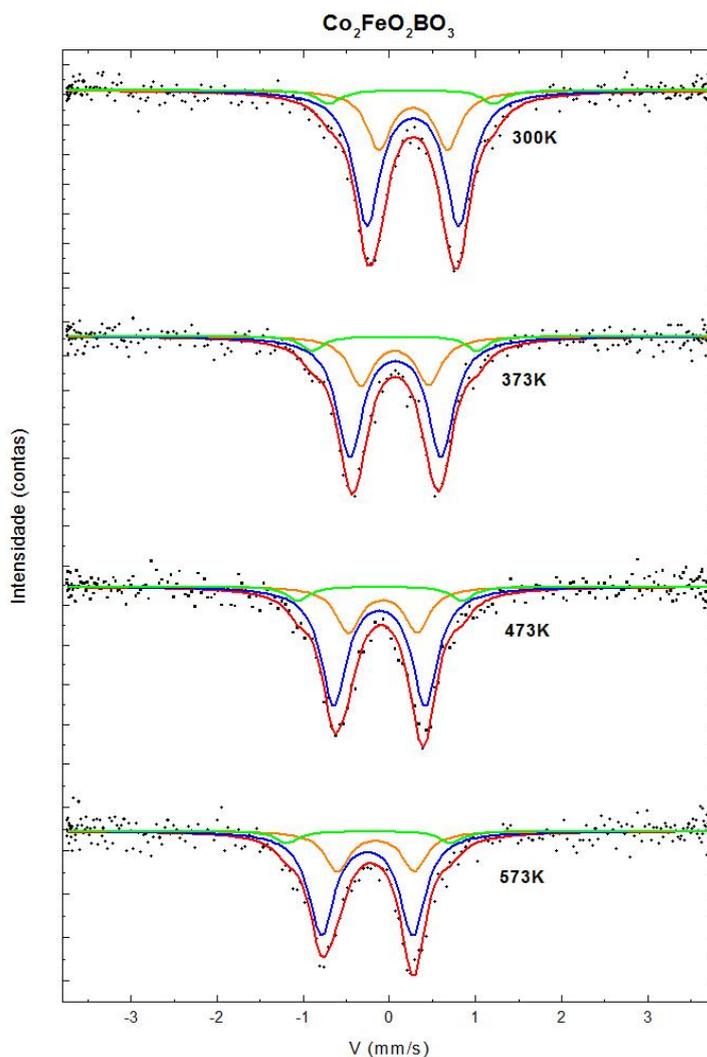


Figura 4.8: Espectros Mössbauer de  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  em função da temperatura. Todos os espectros foram ajustados a temperatura ambiente

A probabilidade de ocorrência do efeito Mössbauer é dada pelo fator  $f$  que no limite de altas temperaturas se reduz a expressão abaixo (ver seção 3.5):

$$f \cong \exp \left[ - \frac{6E_R}{k\Theta_D^2} T \right] \quad 4.3$$

Por outro lado, a probabilidade de ocorrência do efeito Mössbauer também é proporcional a área de absorção do espectro Mössbauer e desta forma  $f \propto A(T)$  onde  $A$  é a área de absorção numa determinada temperatura  $T$ . Assim medindo a área de absorção em função da temperatura poderemos ser capazes de determinar a temperatura de Debye  $\Theta_D$  do composto utilizando a relação 4.3.

Tomando o logaritmo natural do fator  $f$  obtemos:

$$\ln f \cong -\frac{6E_R}{k\Theta_D^2}T \quad 4.4$$

A partir do ajuste dos espectros mostrados na Figura 4.8 obtivemos a área total de absorção Mössbauer em função da temperatura. Na Figura 4.9 é mostrado o gráfico o logaritmo natural da área de absorção, normalizada em relação à área em 300 K, em função da temperatura. Claramente uma relação linear é observada. Estes dados experimentais foram ajustados com uma equação linear.

$$\ln \left[ \frac{A(T)}{A(300K)} \right] = a + bT \quad 4.5$$

Da relação 4.4 e sabendo que forma  $f \propto A(T)$  encontrou que

$$\ln \left[ \frac{A(T)}{A(300K)} \right] \cong -\frac{6E_R}{k\Theta_D^2}T + \frac{6E_R}{k\Theta_D^2}(300K) \quad 4.6$$

De 4.5 e 4.6 calculamos a temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ) dada por

$$\Theta_D = \left( -\frac{6E_R}{k} \times \frac{1}{b} \right)^{1/2} \quad 4.7$$

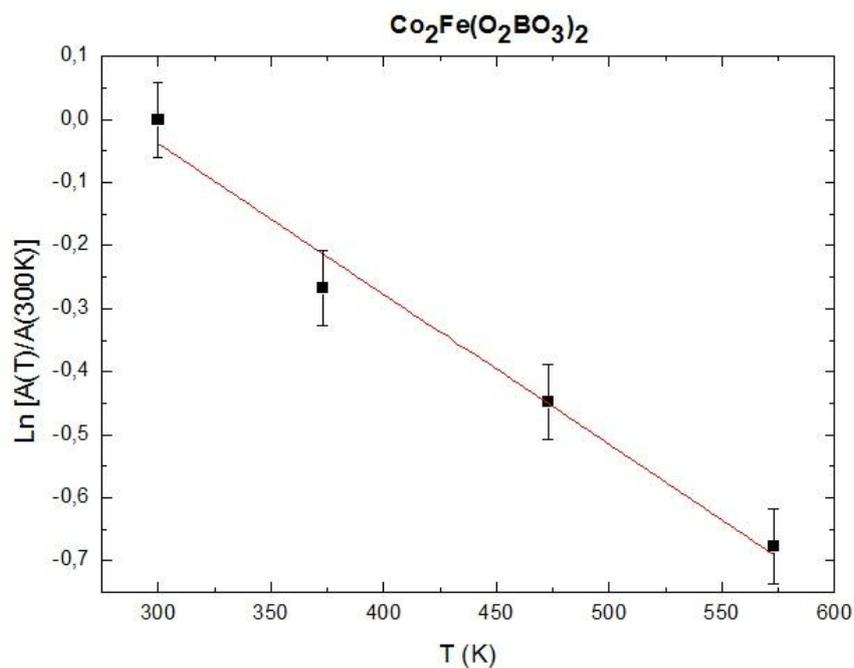


Figura 4.9: Gráfico do Ln da área total do espectro normalizada em função da temperatura.

Sabendo que a energia de recuo do  $^{57}\text{Fe}$  é  $E_R = 19.476 \times 10^{-4} \text{ eV}$  e que a constante de Boltzmann é  $k = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ , a temperatura de Debye encontrada para este composto é  $\Theta_D \approx 238,70 \text{ K}$ . Este valor é compatível com aquele encontrado por Daniele et al. [5]  $\Theta_D \approx 203 \text{ K}$  através de medidas de calor específico.

### **C – Baixas Temperaturas ( $4,2 \text{ K} \leq T \leq 300\text{K}$ )**

Medidas Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  a baixas temperaturas foram realizados num criostato Oxford mantendo a fonte radioativa e a amostra à mesma temperatura. Os espectros Mössbauer em função da temperatura são mostrados na Figura 4.10. Os espectros Mössbauer até 120 K são similares, exceto pelas áreas, ao espectro à temperatura ambiente (Figura 4.10), indicando que até esta temperatura o composto ainda é paramagnético. O ajuste destes espectros é realizado de maneira similar ao ajuste do espectro a temperatura ambiente. Os parâmetros hiperfinos de todos os sítios são iguais (dentro do erro experimental) a aqueles em temperatura ambiente.

Em 114K a forma do espectro muda significativamente, ele fica bastante alargado indicando a aparição de um campo magnético hiperfino. Para ajustar este espectro foram considerados dois subespectros: um dubleto paramagnético e uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos. Em geral um espectro magnético consiste de 6 linhas (sexteto) porém no espectro a 114K não observamos tal espectro, como podemos então afirmar que temos um espectro magnético? O que acontece é que o subespectro magnético corresponde à uma distribuição de campo magnético hiperfinos que representa uma superposição de 40 subespectros magnéticos (sextetos) cada um deles com um campo magnético hiperfino ligeiramente diferente gerando uma envolvente alargada (linha azul). O dubleto tem uma área de absorção de ~7% indicando que ~7% dos átomos de Fe ainda estão no estado paramagnético e os restantes 93% estão se ordenando magneticamente e sentindo um campo magnético dinâmico. Agora, o que significa a distribuição de campo magnético? O  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  contém apenas 3 sítios de Fe e deveríamos, em princípio, ter somente 3 subespectros magnéticos (sextetos), porém temos uma distribuição que representa a presença de 40 subespectros magnéticos, isto pode significar que os núcleos de átomos de um mesmo sítio podem estar sentindo

campos magnéticos diferentes. Isto geralmente acontece em sistemas magneticamente desordenados [24], onde átomos num mesmo sítio sentem campos magnéticos ligeiramente diferentes devido a que a "vizinhança magnética" é diferente para cada um deles. Pode acontecer também que perto da transição os momentos magnéticos dos átomos ainda estão relaxando gerando um campo magnético dinâmico no núcleo dando lugar a espectros de relaxação bastante complicados. Em geral, perto da transição magnética os espectros são difíceis de serem ajustados, mas indicam claramente o início da transição magnética. Podemos definir então a temperatura de transição magnética como sendo 114K.

Já a 113K o dubleto paramagnético desaparece e o espectro pode se ajustado com uma única distribuição de campos, indicando que nesta temperatura todos os átomos estão sentindo um campo magnético hiperfino médio.

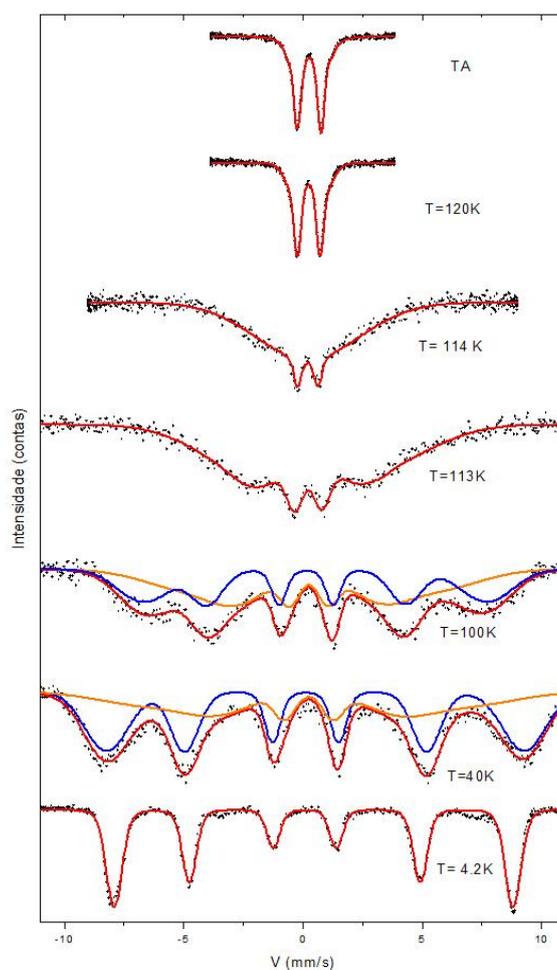


Figura 4.10: Espectros Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  em função da temperatura. Abaixo de 114K os espectros começam a alargar magneticamente, indicando o início da transição magnética.

Abaixo de  $\sim 105\text{K}$  é possível ajustar os espectros com 2 distribuições de campos magnéticos hiperfinos, uma com campo magnético hiperfino médio  $\langle B_{hf}(1) \rangle = 39T$  e outra com um campo magnético hiperfino médio  $\langle B_{hf}(2) \rangle = 22T$ . Isto significa que uma fração dos íons de Fe sentem em média um campo magnético de 39T e a fração remanescente sentem em média um campo magnético de 22T. Para temperaturas mais baixas estes campos médios aumentam seguindo uma curva de magnetização (ver Figura 4.11) e atingindo a saturação a  $\sim 70\text{K}$ . A temperatura de transição magnética em 114K observada por espectroscopia Mössbauer coincide com a transição magnética observada por calor específico [4]. O congelamento dos íons a  $\sim 70\text{K}$  observado por medidas de susceptibilidade [4] coincide com a temperatura de saturação da curva de magnetização Mössbauer (Figura 4.11). Levando em consideração que na ludwigita homometálica  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  o ordenamento magnético da triada 4-2-4 acontece em  $\sim 112\text{K}$  [3], os resultados Mössbauer no  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  parecem indicar que este último composto preserva algumas características magnéticas do  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  em vez do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  que apresenta somente uma transição magnética em 42K [3]. Assim, a transição magnética em  $\sim 114\text{K}$  observada no  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  pode ser associada com o ordenamento magnético dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na escada 4-2-4. A saturação da curva de magnetização Mössbauer em torno de 70K pode ser atribuído ao *congelamento* dos íons magnéticos remanescentes [4]. Em temperaturas muito baixas o arranjo magnético do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  é apontado como complexo [4],[9]. Por outro lado, o espectro Mössbauer a 4.2K (Figura 4.10) apresenta linhas estreitas indicando que o sistema passa para um arranjo magnético mais ordenado.

Tabela 4.4: Campos magnéticos hiperfinos das duas distribuições usadas no ajuste dos espectros Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  nas temperaturas indicadas.

<b>T (K)</b>	<b><math>\langle B_{hf} \rangle_1 (T)</math></b>	<b><math>\langle B_{hf} \rangle_2 (T)</math></b>
120	0	0
114	18	-
113	21	-
112	23	-
105	38	22
100	44	31
95	46	36
90	50	37
40	54	40
4,2	51	-

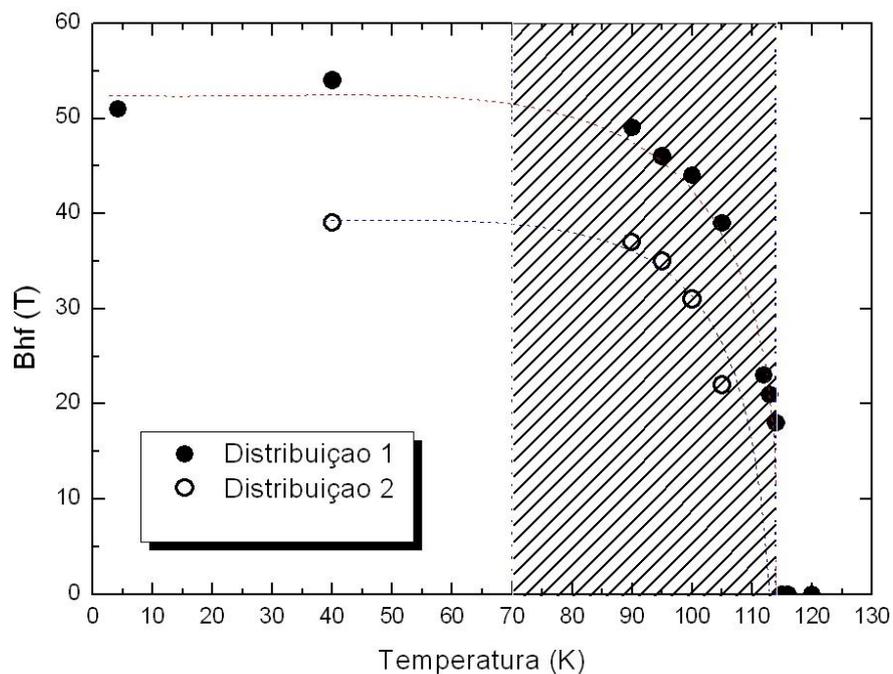


Figura 4.11: Gráfico do campo magnético hiperfino em função da temperatura para o composto  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ .

Como mencionado acima, o espectro Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  a 4,2K consiste de seis linhas bem definidas e para seu ajuste somente alguns sextetos serão necessários. Os parâmetros ajustáveis de um sexteto são o  $\Gamma$ ,  $IS$ ,  $\Delta E_Q$ ,  $B_{hf}$  e o ângulo  $\theta$  entre  $B_{hf}$  e  $V_{zz}$  (direção do eixo principal do GCE) (ver Figura 4.13).

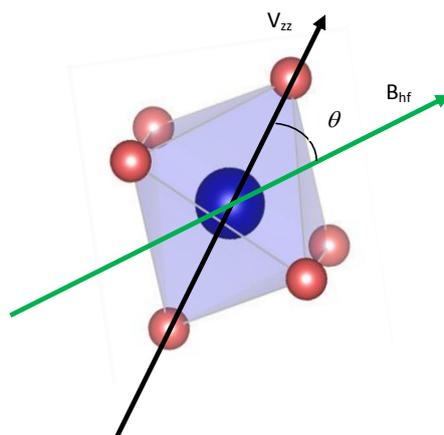


Figura 4.12: Representação do octaedro de oxigênio com o íon metálico no centro. Representa-se também o eixo  $V_{zz}$  ao longo do eixo maior do octaedro e o vetor campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ).

Para ajustar este espectro adotamos um modelo com 4 sextetos bem definidos (Figura 4.13) cujos parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 4.5. Desta forma a 4,2 K quatro sítios magnéticos diferentes são assumidos. Levando em consideração os parâmetros hiperfinos dos sextetos usados no ajuste podemos assumir que a 4,2 K o sítio 4 se desdobra em dois sítios magnéticos. Os campos magnéticos hiperfinos ( $B_{hf}$ ) destes dois sítios são bem próximos porem suas direções em relação à direção  $V_{zz}$  são diferentes. O  $B_{hf}$  de um dos sítios esta ao longo de  $V_{zz}$  ( $\theta=0^\circ$ ) enquanto que o outro esta inclinado  $44^\circ$  em relação a  $V_{zz}$  ( $\theta=44^\circ$ ). A direção do  $B_{hf}$  do sítio 2 também esta ao longo de  $V_{zz}$  ( $\theta=0^\circ$ ). Já o  $B_{hf}$  do sítio 1 faz um ângulo  $\theta=180^\circ$  com  $V_{zz}$ . Segundo este modelo podemos dizer que na escada 4-2-4 os momentos magnéticos dos íons de Fe tem duas direções preferenciais:  $0^\circ$  e  $44^\circ$  em relação a  $V_{zz}$ .

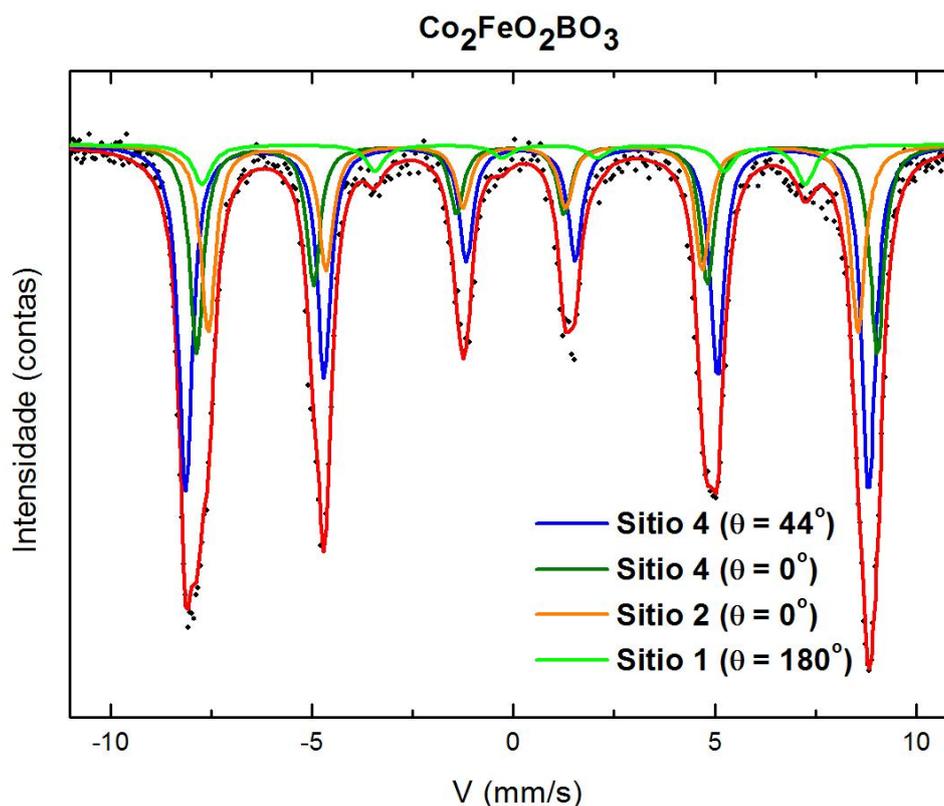


Figura 4.13: Espectro Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  a 4,2 K ajustado por 4 sítios magnéticos (sextetos).

Tabela 4.5: Campo magnético hiperfino de cada um dos sítios usados no ajuste do espectro Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  em 4,2 K. Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico [24].

$\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	Área (%)	$\theta$ ( $^\circ$ )
Sítio 4	0.26	0.60	0.41	52.44	43.50	44.14
Sítio 4	0.25	0.66	0.40	52.37	25.66	$\sim 0.0$
Sítio 2	0.26	0.47	0.43	50.00	24.40	$\sim 0.0$
Sítio 1	0.33	1.14	0.54	46.41	6.44	180.0

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

### 4.2.1 Síntese de monocristais

Com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  através da técnica de Espectroscopia Mössbauer dopamos este composto com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  (sonda Mössbauer). Cristais desta ludwigita foram sintetizados a partir de uma mistura molar 6:1:3:6 de  $\text{CoO} : \text{Li}_2\text{TiO}_3 : \text{H}_3\text{BO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  respectivamente. Para a amostra com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  adicionamos, na proporção requerida, óxido de Fe enriquecido ( $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A mistura foi aquecida a 1100 °C por 24 horas e resfriada até 600 °C em 48 horas. O produto foi lavado em água quente e, em seguida, em ácido clorídrico diluído. Cristais pretos sob a forma de agulhas de até 4 mm de comprimento foram obtidos (Figura 4.14).

