

2000/12

L-333

Tese de Mestrado

*Estudos Mössbauer da ludwigita  $Fe_3O_2BO_3$ :  
Ordenamento de carga e magnetismo*

*Julio Antonio Larrea Jiménez*

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

**Rio de Janeiro, julho de 2000**

*A mis padres, José y Rosa, de quienes aprendi  
que el trabajo constante y dedicado  
nos lleva a realizar todos nuestros sueños anhelados*

## AGRADECIMENTOS

Desejo expressar em primeiro lugar, meu mais profundo agradecimento e reconhecimento à Dra. Elisa Baggio-Saitovitch por ter me sugerido e orientado no desenvolvimento do presente trabalho.

Também extendo meu reconhecimento e agradecimento ao Dr. Dalber Ruben Sánchez C., pelas valiosas discussões, pelo apoio experimental e pelos gratos momentos compartilhados no laboratório.

Expresso meu agradecimento aos Professores da IF-UFF, João C. Fernandes e Mucio Continentino, pelo fornecimento das amostras e pelas valiosas discussões. Da mesma maneira, gostaria de estender meu agradecimento aos Professores visitantes alemães Dr. Jochen Litterst (U. F. Braunschweig) e Dr. Hans Micklitz (Univ. Köln) pelas valiosas discussões durante suas estadias no CBPF.

Meu agradecimento ao pessoal da criogenia, Sr. Henrique Duarte, Ivanildo e Vicente, pela ajuda nas transferências de He líquido; ao engenheiro Eduardo Shigueo, pela assistência na parte computacional. Também extendo meu agradecimento a todos meus colegas do laboratório de Supercondutividade e espectroscopia Mössbauer, Magda Fontes, Suzana Medeiros, Marcos Morales, Marcos Tadeu, Jorge Musa (com seu perfil esportivo), e Jorge Luis (*JL*), pelas discussões engraçadas sobre “*filosofía de las mujeres*”.

Meu agradecimento especial para minha amiga Fábria Rodrigues, pela ajuda constante e desinteressada na redação do presente trabalho.

Meu agradecimento aos professores e colegas da Facultad de Ciencias Físicas-Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Lima-Perú), pela formação acadêmica e aos bons momentos vividos durante meus estudos de faculdade.

Este trabalho foi desenvolvido no CBPF, mediante uma bolsa concedida pelo Governo do Brasil, através do CNPq.

## RESUMO

É conhecido, dos recentes estudos em difração de neutrons e raios-x, que o oxiborato  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_2$  possui uma cadeia de estruturas de octaedros ocupados por  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com quatro sítios cristalográficos não equivalentes. Um complicado antiferromagnetismo foi encontrado em 4K. De estudos Mössbauer anteriores encontrou-se que uma delocalização de elétrons ocorre nos íons de Fe em altas temperaturas.

Neste trabalho, nós reportamos estudos Mössbauer do ordenamento de carga e magnetismo na ludwigita de Fe, entre temperaturas de 3K e 450K. Da dependência da temperatura dos campos hiperfinos magnéticos podemos diferenciar três transições magnéticas: de antiferromagnética, para paramagnética, para ferromagnética fraca, para antiferromagnética e parcialmente paramagnética, e finalmente para paramagnética. A evolução dos deslocamentos isoméricos e interações quadrupolares permitem relacionar as diferentes fases magnéticas com o ordenamento de carga do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  dos octaedros que compartilham uma aresta, desordem tipo vidro de carga, *electron hopping* local entre os pares de íons vizinhos e finalmente uma delocalização tridimensional. A dinâmica de ordenamento de carga derivada será discutida considerando medidas de transporte e de calor específico feitas em amostras similares.

## ABSTRACT

From earlier neutron and x-ray diffraction studies the oxy-borate  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_2$ , known as Fe ludwigite, is found to possess chain structures of oxygen octahedra occupied by  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  with four different crystallographic sites. A complicated antiferromagnetic and/or ferrimagnetic structure was found at 4 K. From an earlier Mossbauer study it was concluded that some electron delocalization occurs among the iron ions at higher temperatures.