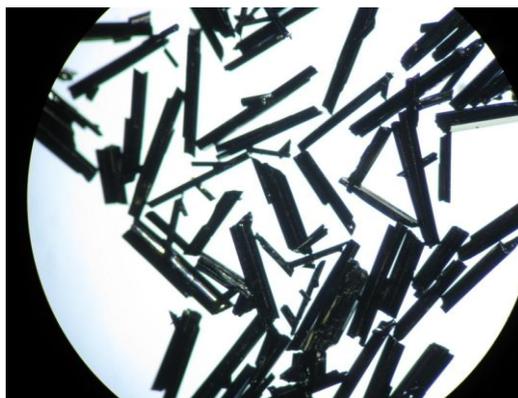


Figura 4.14: Cristais de  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  dopados com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  em forma de agulhas.

### 4.2.2 Caracterização por raios X

Um refinamento de Rietveld [25], usando o programa Fullprof [26], dos dados de raios-X a temperatura ambiente do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  foi realizado (Figura 4.15). Este refinamento confirmou a formação da fase da ludwigita com estrutura ortorrômbica (grupo espacial  $Pbam$   $n^\circ$  55) e parâmetros de rede  $a = 9,33 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,26 \text{ \AA}$  e  $c = 3,04 \text{ \AA}$ . Todos os picos foram indexados mostrando que os cristais são de fase única e não foi observado a presença de impurezas. Estes parâmetros de rede estão em plena concordância com aqueles obtidos por Daniele et. al. [5], para este composto. Aqui também há uma pequena diferença entre as intensidades dos picos experimentais e

aqueles obtidos por refinamento Rietveld, isto é devido provavelmente a efeitos de textura. Como era de se esperar, a introdução de 15 de  $^{57}\text{Fe}$  neste composto não alterou suas propriedades estruturais.

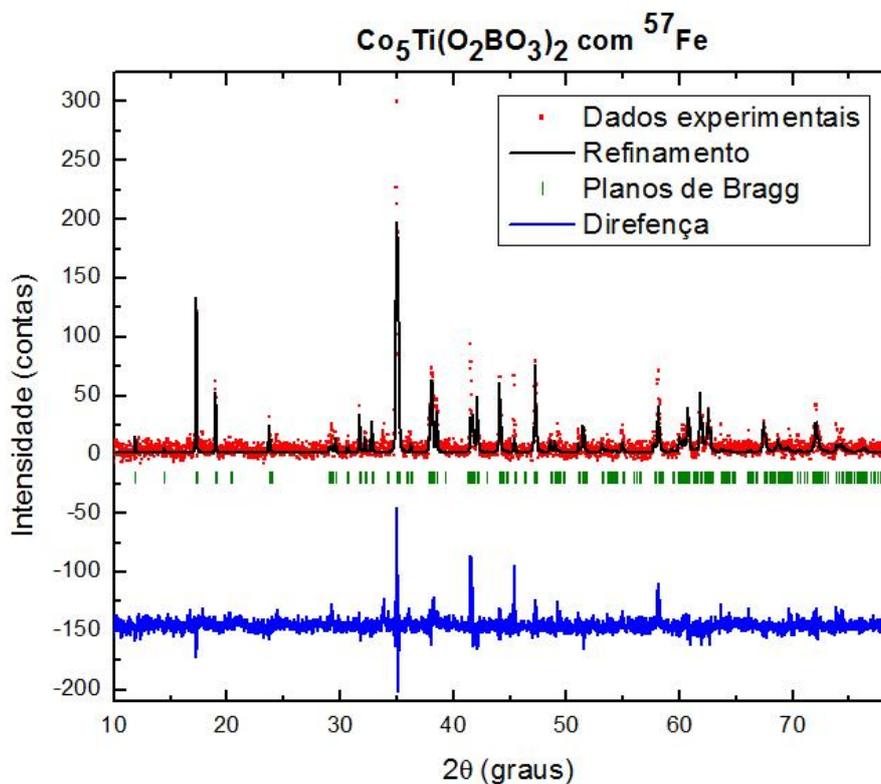


Figura 4.15: Refinamento Rietveld do espectro de raios X a temperatura ambiente do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  dopado com 1% de  $^{57}\text{Fe}$ .

### 4.2.3 Caracterização por MEV e EDX

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDX (Energy Dispersive X-ray) dos compostos estudados neste trabalho foram realizadas no laboratório de microscopia do CBPF.

As medidas de MEV e EDX deste composto foram realizadas em amostra em pó (Figura 4.16). Foram analisados 4 pontos de cristais diferentes e em todos eles foram confirmada a presença do Co e Ti (na Figura 4.17 é mostrado o espectro EDX nos pontos 1 e 2), elementos estes que compõem esta ludwigita. Estes resultados mostraram a presença do Ti no composto.

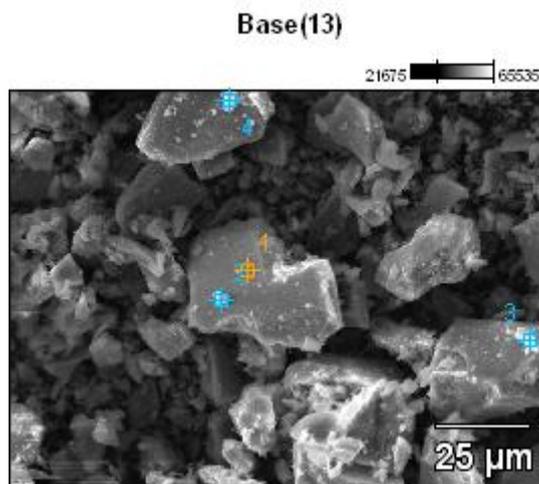


Figura 4.16: MEV de  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  dopado com 1% de  $^{57}\text{Fe}$ .

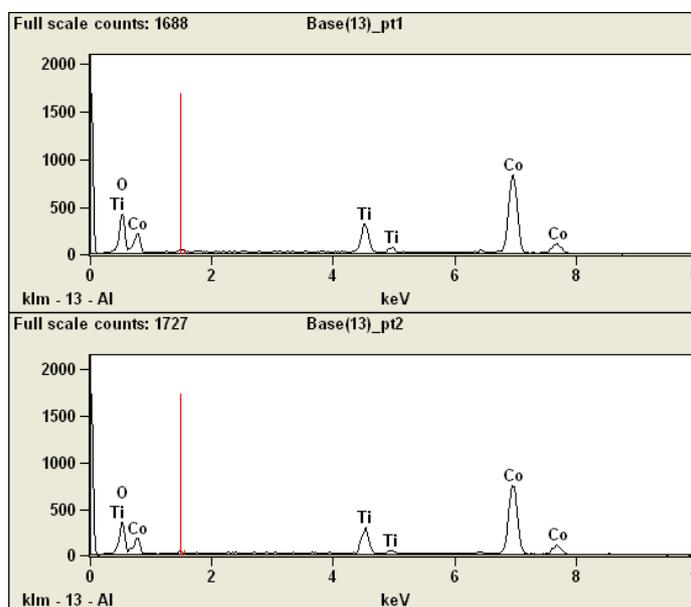


Figura 4.17: Espectros de EDX correspondentes aos pontos 1 e 2 indicado na Figura 4.16.

#### 4.2.4 Medidas de XPS

Neste composto as medidas de XPS foram realizadas em pó. Os espectros XPS na faixa de energia do Co para o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  (Figura 4.18) é quase idêntico ao do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  (Figura 4.2). Neste caso, assim como acontece no  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  os resultados não são conclusivos sobre a proporção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+3}$  presente na amostra.

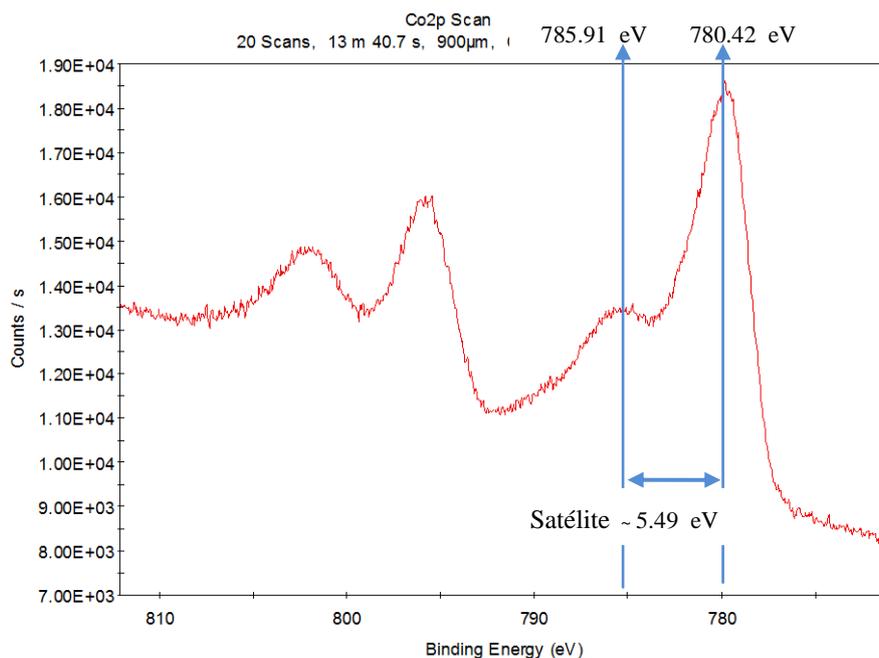


Figura 4.18: Espectro XPS do Cobalto presente na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

Por outro lado, os espectros XPS (na faixa de energia do Ti) correspondentes aos  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$  e  $\text{Ti}^{+2}$  apresentam picos máximos em posições suficientemente diferentes para serem diferenciados (Tabela 4.6 e Figura 4.20).

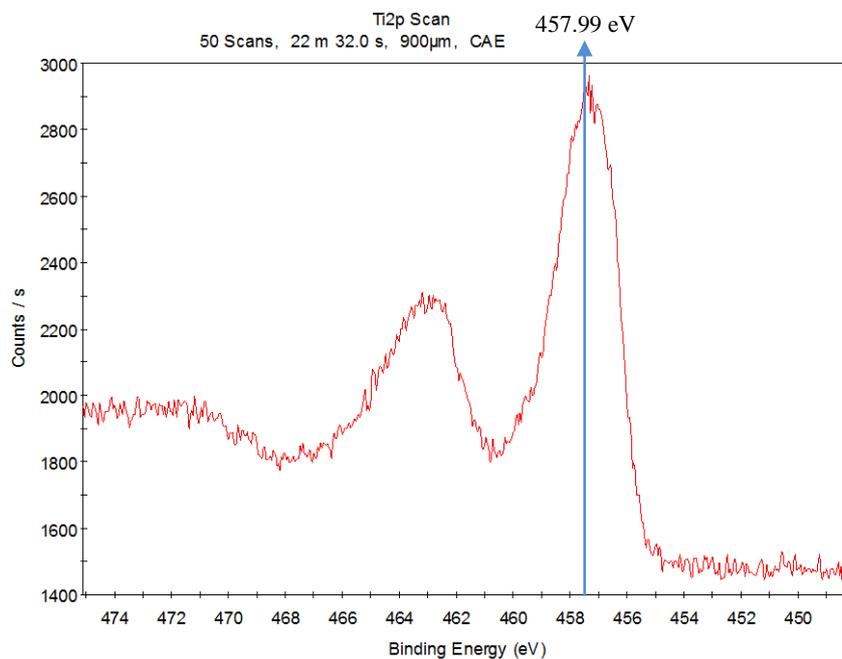


Figura 4.19: Espectro XPS do Titânio presente na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

O espectro XPS do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  na faixa de energia do Ti apresenta um pico máximo em 458 eV, típico do Ti num estado de oxidação 4+ (Tabela 4.6) [29].

Tabela 4.6: Energia de ligação do Ti de acordo com seu estado de oxidação [29].

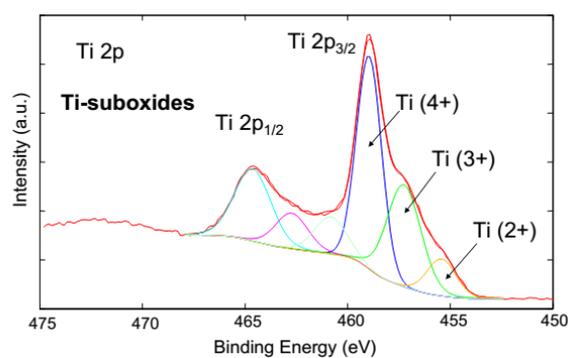
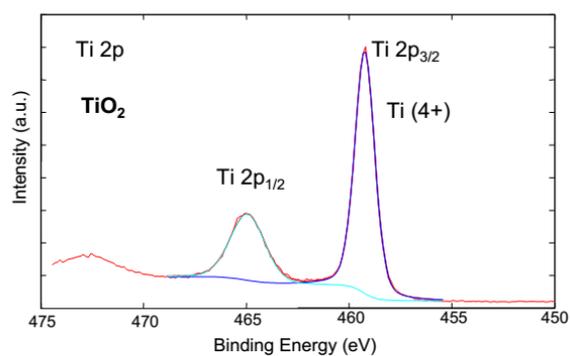
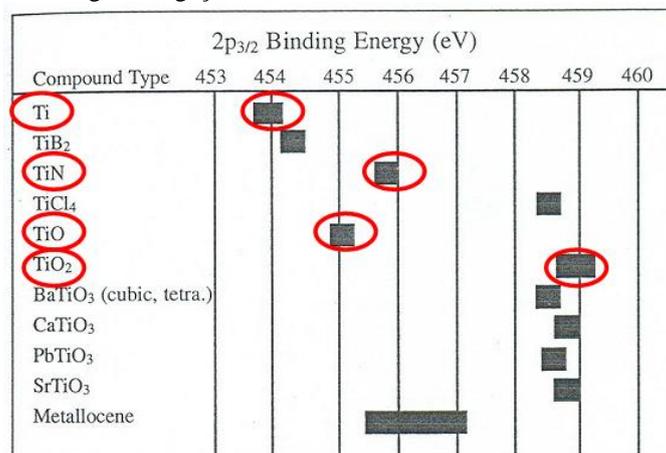


Figura 4.20: Espectros XPS do Ti em seus respectivos estado de oxidação [29].

## 4.2.5 Caracterização Magnética

Medidas de magnetização foram realizadas no laboratório de baixas temperaturas do CBPF utilizando um PPMS (Physical Properties Measurement System) comercial da Quantum Design. Todas as medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas em amostras em pó.

As primeiras medidas magnéticas realizadas neste composto, foram as de magnetização estática em função da temperatura nos regimes ZFC (Zero Field Cooled - resfriado sem campo, seguido de aquecimento com campo) e FC (Field Cooled - resfriado com campo aplicado). Na Figura 4.21 são apresentadas as medidas FC e ZFC com campo aplicado de 150 Oe do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . No regime FC há uma saturação da magnetização em aproximadamente  $0,013 \mu_B$  por formula unitária, valor coerente com aquele encontrado por Daniele et. al [5].

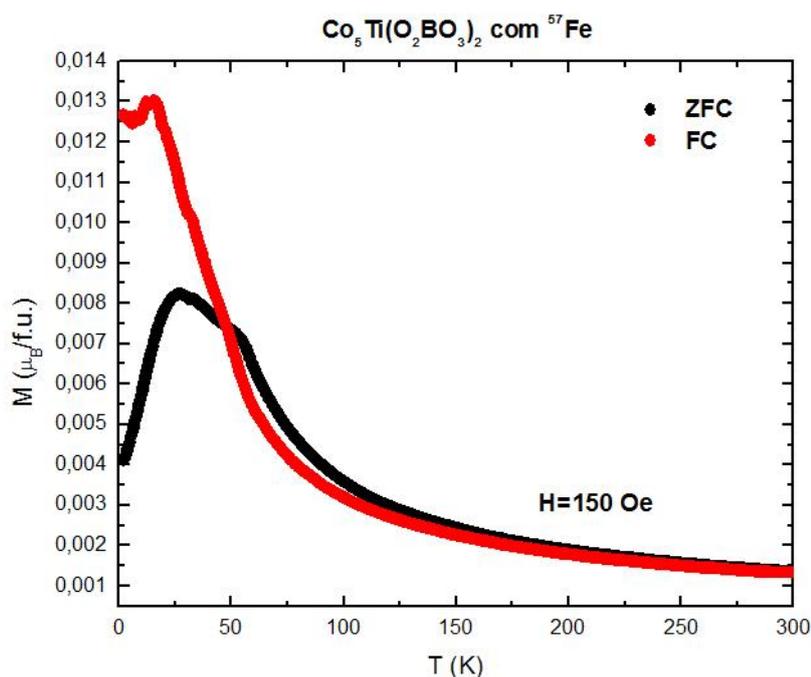


Figura 4.21: Magnetização em função da temperatura sob campo aplicado de 150 Oe no regime FC e ZFC da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

A Figura 4.22 mostra o inverso da susceptibilidade dc ( $\chi_{dc} = M/H$ ) em função da temperatura. Esta curva foi obtida a partir da medida de magnetização ZFC sob campo

aplicado de 150 Oe. Podemos observar que acima de 170 K a curva é linear e obedece à Lei de Curie-Weiss, dada pela expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad 4.8$$

onde  $C$  é a constante de Curie e  $\theta_{CW}$  é a temperatura de Curie-Weiss. Acima de 170 K a curva foi ajustada com a equação linear:

$$\frac{1}{\chi} = -\frac{\theta_{CW}}{C} + \frac{1}{C}T = a + bT \quad 4.9$$

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

O ajuste da curva  $1/\chi_{dc}$  vs  $T$  (Figura 4.22) com a equação linear citada acima, forneceu um valor de  $C = 33.05 \times 10^{-3} \text{ emu.K/g.Oe}$  e uma temperatura de Curie-Weiss  $\theta_{CW} = -47.23 \text{ K}$ , estes valores também estão em concordância com o da literatura [5].

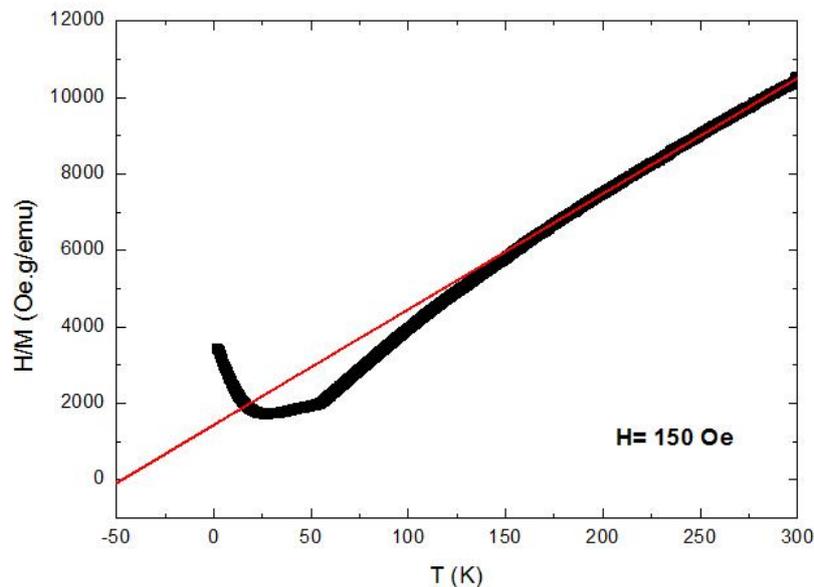


Figura 4.22: Inverso da susceptibilidade  $1/\chi_{dc} = H/M$  ( $H=150 \text{ Oe}$ ) em função da temperatura para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  dopada com 1% de  $^{57}\text{Fe}$ .

Curvas de histerese (entre -9 a 9 tesla) para diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 4.23. Acima de 50 K observa-se que a magnetização começa a se tornar linear com a temperatura, fato característico de um sistema paramagnético simples. Em 10K e abaixo podemos observar ciclos de histerese nos quais tanto o campo coercitivo quanto a magnetização remanente aumentam com o decréscimo da temperatura.

Em 2.6 K podemos observar um campo coercitivo máximo de  $\sim 3.2$  T e magnetização remanescente de  $\sim 3 \mu_B$  por formula unitária. O valor da magnetização a 2.6 K e 9 T é de aproximadamente  $\sim 4 \mu_B$  por formula unitária, valor que mais uma vez está em concordância com o da literatura. Sendo assim, podemos afirmar que a dopagem com  $^{57}\text{Fe}$  feita no  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  não alterou as propriedades magnéticas deste composto.

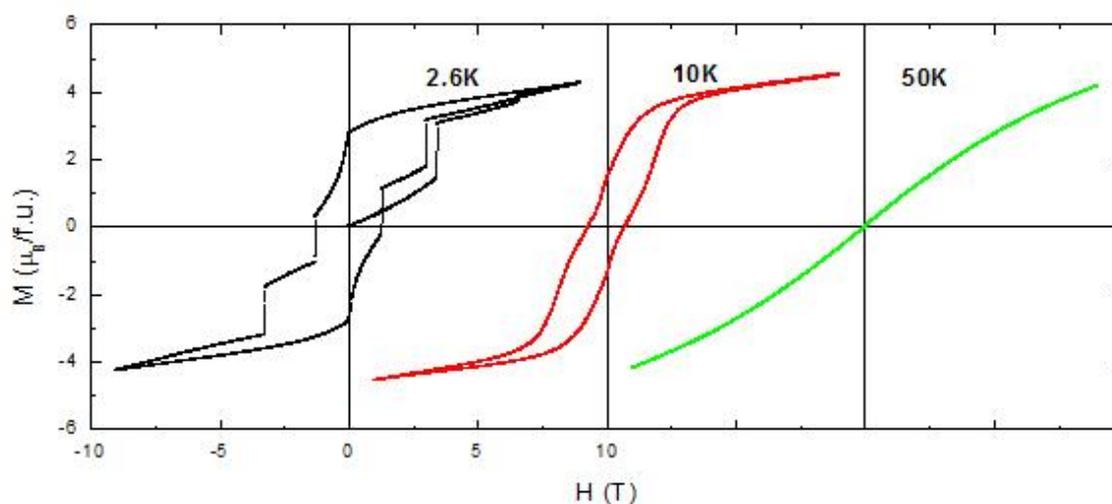


Figura 4.23: Ciclo de histerese da magnetização a 2.6K, 10K e 50 K da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

## 4.2.6 Caracterização por espectroscopia Mössbauer

Na

Figura 4.24 é mostrado o espectro Mössbauer deste composto em temperatura ambiente. O espectro foi ajustado com 3 subespectros paramagnéticos (3 dubletos) indicando que nesta temperatura, assim como no  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ , que o composto está no estado paramagnético. A presença dos 3 subespectros mostram que, os íons de Fe entraram em 3 sítios cristalográficos diferentes. Além disso, estes três sítios têm largura de linha  $\Gamma$  estreitos ( $\sim 0,3$  mm/s) indicando que não há desordem estrutural.

Como já discutido para a ludwigita de  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ , a cada dubleto é atribuído um determinado sítio de acordo com seus parâmetros hiperfinos (Tabela 4.7). Os valores dos parâmetros dos dubletos usados para ajustar o espectro em temperatura ambiente do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  são muito semelhantes com os valores do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ . Tomando o  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  como padrão de comparação associou-se aos dubletos paramagnéticos do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  os mesmos sítios cristalográficos do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ . O deslocamento isomérico (IS) médio para todos os sítios é  $\sim 0,40$  mm/s valor que corresponde ao Fe num estado de oxidação 3+ (ver Figura 4.7). Assim o Fe entra nos diferentes sítios num estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$ . Da Tabela 4.7, vemos que neste composto os íons de Fe também ocupam preferencialmente os sítios 2 e 4 e uma fração minoritária ( $\sim 3\%$ ) ocupam o sítio 1.

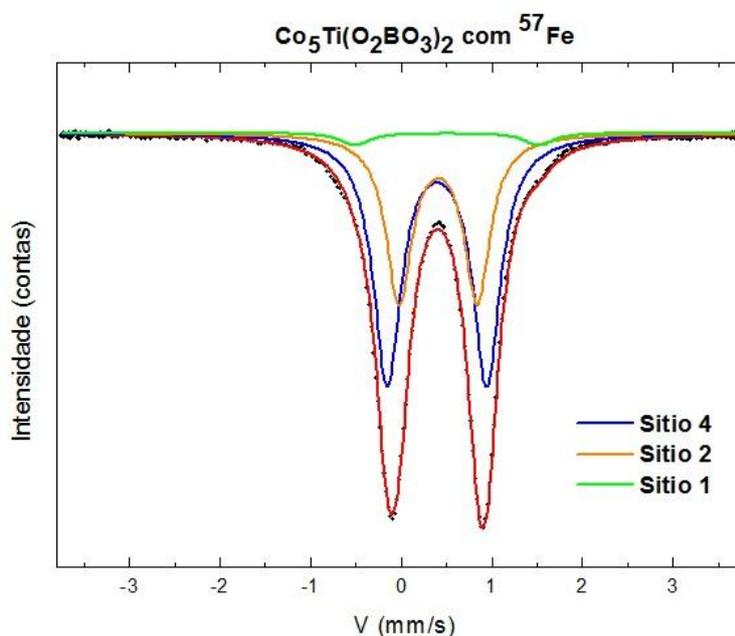


Figura 4.24: Espectro Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  a temperatura ambiente, ajustado com 3 dubletos paramagnéticos.

Tabela 4.7: Parâmetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente correspondentes aos 3 sítios paramagnéticos usados no ajuste do espectro Mössbauer da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico [24].

$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	Área de absorção (%)
Sítio 4	0.40	1.10	0.36	59.51
Sítio 2	0.41	0.86	0.34	37.39
Sítio 1	0.40	2.03	0.40	3.10

Quando a temperatura é abaixada para 4.2K o composto apresenta um espectro magnético com 6 linhas estreitas (Figura 4.25). O ajuste foi realizado usando 4 sextetos magnéticos. A análise do ajuste mostra que o sítio 4 se desdobrou em 2 sítios magnéticos com valores de  $B_{hf}$  próximos (ver Tabela 4.8) mas com direções de campos magnéticos hiperfinos diferentes. O  $B_{hf}$  de uma fração dos íons de Fe no sítio 4 faz um ângulo de  $\sim 25^\circ$  com o  $V_{zz}$  enquanto que a fração remanescente de íons de Fe no sítio 4 tem mesma direção do eixo  $V_{zz}$ . O  $B_{hf}$  no sítio 2 está na mesma direção do  $V_{zz}$ . O outro sítio magnético correspondente ao sítio 1 apresenta um sexteto simétrico, cujo o ajuste mostra que os momentos magnéticos dos íons de Fe formam um ângulo de  $55^\circ$  com o  $V_{zz}$ , chamado de ângulo mágico. Como discutiremos mais a frente, este ângulo pode representar uma distribuição angular de campos hiperfinos.

Com tais informações podemos afirmar que a escada de três pernas (3LL) formada pelos sítios 4-2-4 tende a uma ordem magnética. Porém, a 3LL formada pelos sítios 3-1-3 apresenta um comportamento vidro spin. Este resultado está em plena concordância com a literatura, a qual diz que o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  exibe um comportamento vidro spin abaixo de 19 K [5].

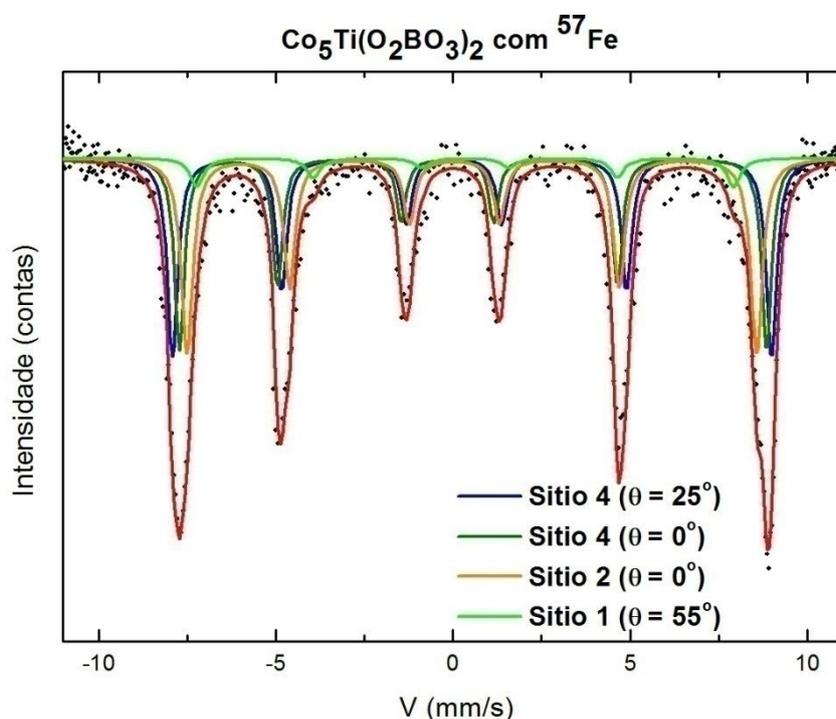


Figura 4.25: Espectro Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em 4,2 K ajustado por 4 sítios magnéticos (sextetos).

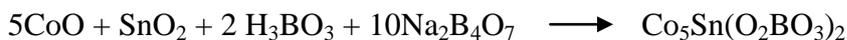
Tabela 4.8: Campo magnético hiperfino de cada um dos sítios usados no ajuste do espectro Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em 4,2 K. Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico [24].

$\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	$B_{hf}(T)$	Área (%)	$\theta$ (°)
Sítio 4	0.28	0.70	0.36	52.31	31.47	25.24
Sítio 4	0.21	0.72	0.34	51.38	28.63	0.0
Sítio 2	0.29	0.49	0.40	49.85	34.19	0.0
Sítio 1	0.35	1.13	0.45	46.47	5.70	55.0

## 4.3 Ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

### 4.3.1 Síntese de monocristais

Monocristais de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  foram dopados com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  com o objetivo de estudar a estrutura magnética do mesmo. Estes monocristais foram sintetizados utilizando o mesmo método usado na preparação da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . A reação química neste caso obedece à equação



com mistura molar 25 : 5 : 10 : 50 de  $\text{CoO} : \text{SnO}_2 : \text{H}_3\text{BO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  respectivamente. Foi adicionado 1% de  $^{57}\text{Fe}$ , na proporção requerida, na forma de ( $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O programa de aquecimento foi o mesmo utilizado no  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Cristais pretos sob a forma de agulhas de até 2 mm de comprimento foram obtidos.

### 4.3.2 Caracterização por raios X

O refinamento dos dados de raios-X para este composto (Figura 4.26), confirmou a estrutura do composto como sendo uma ludwigita com estrutura ortorrômbica (grupo espacial  $\text{Pbam}$  n° 55) e parâmetros de rede  $a = 9,44\text{Å}$ ,  $b = 12,34\text{Å}$  e  $c = 3,11\text{Å}$ . Estes parâmetros de rede estão em plena concordância com aqueles obtidos por Cynthia et. al [6] para o mesmo composto sem dopagem de  $^{57}\text{Fe}$ . O refinamento mostrou também a presença de uma segunda fase muito pequena, identificada com sendo  $\text{SnO}_2$ . Estes resultados mostram que o composto não sofreu mudanças em suas propriedades estruturais devido a dopagem com  $^{57}\text{Fe}$ .

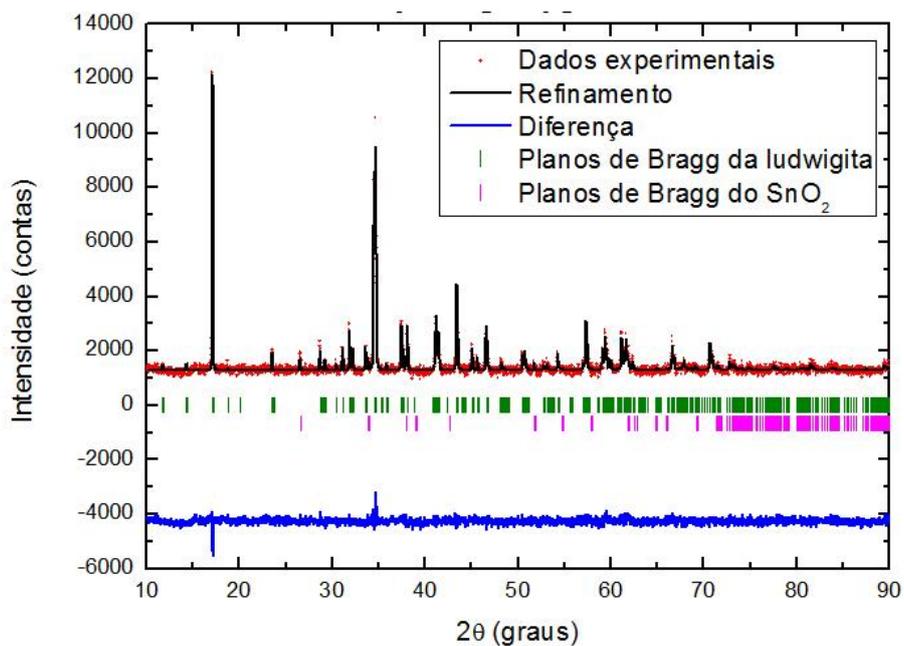


Figura 4.26: Refinamento Rietveld do espectro de raios X a temperatura ambiente do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  dopado com 1% de  $^{57}\text{Fe}$ .

### 4.3.3 Caracterização por MEV e EDX

Neste composto as medidas de MEV e EDX foram realizadas em agulhas selecionadas como mostrado na Figura 4.27. Novamente foram analisados 4 pontos distintos do composto, todos os pontos analisados apresentaram os elementos Co e Sn (ver Figura 4.28) ratificando a análise de Raios-X, onde foi mostrada a formação da estrutura da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Nas medidas de EDX foi observado um pequeno pico correspondente ao Al que acreditamos ter origem sua da base utilizada nas medidas de MEV.

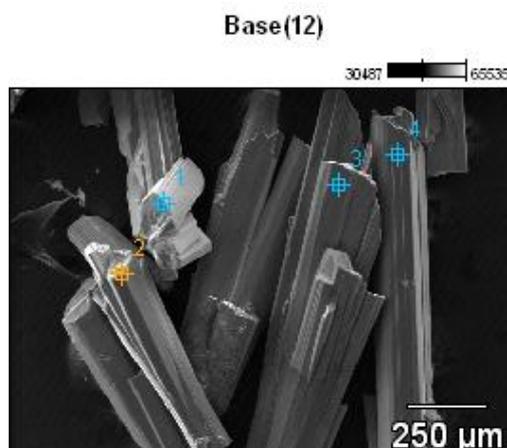


Figura 4.27: MEV de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em pó.

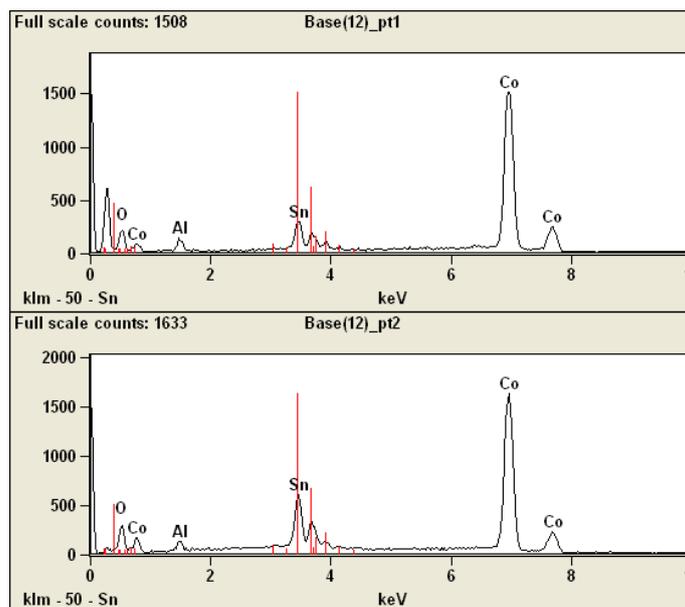


Figura 4.28: Espectros de EDX correspondentes aos pontos 1 e 2 dos cristais de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  indicados na Figura 4.27. Figura 4.27: MEV de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em pó.

#### 4.3.4 Medidas de XPS

Neste composto as medidas de XPS foram realizadas em amostra em pó. Na Figura 4.29 é apresentado o espectro XPS na faixa de energia de ligação do Co. Este espectro é similar aos espectros nas amostras de CoFe e CoTi e sua análise apenas confirmam a presença de íons  $\text{Co}^{+2}$  no composto e não é conclusivo sobre a presença de  $\text{Co}^{+3}$ .

O espectro XPS na faixa de energia de ligação do Sn é mostrado na Figura 4.30. A posição dos picos batem com as posições dos picos correspondentes ao  $\text{SnO}_2$  (ver Figura 4.31), onde o estado de oxidação do Sn é +4. Assim, pode-se afirmar que o estado de oxidação do Sn neste composto é +4, estado de oxidação que será confirmado por medidas de espectroscopia Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$  (ver seção 4.3.6.1).

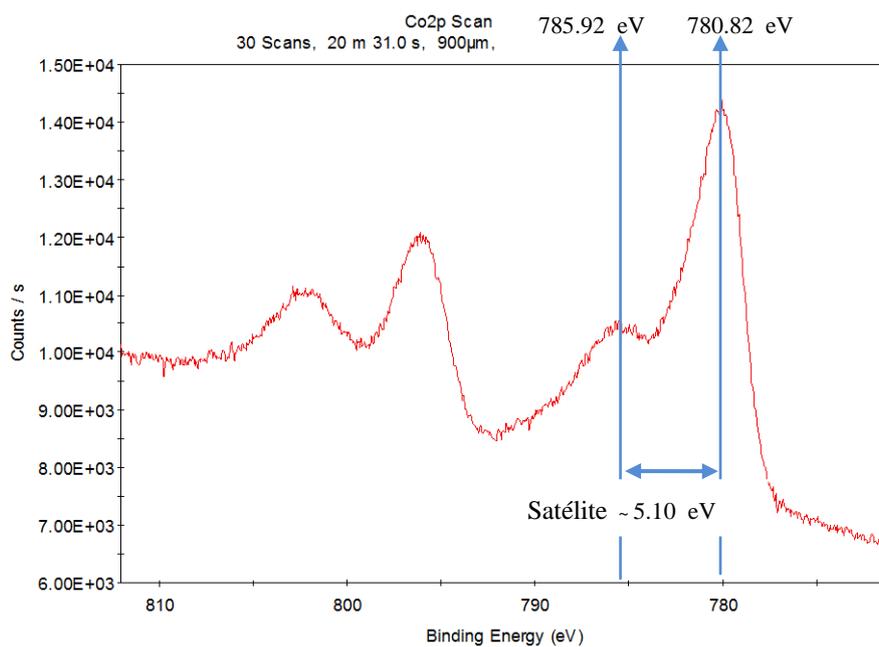


Figura 4.29: Espectro XPS na faixa de energia de ligação do Cobalto presente na ludwigita de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

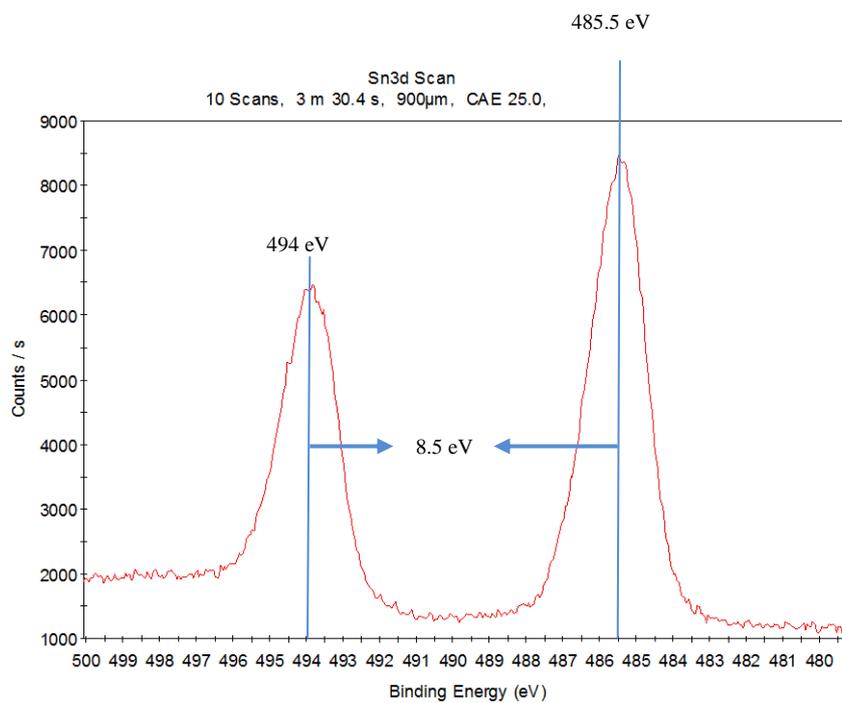


Figura 4.30: Espectro XPS na faixa de energia de ligação do Sn da ludwigita de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

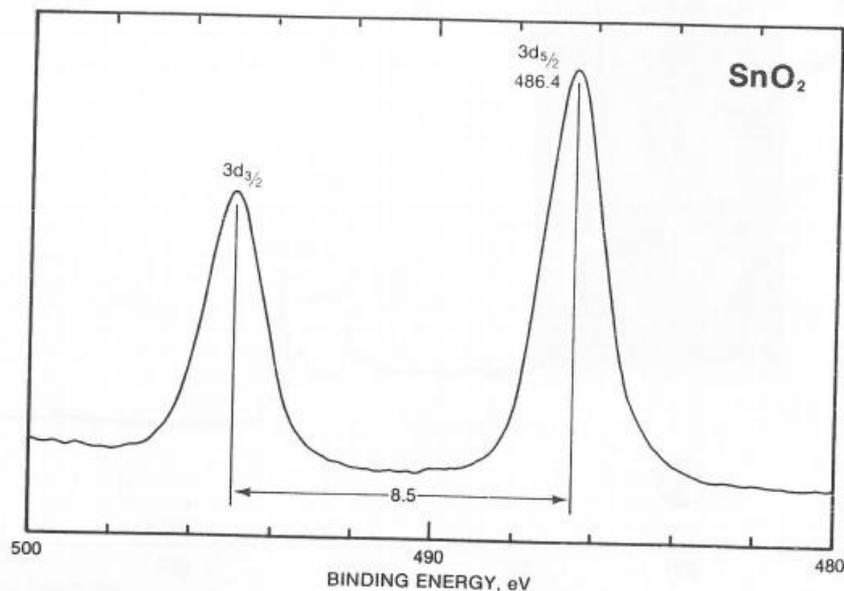


Figura 4.31: Espectro XPS na faixa de energia de ligação do  $\text{SnO}_2$  [28].

### 4.3.5 Caracterização Magnética

Na Figura 4.32 são apresentadas as medidas FC e ZFC com campo aplicado de 0.1T do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Abaixo de  $T = 82\text{K}$  a curva de magnetização apresenta uma magnetização espontânea indicando a temperatura de transição magnética. No regime FC há uma saturação da magnetização em aproximadamente  $2.3 \mu_B$  por fórmula unitária.

A Figura 4.33 mostra o inverso da susceptibilidade dc ( $\chi_{dc} = M/H$ ) em função da temperatura. Esta curva foi obtida a partir da medida de magnetização FC sob campo aplicado de 0.1 T. Podemos observar que acima de 150 K a curva é linear e obedece à Lei de Curie-Weiss.

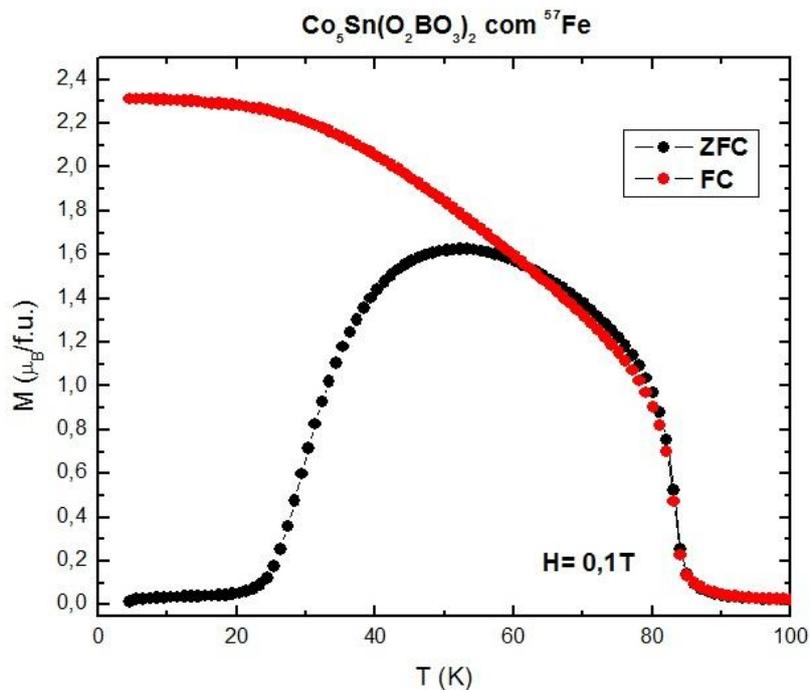


Figura 4.32: Magnetização em função da temperatura sob campo aplicado de 0.1T da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

O ajuste da curva  $1/\chi_{dc}$  vs  $T$  (Figura 4.33) com a equação linear 4.9, forneceu um valor de  $C = 26.82 \times 10^{-3} \text{ emu.K/g.Oe}$  e uma temperatura de Curie-Weis  $\theta_{CW} = -47.53 \text{ K}$ , valores muito próximos daqueles obtidos para a ludwigita de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  sem dopagem [6].

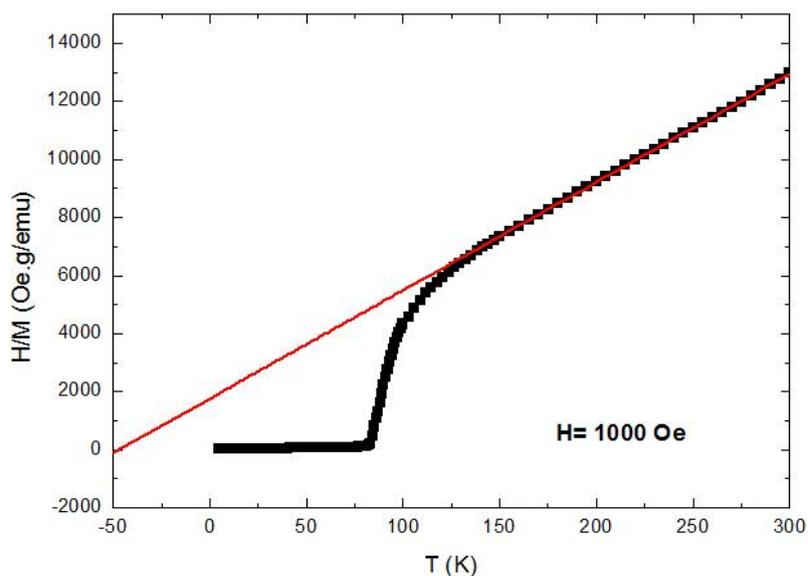


Figura 4.33: Inverso da susceptibilidade  $1/\chi_{dc} = H/M$  ( $H=0.1\text{T}$ ) em função da temperatura para a ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

As curvas de histerese para diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.34. A forma da curva de histerese em 3 K difere ligeiramente daquela obtida para o composto sem dopagem de  $^{57}\text{Fe}$  [6] em 2 K. Esta diferença pode está relacionada a taxa de aumento do campo magnético (sweep rate) usado nas medidas. O "sweep rate" usado neste trabalho para esta medida foi de 20 Oe, já para o composto da literatura não temos informação. A 100 K a curva de histerese é fechada, típico de um estado paramagnético. Abaixo da temperatura de transição magnética ( $T < 82$  K) podemos observar ciclos de histerese abertas nos quais tanto o campo coercitivo quanto a magnetização remanescente aumentam com o decréscimo da temperatura. Um campo coercitivo máximo de  $\sim 1$  T e magnetização remanescente  $\sim 2.8 \mu_B$  por formula unitária é alcançado a 3 K (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). O valor da magnetização a 3 K e 9 T é  $\sim 3 \mu_B$  por formula unitária, este valor é relativamente próximo ao valor de saturação encontrado para a amostra pura [6]. A existência de uma magnetização remanescente indica um ordenamento tipo ferromagnético dos momentos de Co. Assim, os resultados das medidas magnéticas mostraram que a dopagem do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  não alterou suas propriedades magnéticas.

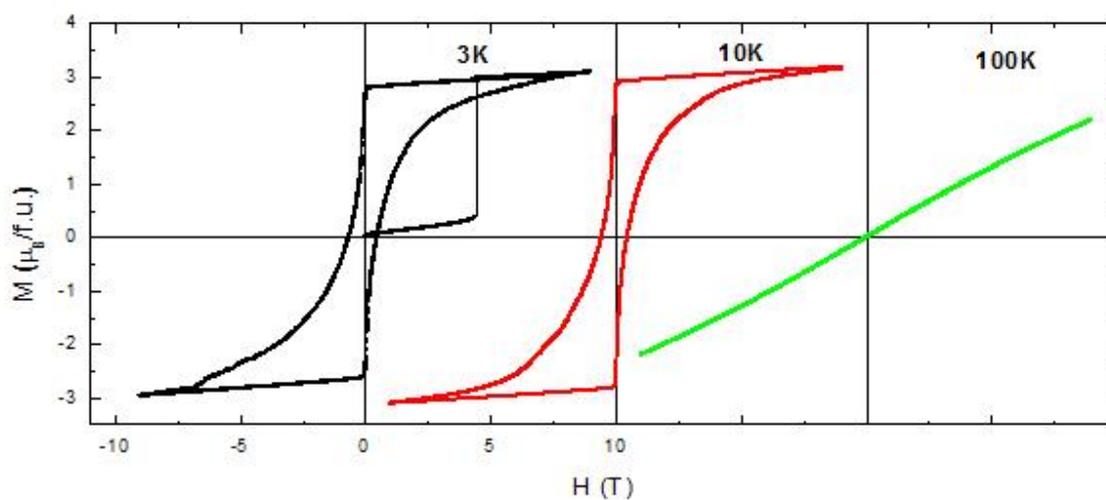


Figura 4.34: Ciclo de histerese a 3K, 10K e 100 K da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

## 4.3.6 Caracterização por espectroscopia Mössbauer

### 4.3.6.1 Fonte de $^{119}\text{Sn}$

Uma medida de espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente foi feita usando uma fonte de  $^{119}\text{Sn}$ . O espectro dessa medida é apresentado na Figura 4.35. O espectro foi ajustado considerando apenas um dublete paramagnético, indicando que os íons de Sn entraram em apenas um sítio cristalográfico desta ludwigita, como acontece na amostra pura [6]. Este dublete paramagnético é associado ao íon de Sn no sítio 4 [6]. Na Tabela 4.9 são apresentados os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste a temperatura ambiente usando a fonte de  $^{119}\text{Sn}$ . Estes parâmetros estão em plena concordância com os da literatura [6].

O espectro Mössbauer do  $\text{SnO}_2$  em temperatura ambiente é um dublete com parâmetros  $\Delta E_Q \approx 0.60 \text{ mm/s}$  e  $IS \approx -0.01 \text{ mm/s}$  [32]. No espectro Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  esta fase representa menos de 5% da área total do espectro e sua presença no espectro é praticamente imperceptível. Esta pequena impureza observada por raios-X não influenciará nas medidas magnéticas do composto por se tratar de uma fase não magnética. Esta impureza não afetará as medidas Mössbauer usando a fonte  $^{57}\text{Fe}$  pois é uma sonda Mössbauer diferente.

Valores de IS menores que  $2.0 \text{ mm/s}$  indicam um estado de oxidação +4 para o Sn [24]. O valor de IS de  $0.30 \text{ mm/s}$  encontrado (Tabela 4.9) indicam que os íons de Sn entram no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com estado de oxidação +4, como era de se esperar.

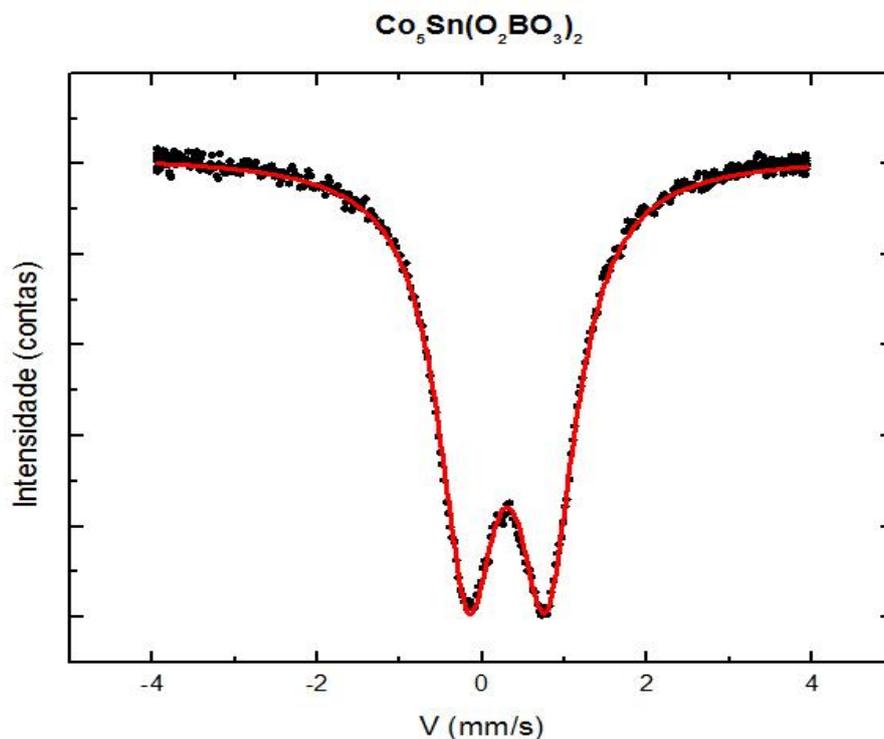


Figura 4.35: Espectro Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  a temperatura ambiente usando uma fonte de  $^{119}\text{Sn}$ , ajustado por apenas um sítios paramagnéticos (dubletos).

Tabela 4.9: Parâmetros hiperfinos usando-se fonte de  $^{119}\text{Sn}$  obtidos do ajuste do espectro em temperatura ambiente da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os valores de IS são dados em relação ao Sn metálico [24].

$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	Área de absorção (%)
Sítio 4	0.30	0.97	0.86	100

#### 4.3.6.2 Fonte de $^{57}\text{Fe}$

Medidas de espectroscopia Mössbauer usando uma fonte de  $^{57}\text{Fe}$  foram realizados a temperatura ambiente e 4.2 K para  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  dopado com 1% de  $^{57}\text{Fe}$ .

O espectro Mössbauer a temperatura ambiente foi ajustado com 3 dubletos paramagnéticos (Figura 4.36), indicando novamente que os íons de Fe entraram em 3 sítios cristalográficos diferentes.

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores dos parâmetros hiperfinos em temperatura ambiente de cada sítio, obtidos a partir do ajuste do espectro mostrado na Figura 4.36. Da mesma forma que foi feito para o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , usando os parâmetros hiperfinos

do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  como padrão de comparação, associamos os dubletos aos seus respectivos sítios. O valor médio do IS para todos os sítios é  $\sim 0,40$  mm/s mostrando que novamente que os íons de Fe no composto possuem um estado de oxidação 3+. Da Tabela 4.10, vemos que neste composto os íons de Fe também ocupam preferencialmente os sítios 2 e 4 e uma fração minoritária ( $\sim 5\%$ ) ocupam o sítio 1.

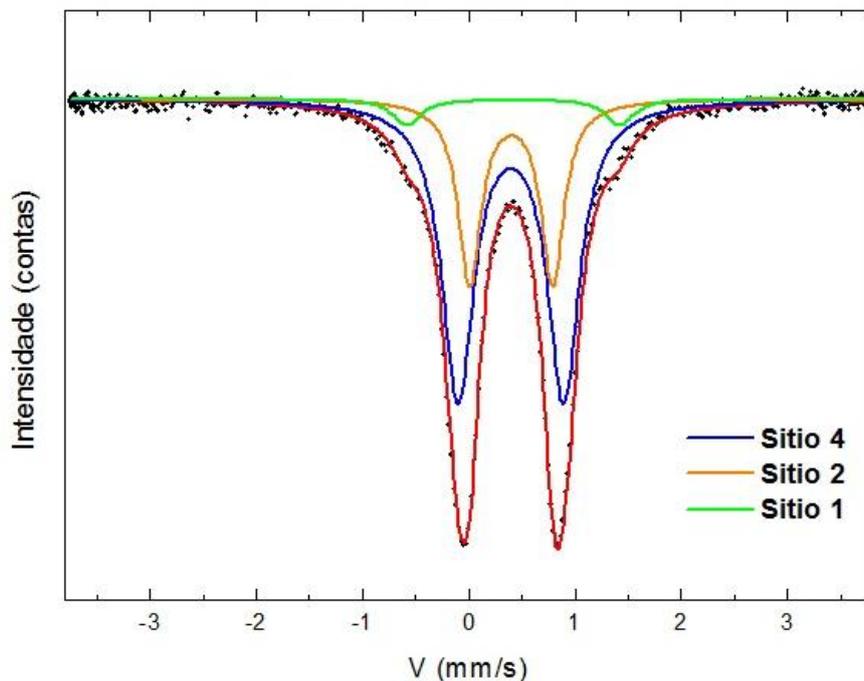


Figura 4.36: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente com fonte de  $^{57}\text{Fe}$  do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Foram usados 3 dubletos paramagnéticos para o ajuste

Tabela 4.10: Parâmetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente correspondentes aos 3 sítios da ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico [24].

$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	Área de absorção (%)
Sítio 4	0.40	0.99	0.36	65.87
Sítio 2	0.40	0.78	0.26	29.09
Sítio 1	0.42	2.0	0.31	5.04

O espectro Mössbauer de  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em 4.2K, também apresenta um espectro magnético com picos bem definidos (ver Figura 4.37). Nesta temperatura, o espectro foi ajustado com o mesmo número de sítios (3) que no estado paramagnético. Cada sítio magnético possui um valor de  $B_{\text{hf}}$  diferente. Neste composto a direção do  $B_{\text{hf}}$  em todos os sítios é paralela à direção do  $V_{zz}$ , indicando que tanto na escada 4-2-4 quanto na escada 3-1-3 existe uma ordem magnética bem definida. Este resultado está em plena

concordância com a literatura a qual diz que o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  a baixas temperaturas possui um ordenamento tipo ferromagnético [6].

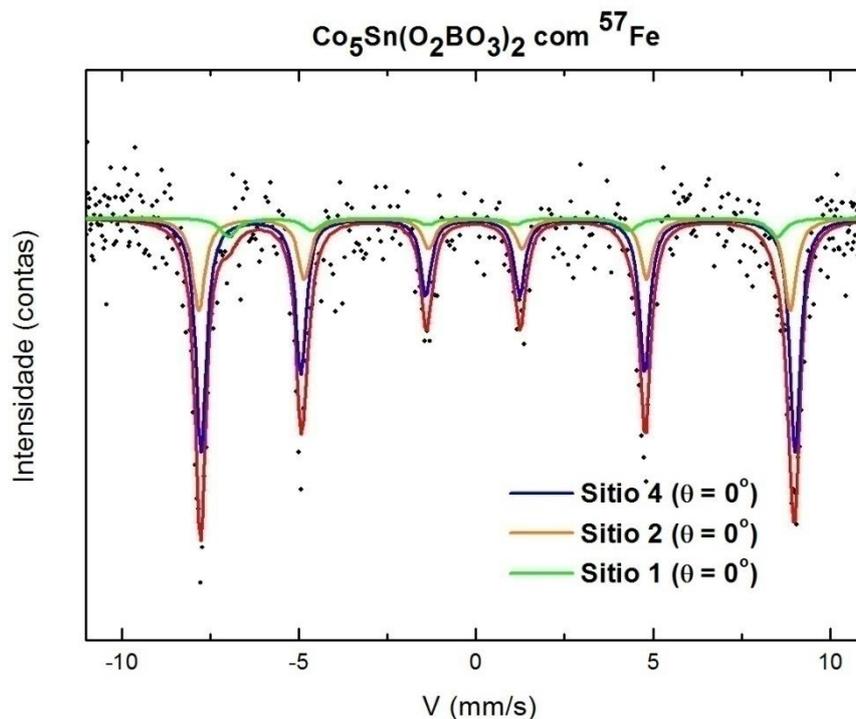


Figura 4.37: Espectro Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em 4,2 K ajustado por 3 sítios magnéticos (sextetos).

Tabela 4.11: Campo magnético hiperfino de cada um dos sítios usados no ajuste do espectro Mössbauer do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em 4,2 K. Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico [24].

$\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	Área (%)	$\theta$ (°)
Sítio 4	0.27	0.71	0.38	51.98	62.32	0.0
Sítio 2	0.25	0.53	0.42	51.75	30.44	0.0
Sítio 1	0.31	0.90	0.56	48.0	7.74	0.0

## 4.4 Ludwigita $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$

### 4.4.1 Síntese

Cristais desta ludwigita foram sintetizados de maneira similar ao do composto  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . A reação química obedece à equação



com mistura molar 25 : 5 : 10 : 50 de  $\text{CoO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_3\text{BO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  respectivamente. 1% de  $^{57}\text{Fe}$  foi adicionado na proporção requerida, na forma de óxido de Fe ( $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Novamente ao programa de aquecimento foi o mesmo usado para a síntese do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Cristais pretos sob a forma de agulhas de até 1 mm de comprimento foram obtidos.

### 4.4.2 Caracterização por raios X

O refinamento dos dados de raios-X do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  confirmaram a formação da ludwigita (Figura 4.38) com estrutura ortorrômbica (grupo espacial *Pbam* *n*° 55) e parâmetros de rede apresentados na Tabela 4.12. Nesta Tabela 4.12 também são mostrados parâmetros de rede do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  e do  $\text{Co}_{2,1}\text{Al}_{0,9}\text{BO}_5$ .

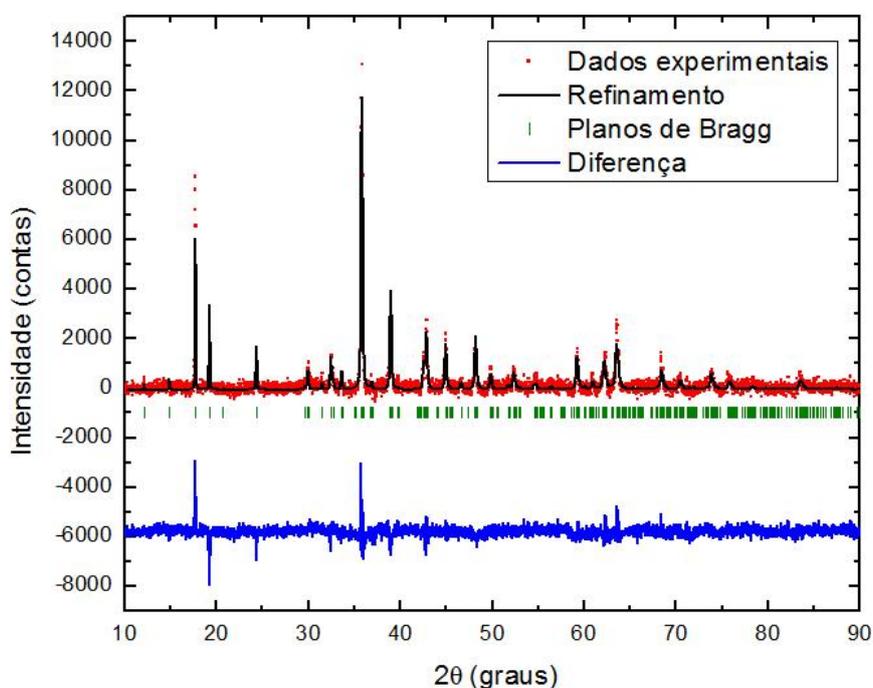


Figura 4.38: Refinamento Rietveld do espectro de raios X a temperatura ambiente do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  dopado com 1% de  $^{57}\text{Fe}$ .

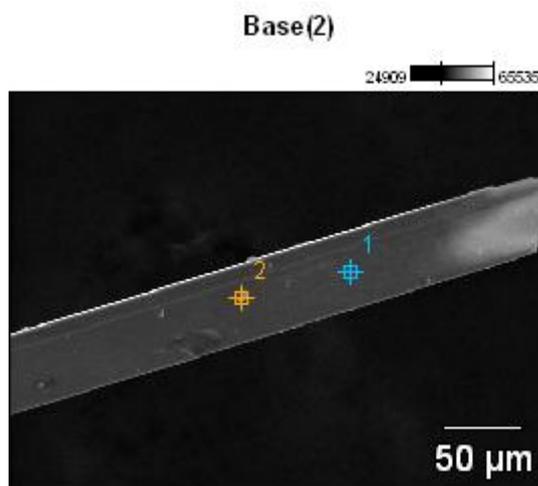
Tabela 4.12: Parâmetros de rede para  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  e algumas ludwigitas da literatura.

	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [3]	9.304	11.941	2.963
$\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$ [17]	9.197	12.010	2.993
<b><math>\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2</math></b>	<b>9.258</b>	<b>11.971</b>	<b>2.985</b>

Comparando os parâmetros de rede de nossa amostra com a única ludwigita contendo Al encontrada na literatura e a ludwigita homometálica de Co, podemos observar que a nossa amostra está mais próxima do composto sem dopagem de Al, indicando que provavelmente o nosso composto possui muito pouco Al.

#### 4.4.3 Caracterização por MEV e EDX

As medidas de MEV e EDX também foram feitas utilizando agulhas deste composto (ver Figura 4.39). Nesta medida foram analisados 2 pontos diferentes da agulha e em ambos os pontos foram confirmada a presença do Co e Al (ver Figura 4.40).

Figura 4.39: MEV de uma agulha de  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

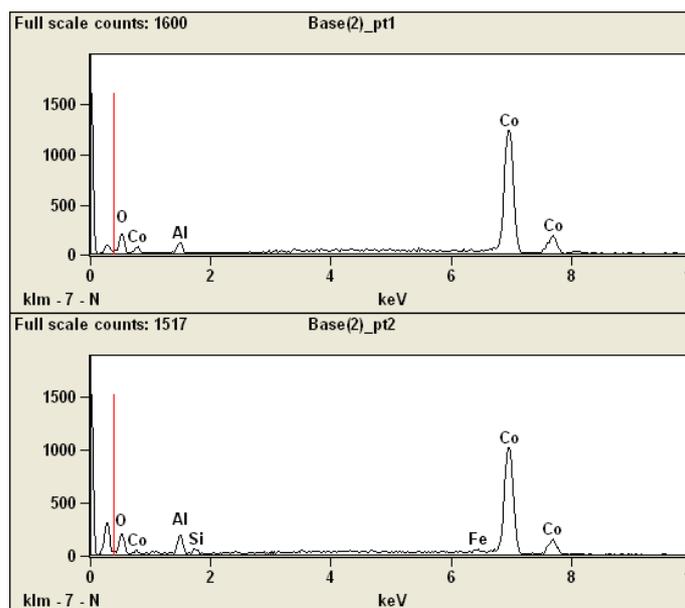


Figura 4.40: Espectros de EDX correspondentes aos pontos 1 e 2 da Figura 4.39

#### 4.4.4 Caracterização por XPS

Neste composto as medidas foram realizadas em agulhas. O espectro XPS na faixa de energia de ligação do Co é apresentado na Figura 4.41. O espectro XPS do Co para o  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  é muito semelhante ao do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  (Figura 4.2). Sendo assim, mais uma vez os resultados só confirmam a presença do  $\text{Co}^{+2}$  e não são conclusivos sobre a presença de  $\text{Co}^{+3}$  na amostra.

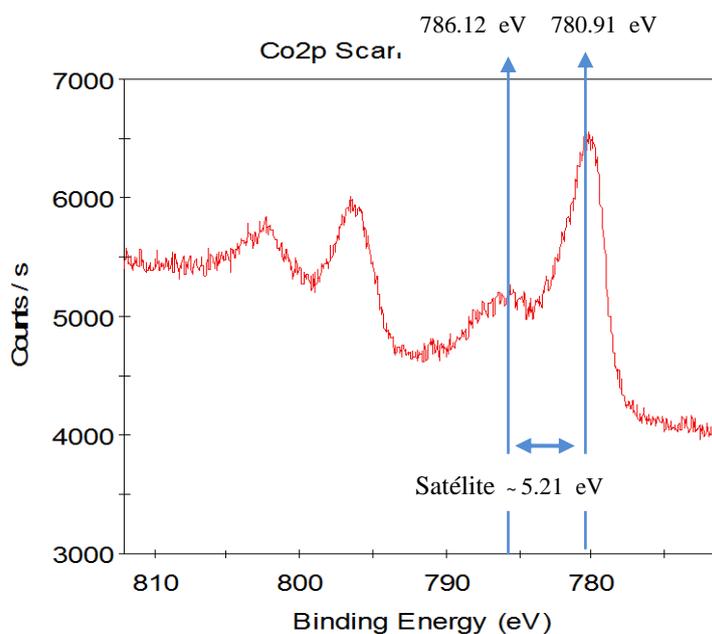


Figura 4.41: Espectro XPS na faixa de energia de ligação do Co presente na ludwigita de  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

O espectro XPS na faixa de energia de ligação do é apresentado na Figura 4.42. O alumínio apresenta apenas um estado de oxidação sendo ele +3.

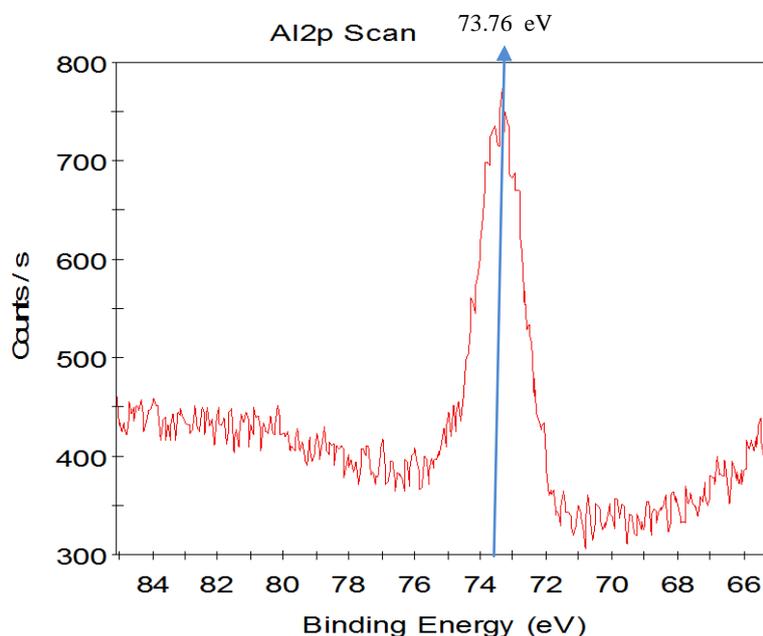


Figura 4.42: Espectro XPS na faixa de energia de ligação do Alumínio da ludwigita  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

#### 4.4.5 Caracterização Magnética

As medidas de FC e ZFC do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com campo aplicado de 200 Oe são apresentadas na Figura 4.43. A curva FC deveria está por cima da curva ZFC, por algum problema na medida (provavelmente um desalinhamento da amostra) isso não ocorreu.

Para baixos campos a curva de magnetização apresenta uma magnetização espontânea para temperaturas menores que  $T \approx 45\text{K}$ . Podemos observar também que a magnetização de saturação no regime FC é de aproximadamente  $0.75 \mu_B$  por fórmula unitária.

O ajuste da curva  $1/\chi_{dc}$  vs T (Figura 4.44) com a equação linear de Curie-Weiss (equação 4.9), forneceu um valor de  $C = 23.23 \times 10^{-3} \text{ emu.K/g.Oe}$  e uma temperatura de Curie-Weiss  $\theta_{CW} = -16.05 \text{ K}$ . A temperatura de Curie-Weiss está próxima da ludwigita de Cobalto puro,  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , que é  $\theta_{CW} = -25.0 \text{ K}$ . A

temperatura de Curie-Weiss negativa indica a presença de interações antiferromagnéticas, muito comuns em diversas ludwigitas.

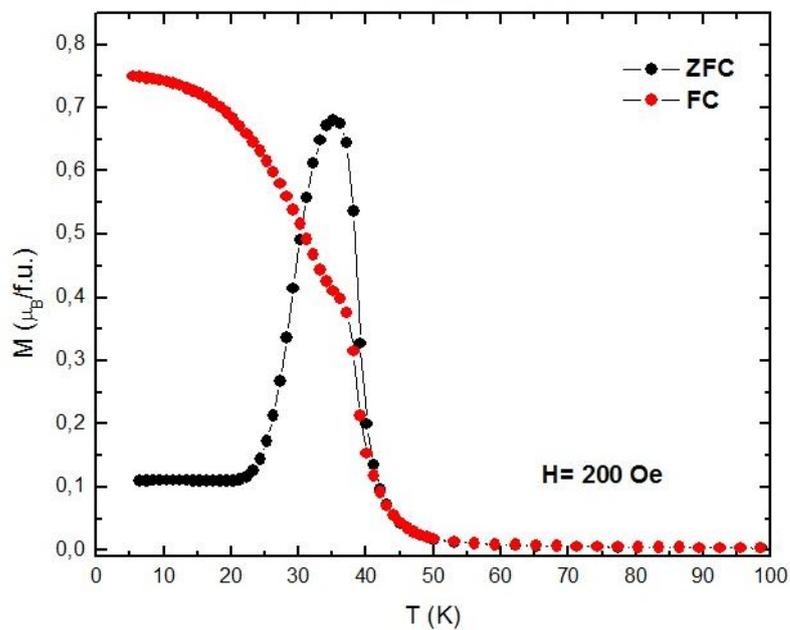


Figura 4.43: Magnetização em função da temperatura sob campo aplicado de 200 Oe da ludwigita  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

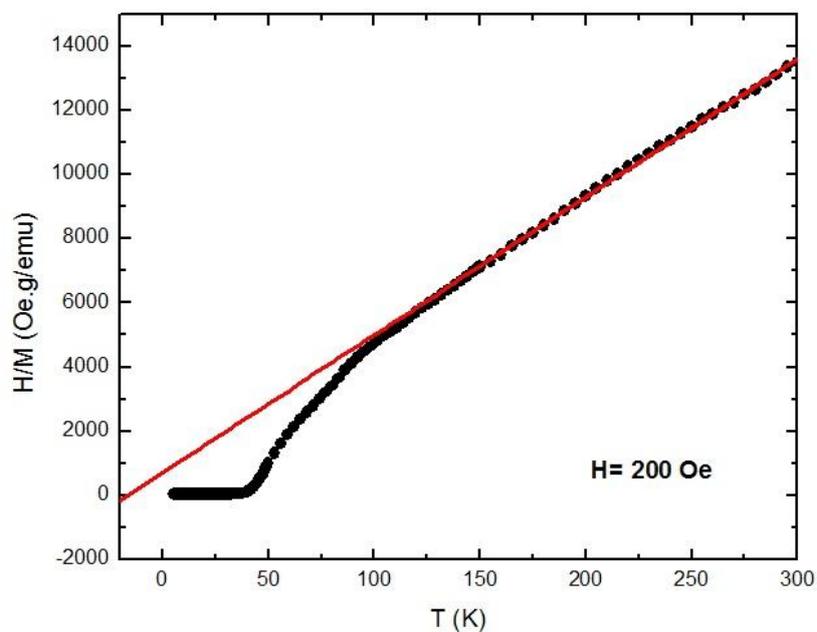


Figura 4.44: Inverso da susceptibilidade  $1/\chi_{dc} = H/M$  ( $H=200$  Oe) em função da temperatura para a ludwigita  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ .

Na Figura 4.45 são apresentadas as curvas de histerese para diferentes temperaturas. Acima de 50 K observa-se a curva de histerese é fechada, típico de um estado paramagnético. Abaixo da temperatura de transição magnética ( $T \approx 45\text{K}$ ) podemos observar ciclos de histerese nos quais tanto o campo coercitivo quanto a magnetização remanescente aumentam com o decréscimo da temperatura. Um campo coercitivo máximo de  $\sim 1.3\text{ T}$  e magnetização remanescente  $\sim 2.8\ \mu_B$  por fórmula unitária é alcançado a 3 K. O valor da magnetização a 3 K e 9 T é  $\sim 4\ \mu_B$  por fórmula unitária. A existência de uma magnetização remanescente indica um ordenamento ferromagnético ou ferrimagnético dos momentos magnéticos de Co.

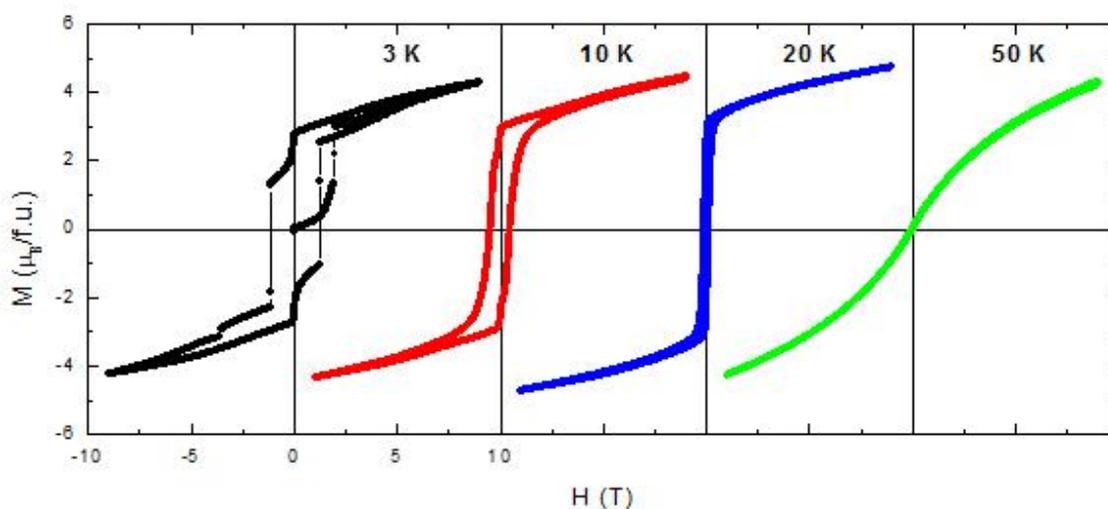


Figura 4.45: Ciclo de histerese para a ludwigita  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  a 3K, 10K, 20K e 50 K.

#### 4.4.6 Caracterização por espectroscopia Mössbauer

Na Figura 4.46 é apresentado o espectro Mössbauer em temperatura ambiente do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  dopado com 1% de  $^{57}\text{Fe}$ . Este espectro foi ajustado com 4 dubletos, sendo 3 relacionados aos sítios cristalográficos desta ludwigita. Esses três dubletos foram associados aos sítios 1, 2 e 4 tomando como referência os parâmetros hiperfinos do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  (Tabela 4.13). Os íons de Fe seguem o mesmo padrão dos demais compostos estudados aqui e ocupam preferencialmente os sítios 2 e 4. Nesta amostra, uma fração um pouco maior de Fe ( $\sim 15\%$ ) entra no sítio 1. O quarto dubleto apresenta um quadrupolo elétrico ( $\Delta E_Q$ ) muito baixo,  $\Delta E_Q = 0.36\text{ mm/s}$  (valor este

não característico de nenhum sítio da ludwigita), foi associado à possível presença de uma impureza. Impureza essa que representa 15% da área total do espectro.

Esta impureza não é observada nos espectros de raios-X o que significa que, esta é muito pequena. Isto não está em contradição com os resultados de espectroscopia Mössbauer, se considerarmos que o total de átomos de Fe representa menos que 1% de todos os íons metálicos do composto.

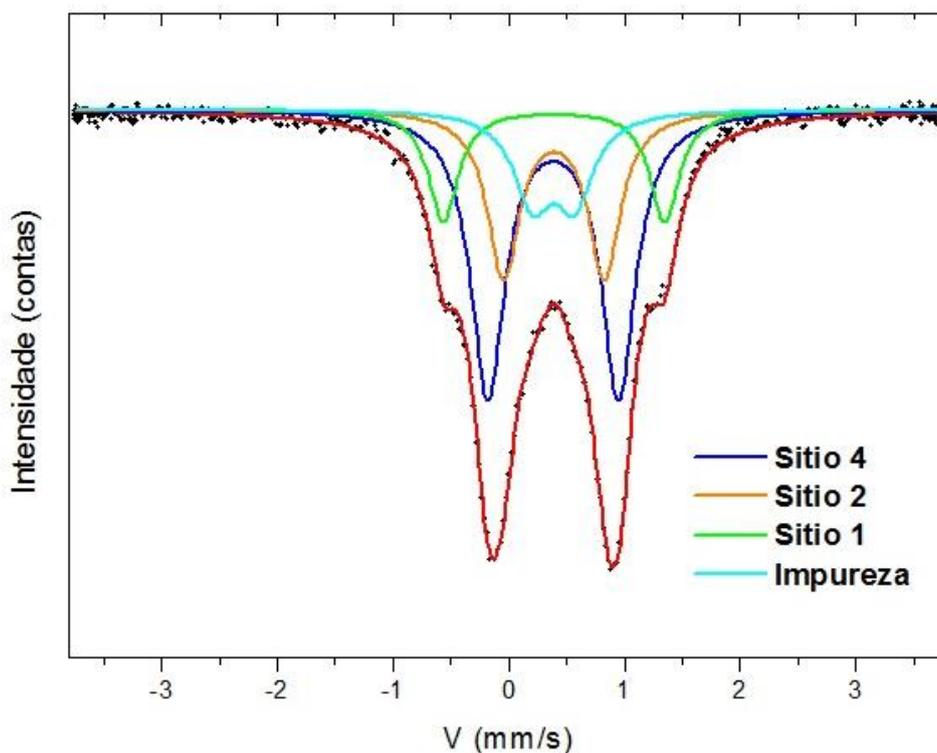


Figura 4.46: Espectro Mössbauer do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  a temperatura ambiente, ajustado com 4 dubletos paramagnéticos, sendo aquele com  $\Delta E_Q$  menor associado a alguma impureza.

Tabela 4.13: Parâmetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente correspondentes aos 4 sítios paramagnéticos da ludwigita  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico [24].

$\text{Co}_5\text{Al}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	Área de absorção (%)
Sítio 4	0.38	1.13	0.36	45.22
Sítio 2	0.39	0.87	0.33	24.50
Sítio 1	0.39	1.91	0.30	15.08
Impureza	0.38	0.36	0.40	15.20

Também foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas para o  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Fazendo uso do mesmo criostato utilizado na medida dos outros compostos estudados neste trabalho. A fonte radioativa foi mantida na mesma temperatura que a amostra. Os espectros Mössbauer para várias temperaturas são mostrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Abaixando a temperatura até 100 K os espectros não mudam de forma (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e os parâmetros hiperfinos de todos os sítios são iguais (dentro do erro experimental) a aqueles em temperatura ambiente, indicando que o composto até esta temperatura se encontra no estado paramagnético.

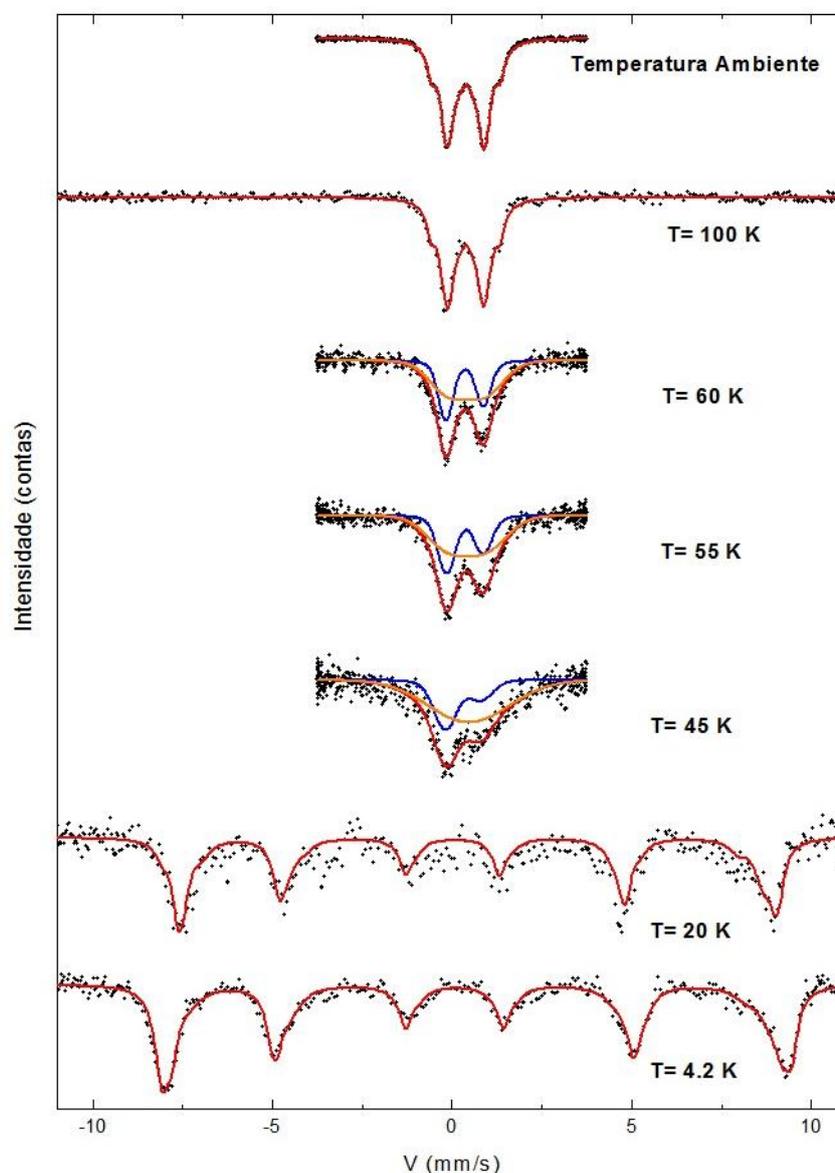


Figura 4.47: Espectros Mössbauer da ludwigita  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em função da temperatura.

Em 60 K o espectro Mössbauer sofre um alargamento indicando a aparição de um campo magnético hiperfino. O ajuste deste espectro foi feito considerando dois subspectros: um dubleto paramagnético e uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos. Assim como no caso do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ , esse subspectro magnético se trata de uma distribuição, ou seja, representa na realidade uma superposição de 40 espectros magnéticos (sextetos) como já mencionado na seção 4.1.5. O dubleto apresenta uma área de absorção de  $\sim 41\%$  indicando que  $\sim 41\%$  dos átomos de Fe ainda estão no seu estado paramagnético e os outros 59% estão se ordenando magneticamente. A presença da distribuição magnética nos permite dizer que núcleos de átomos do mesmo sítio podem estar sentindo campos magnéticos diferentes. Este dubleto paramagnético é percebido até a temperatura de  $\sim 45$  K, onde sua área de absorção é um pouco menor, em torno de 33% indicando mais uma vez que existe a presença de 33% de átomos de Fe em seu estado paramagnético. Temperaturas como 60 K estão acima da transição magnética observada por medidas de magnetização, indicando provavelmente uma interação de curto alcance.

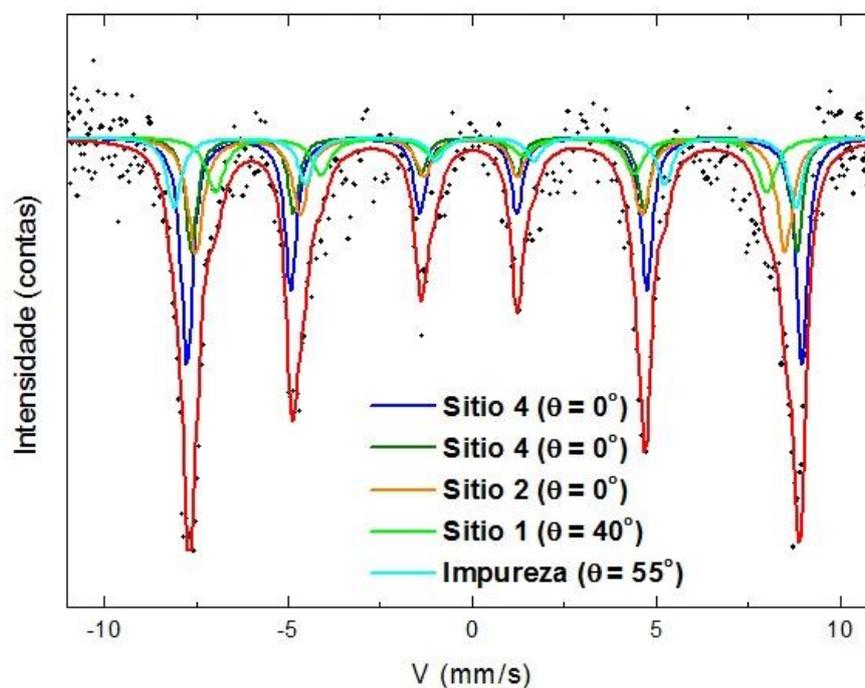


Figura 4.48: Espectro Mössbauer do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em 4,2 K ajustado por 5 sítios (sextetos), sendo um deles pertencente a alguma impureza.

Já em 20 K, temperatura abaixo da transição magnética, o sítio paramagnético desaparece completamente. Possivelmente o sítio paramagnético tenha desaparecido já em temperaturas mais altas, abaixo de 45K, mas infelizmente não tivemos tempo de máquina para realizar mais medidas nesta faixa de temperatura. Abaixo de 20 K os espectros podem ser ajustado com 5 sítios magnéticos. Na Figura 4.48 é apresentado o espectro Mössbauer do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em 4.2 K ajustado com 5 sítios magnéticos. Os parâmetros hiperfinos do ajuste são mostrados na Tabela 4.14. Assim como nas outras ludwigitas estudadas aqui, o sítio 4 se desdobra em 2 sítios magnéticos com valores de  $B_{hf}$  bem próximos e na mesma direção do  $V_{zz}$  ( $\theta = 0^\circ$ ). O  $B_{hf}$  do sítio 2 também está na mesma direção do  $V_{zz}$ . No sítio 1 o  $B_{hf}$  faz um ângulo de  $40^\circ$  com  $V_{zz}$ . Tudo isso nos indica que a baixas temperaturas o composto possui uma ordem magnética definida.

Tabela 4.14: Campo magnético hiperfino de cada um dos sítios usados no ajuste do espectro Mössbauer do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  em 4,2 K. Os valores de IS são dados em relação ao Fe metálico [24].

$\text{Co}_5\text{Al}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	IS (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma(WID)$ (mm/s)	$B_{hf}(\text{T})$	Área (%)	$\theta$ ( $^\circ$ )
Sítio 4	0.25	0.70	0.38	51.80	34.57	$\sim 0.0$
Sítio 4	0.25	0.69	0.36	51.03	16.56	$\sim 0.0$
Sítio 2	0.23	0.52	0.50	49.67	23.01	$\sim 0.0$
Sítio 1	0.33	1.0	0.59	46.08	12.84	40.0
Impureza	0.35	0.36	0.46	52.31	13.02	55.0

# Capítulo 5

---

## Discussão

---

A série de ludwigitas  $\text{Co}_5\text{M}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Sn}$  e  $\text{Al}$  foram sintetizados com o objetivo de estudar o ordenamento magnético local utilizando a sonda Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ .

A análise dos dados de difração de Raios-X em pó em temperatura ambiente mostrou que em todos os compostos foi formada a fase da ludwigita. Os parâmetros de rede de todas as ludwigitas estão em plena concordância com aqueles da literatura. Medidas de MEV e EDX, mostraram a presença do Co e do metal dopante (Fe, Ti, Sn e Al) em cada caso. Como era de se esperar, a caracterização por raios\_X e magnetização mostraram que a dopagem com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  não afeta as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos estudados aqui.

Especificamente na ludwigita  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , a concentração de Al presente no composto é um tema ainda a ser discutido. Os parâmetros de rede não coincidem com a do  $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$  [17] mas estão próximos dos parâmetros de rede do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [3].

Medidas de XPS na faixa de energia de ligação do Co, especificamente a posição do pico satélite  $\text{Co}2p_{3/2}$  mostraram a presença do  $\text{Co}^{+2}$  em todos os compostos. Porém, esta técnica não foi conclusiva sobre a presença do  $\text{Co}^{+3}$  no composto. Da mesma forma, medidas de XPS indicaram a presença do  $\text{Fe}^{+3}$  no  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ . O estado de oxidação +3 para o Fe foi confirmado também por espectroscopia Mössbauer. No caso do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , medidas de XPS mostraram que os íons de titânio nesta ludwigita possuem um estado de oxidação  $\text{Ti}^{+4}$  como sugerido por Daniele et. al. [5]. Já para o  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , experimentos de XPS verificaram que os íons de estanho que entraram neste composto são  $\text{Sn}^{+4}$ , resultado esse que está de acordo com a literatura [6].

Por fim, no  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , medidas de XPS mostraram a presença do  $\text{Al}^{+3}$ . Este resultado era já esperado, pois o Al apresenta um único estado de oxidação.

Em relação às propriedades magnéticas, tanto medidas de magnetização no regime FC e ZFC, quanto às de magnetização versus campo aplicado, nos mostraram que as

propriedades magnéticas desses compostos ficaram inalteradas em relação a seus respectivos compostos pai, ou seja, aqueles sem a dopagem de  $^{57}\text{Fe}$ .

Informações sobre as propriedades físicas do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  são muito limitadas. Mesmo para o composto  $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$  a informação encontrada na literatura limita-se às propriedades estruturais. As medidas magnéticas no regime FC e ZFC mostraram que o composto apresenta uma magnetização espontânea abaixo de 45 K. Considerando 45K como a temperatura de transição magnética deste composto, vemos que ela está muito próxima da temperatura de transição magnética do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ( $T=42\text{K}$ ) [3].

Ajustando a curva  $1/\chi_{\text{dc}}$  vs T com a lei de Curie-Weiss obtivemos a constante de Curie  $C = 23.23 \times 10^{-3} \text{ emu.K/g.Oe}$  e a temperatura de Curie-Weiss  $\theta_{\text{CW}} = -16.05 \text{ K}$ . Os valores destas constantes estão próximos daqueles obtidos para a ludwigita de cobalto puro  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ( $C = 23.96 \times 10^{-3} \text{ emu.K/g.Oe}$  e  $\theta_{\text{CW}} = -25.0 \text{ K}$ ) [3]. A curva de histerese em 3 K apresentou uma magnetização remanente, similar ao do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . As semelhanças entre os parâmetros magnéticos do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  e o  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  indicam que a concentração de Al na nossa amostra seja provavelmente muito baixa. Por outro lado, recentemente o nosso grupo preparou amostras de  $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$  e as medidas preliminares mostraram que as propriedades magnéticas são completamente diferentes das do  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  o que confirmaria a baixa concentração de Al no nosso composto  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Assim, medidas de difração de raios-X em monocristais serão necessárias para determinar a real concentração de Al no composto.

Uma vez caracterizados, estrutural, eletrônica e magneticamente todos os compostos e mostrando que a dopagem com  $^{57}\text{Fe}$  não alterou suas propriedades, passamos agora a discutir os resultados de espectroscopia Mössbauer.

O primeiro assunto a ser abordado nos estudos destes compostos por espectroscopia Mössbauer está relacionado com a posição que ocupam os íons de Fe na estrutura do composto. O parâmetro hiperfino Mössbauer que está relacionado com a posição do íon de Fe na estrutura é o desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$ . Este parâmetro relacionado com o entorno do íon de Fe, através do gradiente de campo elétrico  $V_{\text{zz}}$  dada pela equação:

$$\Delta E_Q = \frac{eV_{zz}Q}{2} \quad (5.1)$$

Nas ludwigitas existem 4 sítios cristalográficos para os íons metálicos, que estão no centro de octaedros formados por oxigênios. O gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  é uma boa medida da distorção dos octaedros de oxigênios em torno dos íons de Fe. Logo, o parâmetro hiperfino  $\Delta E_Q$  nos dá uma ideia do grau de distorção dos octaedros entorno dos íons de Fe.

Como mostrado no capítulo 4, os cálculos de  $V_{zz}$  para todos os sítios (octaedros) deram um valor  $V_{zz} \sim 0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$  para os sítios 2 e 4 e  $V_{zz} \sim 0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$  para os sítios 1 e 3 indicando que octaedros 2 e 4 são os mais simétricos e os sítios 1 e 3 os menos simétricos. Estes resultados estão de acordo com a literatura que aponta os sítios 2 e 4 como sendo os mais simétricos e os sítios 1 e 3 os menos simétricos (ou mais distorcidos) [3,4]. Já que o  $\Delta E_Q$  está diretamente relacionado com  $V_{zz}$  (equação 5.1), estes cálculos indicam também que os valores de  $\Delta E_Q$  para os sítios 2 e 4 deveriam ser menores que os valores de  $\Delta E_Q$  dos sítios 1 e 3.

O espectro a temperatura ambiente do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  (Figura 5.1) foi ajustado com 3 dubletos paramagnéticos, mostrando que o Fe entra em 3 sítios cristalográficos. Levando em consideração os cálculos de  $V_{zz}$  que indicam que os sítios 2 e 4 devem ter menores valores de  $\Delta E_Q$  e os sítios 1 e 3 valores maiores, os dubletos foram associados aos sítios cristalográficos de acordo com o valor de seus  $\Delta E_Q$ .

Assim, associamos o dubleto com  $\Delta E_Q = 1.91 \text{ mm/s}$  ao sítio 1, o dubleto com  $\Delta E_Q = 0.80 \text{ mm/s}$  ao sítio 2 e o dubleto com  $\Delta E_Q = 1.06 \text{ mm/s}$  ao sítio 4. A porcentagem das áreas dos dubletos associados aos sítios 1, 2 e 4 são: 6.8%, 24.9% e 68.2% respectivamente. Isto mostra que o Fe ocupa preferencialmente os sítios 2 e 4 e uma pequena porcentagem (6,8%) vai para o sítio 1. Para o  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ , o trabalho da Daniele et. al. [5] nos diz que os íons de Fe ocupam apenas os sítios 4, porém a espectroscopia Mössbauer mostrou que o Fe ocupa também os sítios 2 e 1 da ludwigita.

Os espectros Mössbauer das demais ludwigitas são muito parecidos com do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  (Figura 5.1) e também são ajustados com 3 dubletos paramagnéticos com

parâmetros hiperfinos muito próximos aos do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ . Usando a ludwigita de  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  como padrão, associamos os dubletos aos sítios cristalográficos dos demais compostos de acordo com o seguinte critério: dubletos com valores  $\langle IS \rangle \approx 0.39 \text{ mm/s}$  e  $\langle \Delta E_Q \rangle \approx 1.07 \text{ mm/s}$  foram associados ao sítio 4. Dubletos com  $\langle IS \rangle \approx 0.40 \text{ mm/s}$  e  $\langle \Delta E_Q \rangle \approx 0.83 \text{ mm/s}$ , foram associados ao sítio 2 e os dubletos com  $\langle IS \rangle \approx 0.40 \text{ mm/s}$  e  $\langle \Delta E_Q \rangle \approx 1.96 \text{ mm/s}$  ao sítio 1.

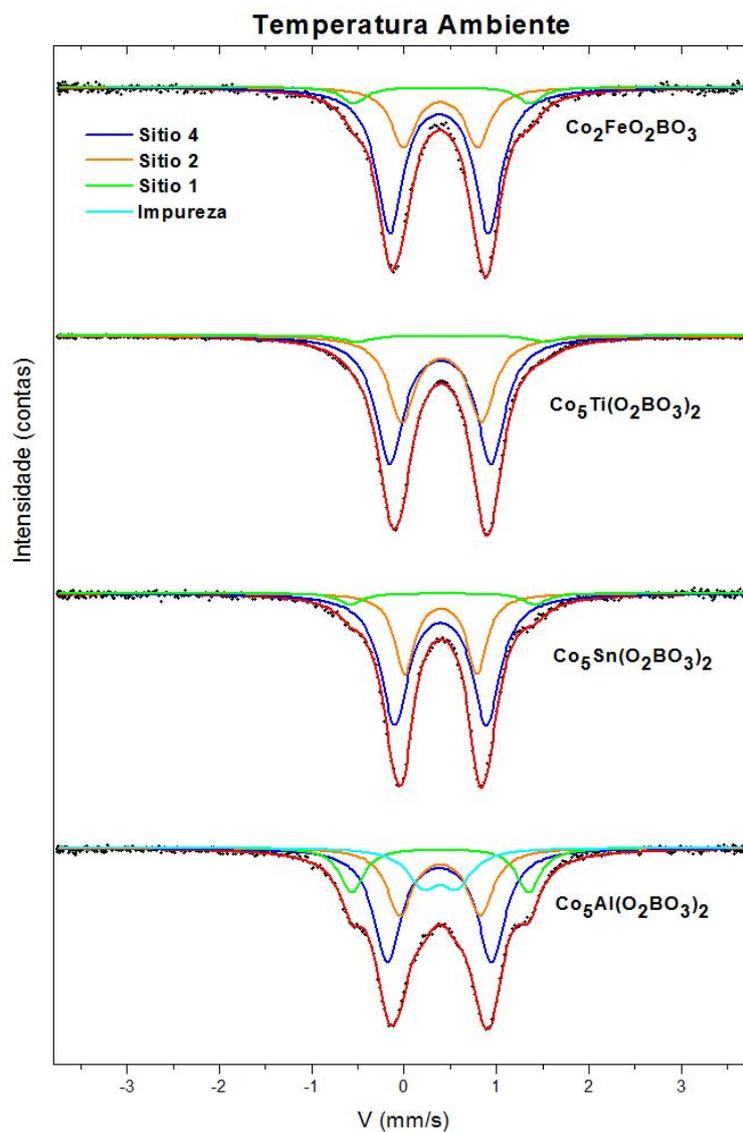


Figura 5.1: Espectros Mössbauer em temperatura ambiente de todas as ludwigitas aqui estuda. O Fe entra preferencialmente nos sítios 4 e 2 (dubletos azul e laranja) e uma fração minoritária no sítio 1 (dubleto verde).

Em temperatura ambiente as medidas de espectroscopia Mössbauer para todos os compostos aqui estudados, nos mostram que os íons de Fe entraram majoritariamente nos sítios 2 e 4 e uma pequena fração (~ 6%) no sítio 1 (ver Figura 5.1). Uma fração maior de íons de Fe (~15%) entraram no sítio 1 do  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Os valores de  $IS$  e  $\Delta E_Q$  (ver Figura 4.7) mostraram que o estado de oxidação do Fe em todos os compostos é 3+.

A análise das medidas de espectroscopia Mössbauer em altas temperaturas ( $300 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K}$ ) do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  mostrou uma variação linear do logaritmo natural das áreas de absorção com a temperatura (Figura 5.2).

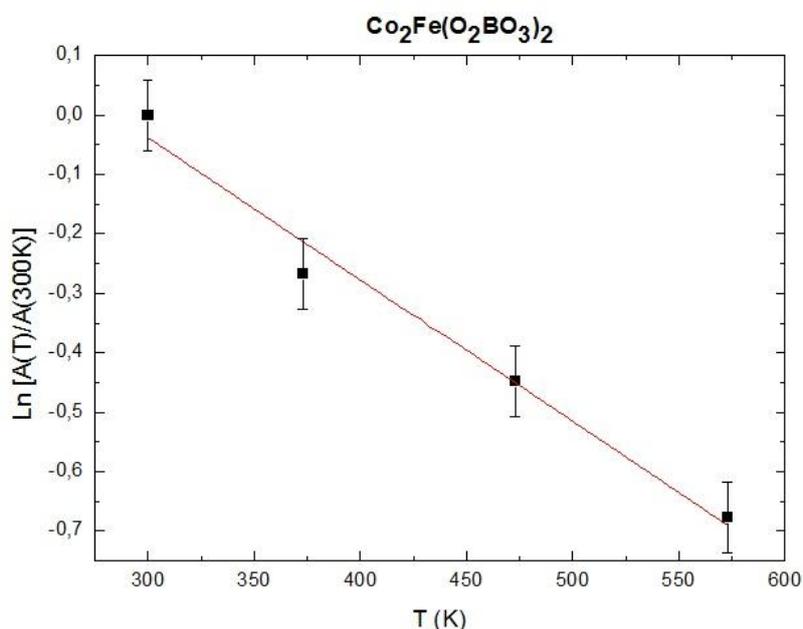


Figura 5.2: Gráfico do logaritmo natural da área total de absorção normalizada em função da temperatura.

Esta relação tem sua origem na probabilidade de ocorrência do efeito Mössbauer determinado pelo fator  $f$  através da relação:

$$\ln f \cong \frac{6E_R}{k\Theta_D^2} T \quad 5.2$$

Sendo  $f$  proporcional à área de absorção Mössbauer ( $A$ ) [24], os dados da Figura 5.2 podem ser analisados com a equação linear:

$$\ln \left[ \frac{A(T)}{A(300)} \right] \cong -\frac{6E_R}{k\Theta_D^2} T + \frac{6E_R}{k\Theta_D^2} (300) \quad 5.3$$

O ajuste dos dados experimentais com a equação linear 5.3 fornece uma temperatura de Debye  $\Theta_D \approx 238.70$  K para este composto. Este valor é consistente com aquele encontrado por Daniele et al.  $\Theta_D \approx 205$  K [5]. Tal fato nos mostra que a espectroscopia Mössbauer em altas temperaturas também é uma boa técnica para se obter a temperatura de Debye.

Antes de analisar os espectros Mössbauer a baixas temperaturas faremos uma breve discussão sobre a forma dos espectros magnéticos. Além dos parâmetros hiperfinos como desvio isomérico, largura de linha, desdobramento quadrupolar e campo magnético hiperfino, têm outro parâmetro importantíssimo que influencia na forma dos espectros magnéticos. Este parâmetro é o ângulo ( $\theta$ ) formado entre o eixo principal do gradiente de campo elétrico ( $V_{zz}$ ) e o campo magnético hiperfino no núcleo de Fe ( $B_{hf}$ ). A Figura 5.3 ilustra melhor esse novo parâmetro a ser considerado.

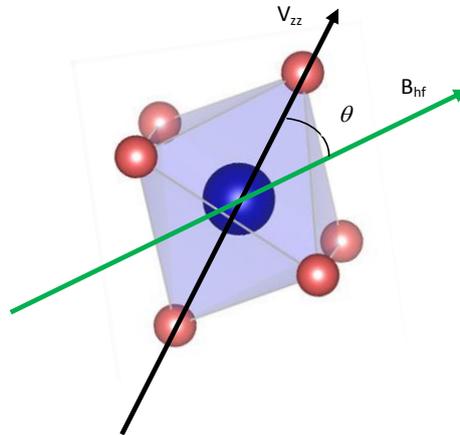


Figura 5.3: Representação do octaedro de oxigênio com o íon metálico no centro. Por razões de simetria, o eixo  $V_{zz}$  está ao longo do eixo maior do octaedro. O vetor campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) faz um ângulo  $\theta$  com este eixo.

Como discutido no apêndice, na presença de interação magnética e elétrica combinadas, o desdobramento dos níveis nucleares são dadas pela relação:

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

Onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  no núcleo do Fe e a componente principal do gradiente de campo elétrico,  $V_{zz}$ . Ao analisar a equação podemos perceber que existe um ângulo específico ( $\theta = 54.74^\circ \approx 55^\circ$ ) o qual zera a segunda parcela da equação. Este ângulo é conhecido como "ângulo mágico". Para este ângulo mágico, a segunda parcela da equação é anulada e aparentemente a contribuição da interação elétrica desaparece dando lugar a um desdobramento simétrico dos níveis de energia e, portanto gerando um espectro Mössbauer simétrico (ver apêndice). Para ângulos diferentes do "ângulo mágico" o espectro é assimétrico.

Para visualizar melhor a influência desse parâmetro  $\theta$  na forma do espectro Mössbauer, na Figura 5.4 é mostrado uma simulação do espectro Mössbauer para três ângulos distintos.

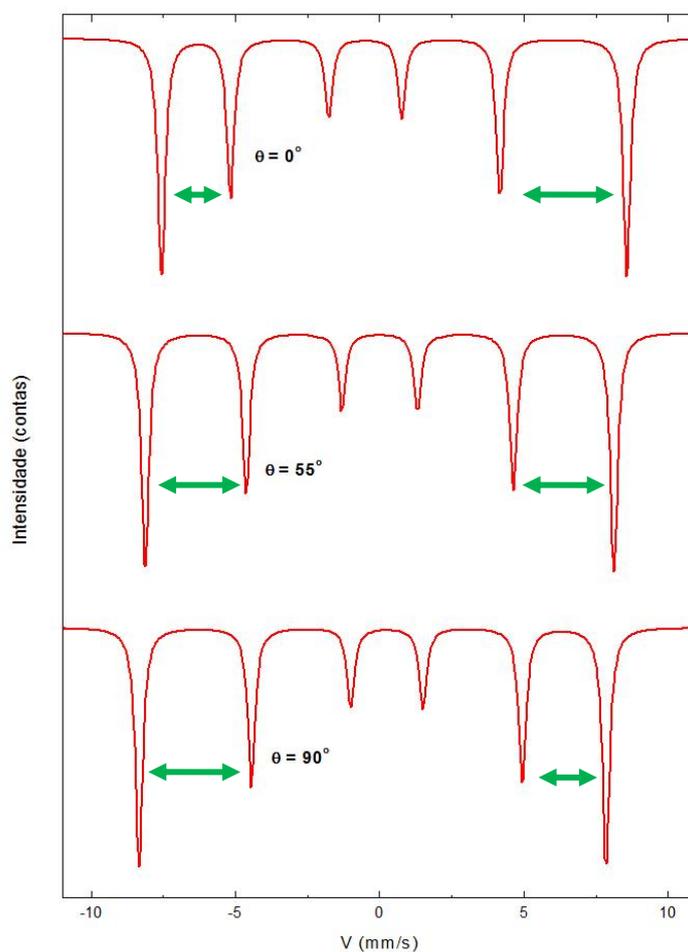


Figura 5.4: Simulação do espectro Mössbauer para três ângulos diferentes, mostrando a influencia do ângulo  $\theta$  na simetria do espectro.

É nítida a influência do ângulo  $\theta$  na simetria do espectro. Agora imaginemos que em todos os sítios o Fe tenha o mesmo valor de  $B_{hf}$  com o campo apontando em direções diferentes para cada sítio. Isto irá gerar uma distribuição de espectros assimétricos. Para todos os ângulos possíveis, a soma de todos os subspectros gerará um espectro simétrico, similar ao espectro com um ângulo de  $55^\circ$ . Sendo assim, este ângulo mágico pode ser associado a uma distribuição angular (vidro spin) de campos magnéticos hiperfinos, situação essa, onde os  $B_{hf}$  estão em todas as direções possíveis, obtendo assim em média, uma contribuição nula para a interação do gradiente de campo elétrico. Porém, isto não quer dizer que não haja interação quadrupolar elétrica, apenas que, vendo o sítio como um todo em média esta contribuição é nula.

Medidas Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  a baixas temperaturas mostram que os espectros até 120 K são similares aquele em temperatura ambiente, indicando que até esta temperatura o composto ainda se encontra no estado paramagnético. Em 114 K o espectro sofre um alargamento magnético, indicando a aparição de um campo magnético hiperfino. Podemos definir então a temperatura de transição magnética como sendo 114K. O ajuste do espectro a esta temperatura foi feito usando uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (superposição de 40 espectros magnéticos) e um dubleto paramagnético. O dubleto representa 7% da área total do espectro, indicando assim que 7% dos átomos de Fe ainda estão em seu estado paramagnético e os 93% de átomos restantes estão sentindo um campo magnético hiperfino. Há uma relaxação dos momentos magnéticos que acontece geralmente perto da transição.

Já em 113 K o sítio paramagnético (dubleto) desaparece e o espectro pode se ajustado com uma única distribuição de campos, quer dizer que nesta temperatura todos os átomos de Fe sentem um campo magnético hiperfino, porém com valores ligeiramente diferentes.

Abaixo de 105 K o espectro pode ser ajustado com duas distribuições de  $B_{hf}$  com campos magnéticos hiperfinos médios de  $\langle B_{hf}(1) \rangle = 39T$  e  $\langle B_{hf}(2) \rangle = 22T$ . Para temperaturas mais baixas, estes campos médios aumentam seguindo uma curva de magnetização (ver Figura 5.5) atingindo a saturação em aproximadamente 70 K. Esta saturação pode estar correlacionada com o pico na medida de suscetibilidade magnética observada no  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  que é relacionada com o congelamento de spin. Até 40K, abaixo da saturação, os espectros ainda são alargados e podendo ser ajustados

unicamente com distribuição de campos magnéticos hiperfinos. Esta distribuição de campos pode ser atribuída a desordem magnética ou congelamento de spin. A substituição de Co por Fe pode levar a uma desordem cristalográfica e conseqüentemente a uma desordem magnética, porem estudos de raios-X e espectroscopia Mössbauer (ver discussão do espectro Mössbauer a temperatura ambiente) em monocristais de  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  não mostraram evidências de desordem cristalográfica. Assim, a distribuição de campos hiperfinos pode ser atribuída a efeitos de frustração magnética levando a um congelamento de spin. Em um sistema com frustração magnética a interação magnética de troca entre os diferentes momentos magnéticos não pode ser completamente satisfeito. Isto leva a que cada sítio sinta um campo magnético diferente dando lugar a um espectro com distribuição de campos hiperfinos. Isto está também, em concordância com os resultados de medidas de calor específico, que mostram evidência de congelamento de spin para este composto [4].

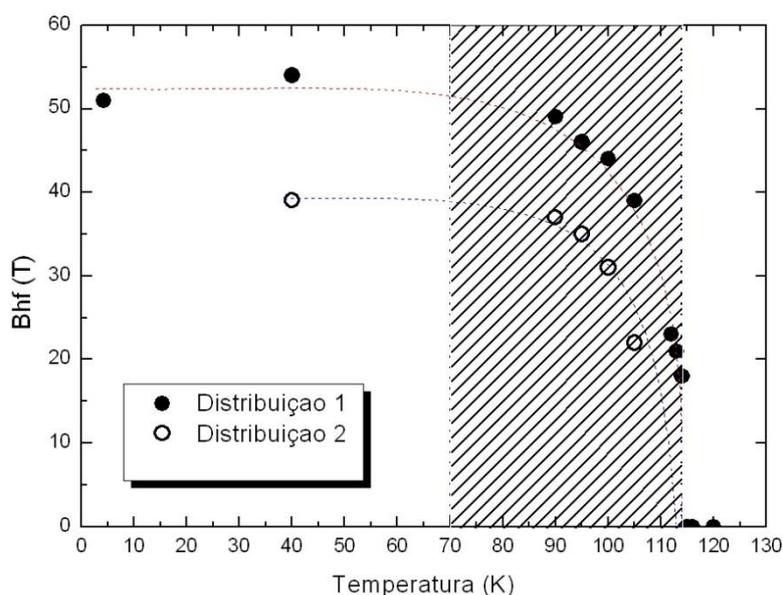


Figura 5.5: Gráfico do campo magnético hiperfino em função da temperatura para o composto  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ . A saturação da curva de magnetização acontece em  $\sim 70\text{K}$ .

Quando a temperatura é abaixada para 4.2 K o composto apresenta um espectro magnético com seis linhas bem definidas (Figura 5.6) e como podemos observar é um espectro *assimétrico*, típico de um sistema com direções de campo magnético hiperfino bem definido. O espectro é ajustado com 4 sextetos magnéticos sendo que dois sextetos correspondem ao sítio 4, um ao sítio 2 e o outro ao sítio 1. Isto significa que nesta temperatura o sitio 4 apresenta dois entornos magnéticos. Diante dos resultados, a primeira pergunta que vem a cabeça é: como é que o sítio 4 se desdobra em dois sítios

magnéticos a baixas temperaturas? Para explicar estes resultados vamos nos concentrar agora na escada 4–2–4 onde parece ter lugar as interações magnéticas mais fortes [4]. Nesta escada ~70% dos íons metálicos são íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e o remanescente 30% íons de  $\text{Co}^{2+}$ . Medidas Mössbauer a temperatura ambiente mostraram que ~25% dos íons de Fe nesta escada entram no sítio 2 e um ~75% no sítio 4. Com este panorama podemos montar o seguinte cenário: assumindo que a distribuição de Fe não é homogênea nesta escada podemos ter regiões (clusters) ricas em Fe (nas quais os sítios 4 e 2 são ocupados por Fe) e regiões diluídas com Co (onde o Co e o Fe podem ocupar tanto os sítios 4 como o sítio 2). Assim, o Fe teria agora 2 entornos magnéticos diferentes na escada 4–2–4, uma região rica em Fe e a outra região diluída com Co.

Nas regiões ricas em Fe, teremos a escada 4–2–4 ocupada por íons de Fe, igual ao que acontece na ludwigita homometálica  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  onde esta escada, independente do resto do sistema, se ordena magneticamente em ~112K. No nosso composto a ordem magnética observada em ~114 K pode estar relacionada com a ordem magnética destas regiões da escada 4–2–4 ricas em Fe. As regiões da escada 4–2–4 diluídas com íons de Co, a competição entre diferentes interações (troca, super-troca, dupla-troca) pode levar a uma frustração magnética nestas regiões e que estariam em concordância tanto com as medidas de magnetização e calor específico [4] como com os resultados Mössbauer abaixo de 114K onde uma distribuição de campos hiperfinos é observada.

Em 4,2K as regiões da escada 4–2–4 ricas em Fe se ordenam com os momentos magnéticos apontando na direção  $V_{zz}$  e nas regiões diluídas com Co os momentos magnéticos dos íons de Fe fazem um ângulo de  $44^\circ$  em relação ao  $V_{zz}$ . Nesta temperatura, a escada 3–1–3 se ordena magneticamente e os momentos magnéticos dos íons de Fe (e dos Co) apontam na direção contrária a  $V_{zz}$ .

Assim, estes estudos indicam que o sistema passa de um estado com frustração magnética para um estado com ordem magnética complexa para temperaturas muito baixas.

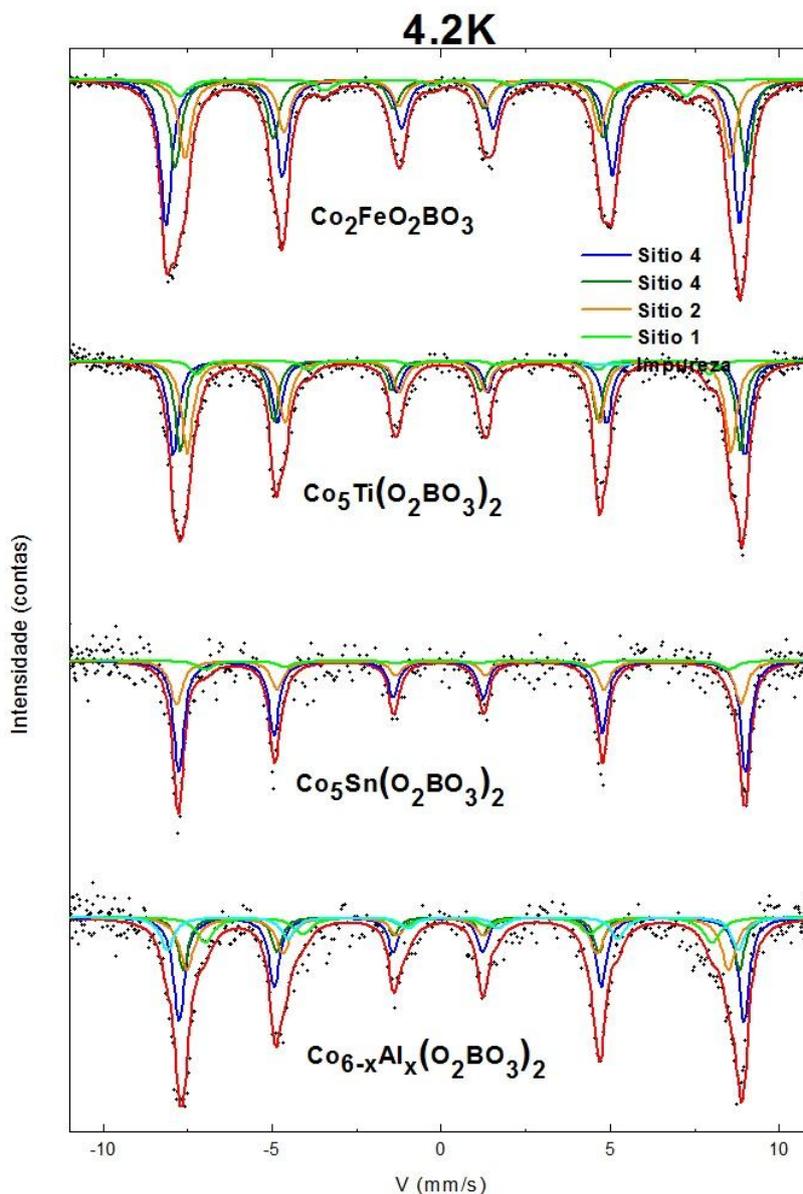


Figura 5.6: Espectros Mössbauer em 4.2 K de todas as ludwigitas ludwigitas estudadas aqui. Note a semelhança entre elas e principalmente na assimetria dos espectros.

Os espectros Mössbauer a 4.2K do  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  e do  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  são muito similares ao do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  (Figura 5.6) e suas análises foram feitas da mesma forma que a análise do espectro a 4.2K do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ . No  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , assim como no caso do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ , o sítio 4 também se desdobra em dois sítios magnéticos a baixas temperaturas. Medidas de raios-X em monocristais mostraram que os íons de Ti entram nos sítios 1 e 4 da estrutura. Assim, os íons de Ti substituem íons de Co nas duas sub-redes formadas pelas escadas 3–1–3 e 4–2–4. Isto afeta drasticamente as propriedades magnéticas deste composto levando o sistema a um estado de vidro-spin a baixas temperaturas [5]. Podemos supor como no caso anterior, que os íons de Ti também não

entram de forma homogênea nas escadas, formando regiões ricas em Co e regiões diluídas com Ti. Especificamente na escada 4–2–4, os resultados de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas, mostram uma maior concentração de íons de Fe (~65%) nas regiões ricas em Co e a fração restante (35%) nas regiões diluídas por Ti, indicando uma possível preferência do íon de Fe por regiões ricas em Co. Em 4.2K as regiões ricas em Co da escada 4–2–4 se ordenam com os momentos magnéticos apontando na direção  $V_{zz}$  e nas regiões diluídas com Ti os momentos magnéticos dos íons de Fe fazem um ângulo de  $25^\circ$  em relação ao  $V_{zz}$ . Nesta temperatura, na escada 3–1–3 os momentos magnéticos dos íons de Fe formam um ângulo de  $55^\circ$  em relação ao  $V_{zz}$ , mostrando que nesta escada o composto apresenta características de um estado de vidro-spin. Isto está em concordância com a literatura, na qual medidas magnéticas macroscópicas mostram que o sistema (quando visto como um todo) exhibe características de um vidro-spin abaixo de 19K [5]. Porém, nossos estudos de espectroscopia Mössbauer indicam que o sistema apresenta uma ordem magnética local, mais precisamente em regiões da escada 4–2–4.

Já no  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  o espectro Mössbauer em 4.2K foi ajustado com apenas 3 sítios magnéticos e em todos, o  $B_{\text{hf}}$  tem a mesma direção e sentido do  $V_{zz}$  ( $\theta = 0^\circ$ ). Assim, podemos afirmar que tanto a escada 3–1–3 quanto na escada 4–2–4 existe uma ordem magnética bem definida. Resultado este, que está em plena concordância com a literatura, a qual diz que o composto tende para um ordenamento magnético do tipo ferromagnético [6].

Medidas Mössbauer para o  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  a baixas temperaturas mostram que até 100K os espectros são similares aqueles em temperatura ambiente, indicando que até esta temperatura o composto ainda se encontra no estado paramagnético. Em 60 K o espectro sofre um alargamento magnético, indicando a aparição de um campo magnético hiperfino. Nesta temperatura o espectro foi ajustado com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (superposição de 40 espectros magnéticos) e um sítio paramagnético (dubleto). A área do dubleto corresponde a ~41% do espectro, indicando que 41% dos átomos de Fe ainda estão no seu estado paramagnético e os outros 59% estão sentindo um campo magnético hiperfino. Este dubleto paramagnético é percebido até a temperatura de ~45K, onde sua área de absorção é um pouco menor, próximo de 33% indicando mais uma vez que ainda existe uma parcela de 33% dos átomos de Fe

que estão em seu estado paramagnético. Temperaturas como 60 K estão acima da transição magnética observada por medidas de magnetização, indicando que o alargamento dos espectros é devido provavelmente a uma interação de curto alcance.

Abaixando a temperatura para 20K, abaixo da transição magnética, o sítio paramagnético (dubleto) desaparece completamente. Abaixo desta temperatura os espectros foram ajustados com 5 sítios magnéticos (Figura 5.6). Aqui novamente o sítio 4 se desdobra em dois sítios magnéticos a baixas temperaturas. O quinto sítio é atribuído a alguma impureza, observada também em temperatura ambiente. Em 4.2K os dois sítios magnéticos pertencentes ao sítio 4 apresentam os momentos magnéticos hiperfinos dos íons de Fe com direções bem definidas, ambos na mesma direção do  $V_{zz}$ . Porém apresentam valores ligeiramente diferentes de  $B_{hf}$ . No sítio 2 os momentos magnéticos também estão na mesma direção do  $V_{zz}$ . Já no sítio 1 estes momentos magnéticos formam um ângulo de  $40^\circ$  com o eixo  $V_{zz}$ . Isto indica que a escada 4–2–4 apresenta uma ordem magnética bastante definida, com momentos magnéticos apontando na direção  $V_{zz}$ . A escada 3–1–3 também apresenta uma ordem magnética porém com momentos magnéticos fazendo um ângulo de  $40^\circ$  com o  $V_{zz}$ . Assim estes estudos indicam que o composto possui uma ordem magnética bem definida em baixas temperaturas.

# Capítulo 6

---

## Conclusões

---

Através deste estudo chegamos às seguintes conclusões:

- 1) Utilizando o método fundente conseguimos sintetizar monocristais das ludwigitas  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ ,  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  e  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Estas três últimas dopadas com 1% de  $^{57}\text{Fe}$ .
- 2) Medidas de raios-X a temperatura ambiente confirmaram a formação destas estruturas e mostraram que a dopagem com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  não alterou as propriedades estruturais dos compostos.
- 3) Medidas de MEV e EDX confirmaram a presença do cobalto e do metal dopante (Fe, Ti, Sn e Al) em seus respectivos compostos.
- 4) As medidas de XPS mostraram que os íons de Co entram como  $\text{Co}^{+2}$ , porém não foi conclusiva em relação a presença dos  $\text{Co}^{+3}$  nos compostos. Também mostraram que o Ti e o Sn entraram na estrutura com estado de oxidação +4. As medidas de XPS só confirmaram o único estado de oxidação do alumínio: +3.
- 5) Medidas de magnetização em função da temperatura e campo aplicado mostraram que a dopagem com 1% de  $^{57}\text{Fe}$  não alterou as propriedades magnéticas dos compostos dopados com este isótopo.
- 6) Medidas de espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente em todos os compostos, mostraram que:
  - O Fe ocupa os sítios 1, 2 e 4 da ludwigita, preferencialmente os sítios 2 e 4 (sítios mais simétricos) e uma pequena parcela (5 a 15%) ocupa o sítio 1.
  - O estado de oxidação dos íons de Fe presente em todos os compostos é 3+.
  - As larguras de linha estreita dos subspectros paramagnéticos (dubletos) indica que não há desordem estrutural nestes compostos.

7) Medidas de espectroscopia Mössbauer do  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  a baixas temperaturas mostraram que:

- Este composto experimenta uma transição magnética a  $T \sim 114\text{K}$ .
- Abaixo de  $113\text{K}$  os espectros Mössbauer ficam alargados, indicando uma estrutura magnética desordenada ou com frustração magnética.
- Em  $70\text{K}$  há uma saturação dos campos magnéticos hiperfinos associado a um congelamento do spin.
- Em  $4.2\text{K}$  o sistema passa de um estado com frustração magnética para um estado com ordem magnética complexa. O ajuste do espectro Mössbauer a  $4.2\text{K}$  é consistente com um modelo no qual a escada 4–2–4 possui regiões, uma rica em Fe e a outra diluída com íons de Co.

8) Medidas de espectroscopia Mössbauer a  $4.2\text{K}$  para o  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  e  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  indicaram que:

- O  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  apesar de exibir características de um estado de vidro spin quando visto como um todo, localmente apresenta uma ordem magnética. Na escada 4-2-4 há uma ordem magnética enquanto que na escada 3-1-3 uma desordem magnética.
- No  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  tanto a escada 4-2-4 quanto a 3-1-3 estão bem ordenadas, mostrando que o sistema é bem comportado. Uma ordem magnética é estabelecida abaixo da transição magnética.

9) Resultados de Difração de raios-X em pó e de medidas magnéticas mostraram que o  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  se assemelha mais com a ludwigita homometálica ( $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) do que com a única ludwigita heterometálica ( $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$ ) reportada na literatura. Isto parece indicar que a concentração de Al na nossa amostra é muito baixa. Medidas de difração de raios-X em monocristais estão em andamento como objetivo de determinar a concentração de Al no nosso composto.

10) Espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas para o  $\text{Co}_{6-x}\text{Al}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  indicaram que:

- Em 60 K o espectro Mössbauer sofre um alargamento indicando uma possível interação magnética de curto alcance.
- Em 45 K todos os íons de Fe sentem um campo magnético hiperfino e abaixo de 20K todo o sistema se ordena magneticamente.

# Apêndice

---

## Interações Hiperfinas

---

São chamadas de Interações Hiperfinas (HI) as interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons que estão ao seu redor. Historicamente, tais interações foram primeiramente observadas em espectroscopia atômica, causando deslocamento (efeito isotópico) e desdobramento (estrutura hiperfina) de níveis atômicos [24]. De maneira análoga podemos igualmente considerar as perturbações causadas pelos elétrons sobre os níveis nucleares. Estas perturbações são as que justamente interessam à espectroscopia Mössbauer. Pode-se dizer então que o núcleo Mössbauer será como sonda para fornecer informações sobre a sua vizinhança imediata de uma rede cristalina que esteja localizado. Tais núcleos são chamados de sonda Mössbauer e neste trabalho usaremos a sonda  $^{57}\text{Fe}$ .

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

As interações relevantes são de três tipos.

- a) Interação monopolar elétrica, que dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer chamado de desvio isomérico.
- b) Interação dipolar magnética, que provoca um deslocamento hiperfino do espectro em certo número de linhas, dependendo do spin nuclear.
- c) Interação quadrupolar elétrica, que também provoca um desdobramento, porém num número menor de linhas espectrais.

### A.1 Desvio isomérico

Os níveis de energia do núcleo são determinados, obviamente, pelos seus mecanismos internos, mas incluem também a energia eletrostática de interação com os elétrons que o envolvem [24]:

$$E_{e-n} = \int V_n(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}) d^3r \quad 3.16$$

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

$$V_n^{ponto}(r) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze}{r}. \quad 3.17$$

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

$$\begin{aligned} V_n^{esfera}(r) &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} \right) \quad (r \leq R) \\ &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (r \leq R) \end{aligned} \quad 3.18$$

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

$$\Delta E = -e \int [V_n^{esfera}(r) - V_n^{ponto}(r)] |\psi(\vec{r})|^2 d^3r \quad 3.19$$

$$= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int_{r < R} \left( \frac{3}{2} - \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) |\psi(\vec{r})|^2 d^3r \quad 3.20$$

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

$$\Delta E = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad 3.21$$

O termo anterior é o responsável pelo "isotope shift" em espectroscopia atômica, ou seja, pequenos deslocamentos das raias espectrais de um dado elemento,

correspondendo a diferentes isótopos cujos raios nucleares diferem ligeiramente entre si. No efeito Mössbauer estamos considerando um único isótopo, mas a radiação gama envolve dois estados nucleares para os quais  $R^2$  tem valores diferentes. Chamando de  $R_g$  e  $R_e$  o raio nuclear no estado fundamental e no estado excitado, respectivamente, temos

$$\Delta E_0 \equiv E_e - E_g = E_{00} + \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) |\psi(0)|^2 \quad 3.22$$

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

$$\delta E = \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) \{ |\psi(0)_a|^2 - |\psi(0)_s|^2 \} \quad 3.23$$

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

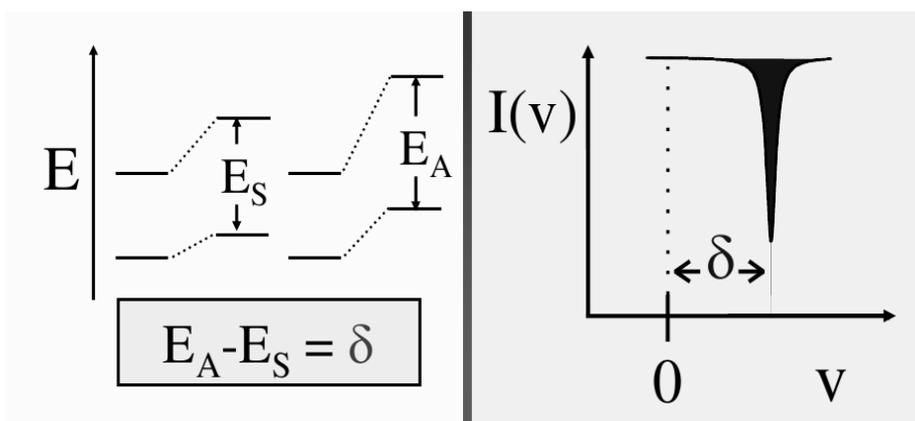


Figura 0.1: Esquema do deslocamento dos níveis de energia e o deslocamento do espectro respectivamente. O  $\delta$  da figura acima é o desvio isomérico.

## A.2 Interação quadrupolar

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

$$E_{e-n} = \int V_e(\vec{r})\rho_n(\vec{r})d^3r \quad 3.24$$

Onde  $V_e$  é o potencial eletrônico e  $\rho_n$  é a densidade de carga nuclear [24].

O gradiente de campo elétrico no núcleo é definido como o tensor

$$V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j \text{ onde } V \text{ é o potencial eletrônico.}$$

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

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 3.25$$

é chamado "parâmetro de assimetria". O parâmetro  $eq$  (unidade:  $V/m^2$ ) pode ter qualquer sinal, e  $0 \leq \eta \leq 1$ .

No caso de simetria axial ( $\eta = 0$ ) os níveis de energia resultantes são dados por

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I-1)] \quad 3.26$$

Onde  $I$  é o spin nuclear e  $I_z$  é a componente  $z$  e  $Q$  é o momento quadrupolar nuclear.

A interação quadrupolar quebra a degenerescência do nível nuclear (veja **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Em vez de um nível de energia único teremos agora uma série de dubletes de Kramer identificados pelo número quântico  $|I_z|$ .

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

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

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

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

$$\Delta E_Q = (e^2qQ/2) \quad 3.27$$

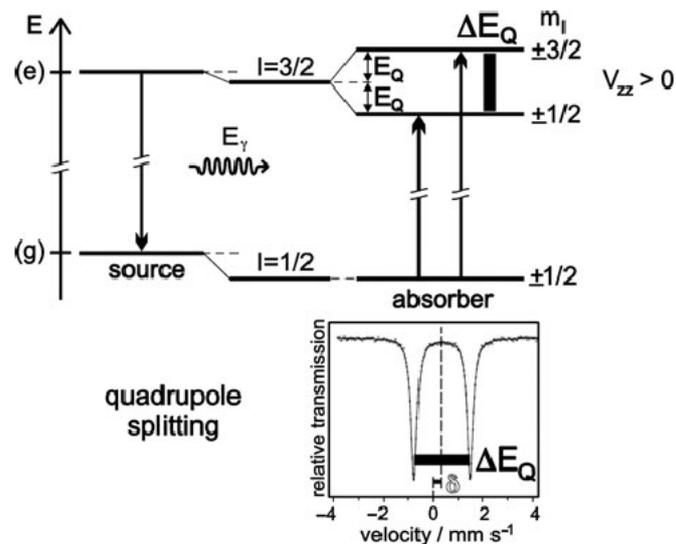


Figura 0.2: Deslocamento hiperfino devido à interação quadrupolar elétrica do nível  $I=3/2$  e o espectro Mössbauer correspondente. O espectro se apresenta deslocado por  $\delta$ . (Desdobramento característico do  $^{57}\text{Fe}$ ).

Experimentalmente há duas possibilidades de ressonância, para as velocidades

$$v_1 = \delta - \frac{c}{E_0} \frac{e^2qQ}{4} \text{ e } v_2 = \delta + \frac{c}{E_0} \frac{e^2qQ}{4} \quad 3.28$$

E o espectro resultante é um dubleto (ver **Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

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

### A.3 Interação hiperfina magnética

A interação magnética aparece quando no sítio do núcleo, cujo momento magnético nuclear  $\vec{\mu}$  é diferente de zero, existe um campo magnético que não flutua durante o tempo de vida média do nível excitado [24]. Quando existem variações muito rápidas o valor médio do campo magnético é igual a zero e o espectro Mössbauer não difere daquele que não é perturbado (espectro paramagnético, 1 ou 2 linhas). Para tempos intermédios se começa a observar uma relaxação no espectro Mössbauer, até que para tempos muito longos se atinge a situação estática e um espectro magnético de 6 linhas (sexteto) é observado. Esta propriedade permite distinguir materiais que se encontram num estado paramagnético daqueles que estão num estado magnético ordenados permitindo observar a temperatura de transição magnética e a variação do campo magnético hiperfino com a temperatura.

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

$$\mathcal{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_n B I_z \quad 3.29$$

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

$$E(M) = -g\mu_n B m_I \quad (m_I = I, I-1, \dots, -I) \quad 3.30$$

Onde  $m_I$  é o número quântico magnético representando a componente  $I_z$ .

O campo magnético quebra totalmente a degenerescência do nível nuclear, produzindo  $(2I + 1)$  subníveis igualmente espaçados.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra os deslocamentos dos níveis nucleares do  $^{57}\text{Fe}$  devido a interação hiperfina magnética.

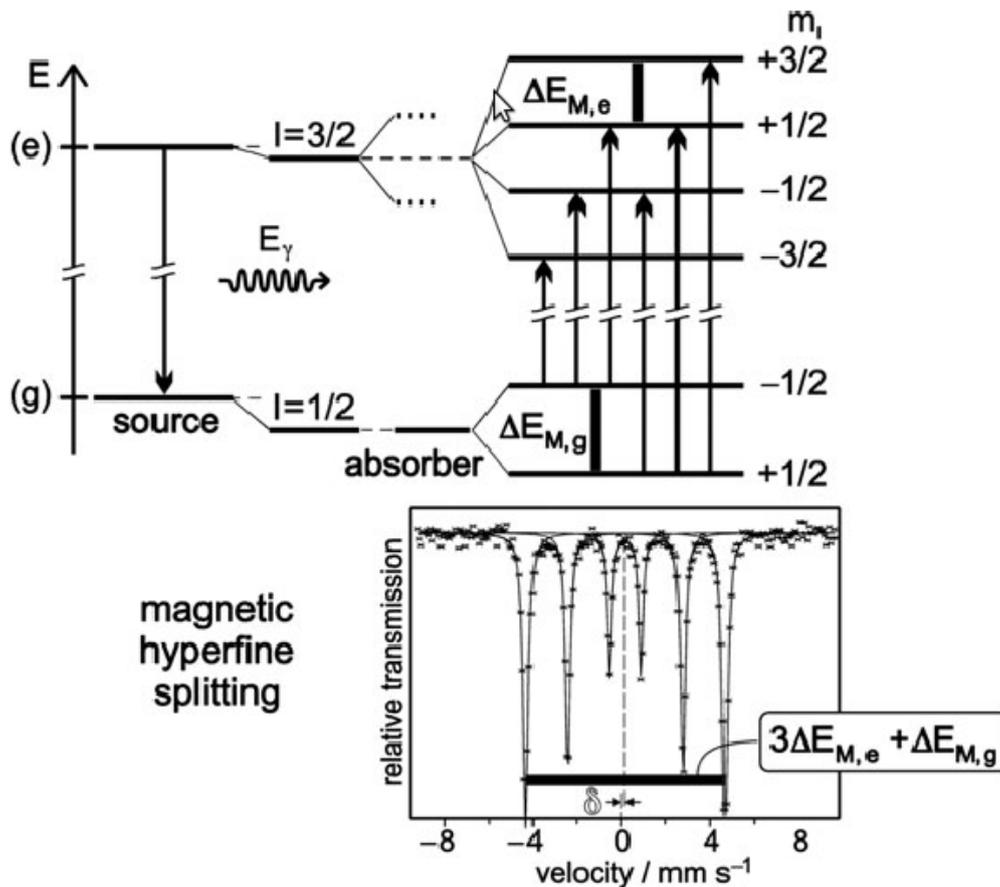


Figura 0.3: Desdobramento dos níveis nucleares no  $^{57}\text{Fe}$  devido a interação hiperfina magnética e seu espectro Mössbauer correspondente. Todas as linhas estão igualmente separadas.

#### A.4 Interações magnéticas e elétricas combinadas

Em materiais magnéticos, é comum ocorrerem simultaneamente um campo magnético hiperfino e um gradiente de campo elétrico [24]. Se o eixo principal de simetria do gradiente de campo elétrico fizer um ângulo  $\theta$  com o eixo do campo magnético, e  $e^2qQ \ll \mu H$ ; neste caso a interação quadrupolar elétrica pode ser tratada como uma perturbação de primeira ordem da interação magnética. Com isso, obtemos os seguintes autovalores

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad 3.31$$

Com isto a separação entre as linhas 1,2 e 5,6 não é a mesma (ver **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Além do mais, com a determinação do ângulo  $\theta$  podemos

ter uma ideia sobre a direção dos momentos magnéticos dos átomos Mössbauer (Fe , Sn, Eu).

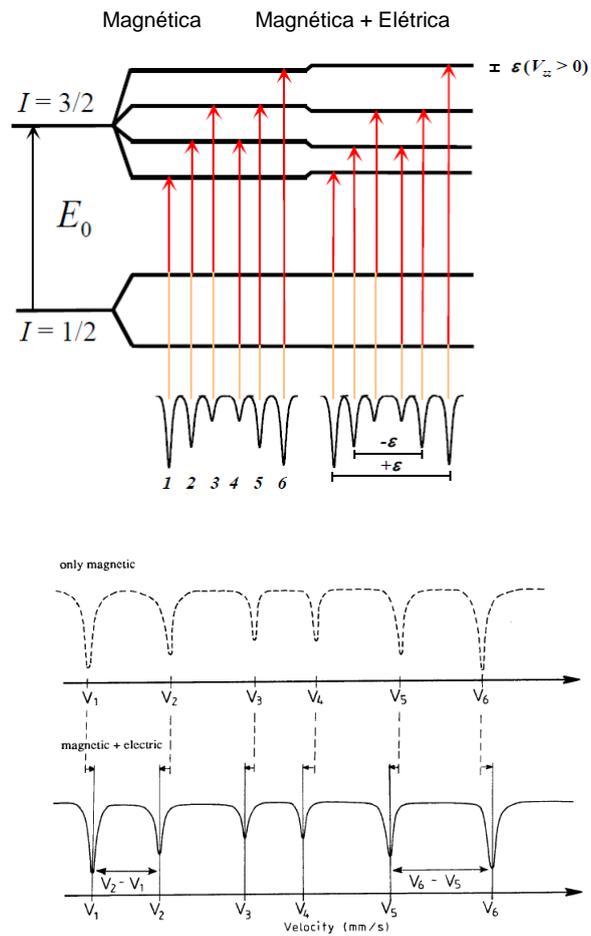


Figura 0.4: Espectros Mössbauer quando a interação magnética é perturbada por uma pequena interação quadrupolar elétrica.

---

## Referências

---

- [1]. Continentino M.A., Fernandes J.C., Guimarães R.B., Boechat B. and Saguia A. (2005) “Frontiers in Magnetic Materials”, Ed.: A.V. Nalika, Publisher: Springer (Berlin, Heidelberg), 385-413, ISBN-103-540-24512-X.
- [2]. M. Mir, R.B. Guimaraes, J. C. Fernandes, M.A. Continentino, A.C. Doriguetto, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E.E. Castellano, R.S. Freitas, and L. Ghivelder, “Structural Transition and Pair Formation in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ”, *Phys. Rev. Lett.* 87, 147201, 2001.
- [3]. D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. Guimarães, J.C. Fernandes, J. Ellena, and L. Ghivelder, “Structure and magnetismo of homometallic ludwigites:  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  versus  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ”, *Phys. Rev. B* 77, 184422, 2008.
- [4]. D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. Guimarães, J.C. Fernandes, E.P. Oliveira, R.E. Santelli, J. Ellena, G.G. Eslava and L. Ghivelder, “Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ ”, *Phys. Rev. B* 79, 134437, 2009.
- [5]. D.C. Freitas, R.B. Guimarães, D.R. Sanchez, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, J. Ellena, A. Kitada, H. Kageyama, A. Matsuo, K. Kindo, G.G. Eslava and L. Ghivelder, “Structural and magnetic properties of the oxyborate  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ”, *Phys. Rev. B* 81, 024432, 2010.
- [6]. C. P. Contreras, D. C. Freitas, D. R. Sanchez, C. B. Pinheiro, G. G. Eslava, L. Ghivelder, and M. A. Continentino, “Nonmagnetic Ions Enhance Magnetic Order in the Ludwigite  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ”, *Phys. Rev. B* 91, 054402, 2015.
- [7]. K. Momma, F. Izumi, “VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis”, National Museum and Science & National Institute for Material Science, Japan, 2012.
- [8]. J. Bartolomé, A. Arauzo, N.V. Kazak, N.B. Ivanova, O.A. Bayukov, S.G. Ovchinnikov, Yu.V. Knyasev, and I.S. Lyubutin, “Uniaxial magnetic

- anisotropy in  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_2\text{BO}_3$  compared to  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ludwigites”, *Phys. Rev. B* 83, 144426, 2011.
- [9]. N.V. Kazak, N.B. Ivanova, O.A. Bayukov, S.G. Ovchinnikov, A.D. Vasiliev, V.V. Rudenko, J. Bartolomé, A. Arauzo, and Yu.V. Knyasev, “The superexchange interactions in mixed Co-Fe ludwigite”, *J. Magn. Magn. Mater.* 323, pp. 521-527, 2011.
- [10]. P. Bordet and E. Suard, “Magnetic structure and charge ordering in  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study”, *Phys. Rev. B* 79, 144408, 2009.
- [11]. R.B. Guimarães, M. Mir, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fontes, D.R.S. Candela, and E. Baggio-Saitovitch, “Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ”, *Phys. Rev. B* 60, 9, pp. 6617-6622, 1999.
- [12]. J. Larrea, D.R. Sanchez, F.J. Litterst, E.M. Baggio-Saitovitch, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, and M. A. Continentino, “Magnetism and charge ordering in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectroscopy”, *Phys. Rev. B* 70, 174452, 2004.
- [13]. R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofte, and N. Thorup, “Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites,  $\text{Mg}_{1.93}\text{M}_{1.07}\text{O}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ”, *Zeitschrift für Kristallographie* 189, pp. 33-41, 1989.
- [14]. J.C. Fernandes, R.B. Guimarães, M.A. Continentino, L. Ghivelder, and R.S. Freitas, “Specific heat of  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ : Evidence for a Wigner glass phase”, *Phys. Rev. B* 61, R850, 2000.
- [15]. N.B. Ivanova, A.D. Vasil’ev, D.A. Velinakov, N.V. Kazak, S.G. Ovchinnikov, G.A. Petrakovskii, and V.V. Rudenko, “Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Oxyborate  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ ”, *Phys. Solid State* 49, 4, pp. 651-653, 2007.
- [16]. W. Moritz, S. ParK, H. Boysen, "Powder Diffraction", Department of Earth and Environmental Sciences, University of Munich.

- [17]. J. A. Hriljac, R. D. Brown, and A. K. Cheetham, "The Synthesis and Crystal Structures of the Related Series of Aluminoborates:  $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$ ,  $\text{Ni}_2\text{AlBO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 84, 289-298, 1990.
- [18]. N. W. Ashcroft, and N. David Mermin, "Solid State Physics", Cornell University, 1976.
- [19]. V. K. Pecharsky, and P. Y. Zavalij, "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials", Iowa State University, 2008.
- [20]. A.Y Takeuchi, "Técnicas de Medidas Magnéticas", Universidade Federal do Espírito Santo, 2010.
- [21]. R.J.C.Vivas, Tese de mestrado, "Preparação de Intermetálicos e Manganitas para Aplicações do Efeito Magnetocalórico", IF-UFF, 2013
- [22]. J.J. Klein, Tese de Mestrado, "O Estudo por Espectroscopia de Fotoelétrons da Camada Passiva em Aços Inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos sob Diferentes Tratamentos Superficiais", UFPR, 2005.
- [23]. [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy)
- [24]. N. N. Greenwood and T. C. Gibb "Mossbauer Spectroscopy". Chapman and Hall Ltd., 1971.
- [25]. L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines", *J. Appl. Cryst.* 32, pp. 36-50, 1999.
- [26]. J. Rodriguez-Carvajal, "User's guide of fullprof", [http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp\\_text.htm](http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp_text.htm).
- [27]. Utzolino, and K. Bluhm, "Synthesis and X-Ray Characterization of Two New Compounds with Ludwigite-Structure:  $\text{Co}_5\text{Mn}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$ ", *Z. Naturforsch* 51b, pp. 305-308, 1996.
- [28]. Thermo Scientific XPS. <http://xpssimplified.com/periodictable.php>
- [29]. J. Kovac, "Characterization of Ti-based Surfaces with X-ray Photoelectron Spectroscopy", Jozef Stefan Institute, Slovenia.

- [30]. D. C. Freitas, Tese de doutorado, "Estudos estruturais e magnéticos de oxiboratos anidros de cobalto dos tipos ludwigita e hulsita." IF-UFF, 2011.
- [31]. Masaoki Oku and K. Hirokawa, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and Related Compounds" *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8, 475-481, 1976.
- [32]. N. Hayashi, S. Muranaka, S. Yamamoto, M. Takano, D. Zhang, L. Sun, and C. Yan, "Microscopic Studies of a  $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Architectural Nanocomposite Mössbauer Spectroscopic and Magnetic Measurements", *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 3283-3286, 2008.