In this work, we report, thorough the Mossbauer spectroscopy, studies of the charge ordering and magnetism in Fe ludwigite, between 3 K and 450 K. From the temperature dependence of the magnetic hyperfine fields found for the different iron sites three magnetic transitions from antiferromagnetic, to weakly ferromagnetic, to antiferromagnetic and partially paramagnetic, and finally to paramagnetic can be distinguished. The development of isomer shifts and quadrupole interaction allow to relate the different magnetic phases with charge ordering of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in edge sharing oxygen octahedra, glassy charge disorder, local charge hopping between neighboring ion pairs and finally three-dimensional delocalization. The derived charge dynamics will be discussed in view of previous transport and specific heat data done on similar samples.

## SUMÁRIO

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Sumário.....	vi
Lista de figuras .....	ix
Lista de tabelas .....	xvii
<b>Capítulo 1- Introdução .....</b>	<b>1</b>
Referências .....	5
<b>Capítulo 2- Oxiboratos .....</b>	<b>7</b>
2.1 Warwickitas ( $M^{2+}M^{3+}BO_3O$ ) .....	7
2.2 As ludwigitas ( $M_2^{2+}M^{3+}O_2BO_3$ ) .....	13
Referências .....	24
<b>Capítulo 3- Fundamentos Teóricos .....</b>	<b>27</b>
3.1 Compostos com valência mista .....	27
3.1.1 Mecanismos de transferência de elétrons não localizados.....	28
3.1.2 O efeito Mössbauer do $^{57}Fe$ e o processo de salto eletrônico .....	31
3.2 Magnetismo de baixa dimensionalidade .....	33

3.2.1 Ordenamento antiferromagnético unidimensional (1D) .....	33
Referências .....	38
<b>Capítulo 4– Parte experimental .....</b>	<b>40</b>
4.1 Amostra do composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ (Ludwigite de Fe) .....	40
4.2 Técnicas experimentais utilizadas .....	41
4.2.1 Espectroscopia Mössbauer .....	41
4.2.2 Os criostatos .....	44
4.2.3 Medidas no intervalo de temperaturas [ $4.2\text{K} < T < 310\text{K}$ ] .....	45
4.2.4 Medidas no intervalo de temperaturas [ $320\text{K} \leq T \leq 450\text{K}$ ] .....	46
4.2.5 Determinação da espessura fina de um absorvedor Mössbauer do composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .....	46
Referências .....	53
<b>Capítulo 5- Modelos de ajuste Mössbauer para a ludwigita <math>\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3</math> .....</b>	<b>54</b>
5.1 Introdução .....	54
5.2 Primeiro modelo. Comparação entre os ajustes com singletos emparelhados e os ajustes com doubletos simétricos segundo o critério de Swinnea.....	57
5.3 Segundo modelo de ajuste. Ajuste com singletos .....	63
5.4 Terceiro modelo de ajuste. Ajuste com doubletos simétricos. Primeira tentativa de incluir o $\text{Fe}^{2+}$ (Fe1) (ou $\text{Fe}^{?}$ ) .....	66

5.5 Quarto modelo de ajuste. Ajuste com doubletos simétricos. Segunda tentativa de incluir o $\text{Fe}^{2+}$ (Fe1) .....	79
5.6 Ajuste a baixas temperaturas .....	85
5.6.1 Primeiro modelo .....	85
5.6.2 Segundo modelo .....	94
Referências .....	96
<b>Capítulo 6- Discussão dos resultados do composto <math>\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3</math></b> .....	<b>98</b>
6.1 Medidas por espectroscopia Mössbauer a altas temperaturas no composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .....	98
6.1.1 Delocalização de carga no sistema $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .....	98
6.2 Medidas por espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas no composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Transições de ordenamento de carga e ordenamento magnético .....	113
6.2.1 Ordenamento de carga em função da temperatura para a ludwigita de Fe .....	133
6.2.2 Ordenamento magnético em função da temperatura para a ludwigita de Fe .....	141
Referências .....	151
<b>Conclusões</b> .....	<b>155</b>



## Lista de Figuras

2.1 A estrutura da warwickita projetada no plano (001). Mostra-se os lados $a$ e $b$ da célula unitária, as seções das fitas, os sítios 1, 1', 2 e 2', aonde os metais iônicos localizam-se como os íons de boro (o). (segundo ref. [4,6]) .....	7
2.2 (a) Uma projeção no plano $ab$ da estrutura da warwickitas. Seções das cintas mostram-se pelas linhas pontilhadas. Os metais que localizam-se nos centros dos octaedros são representados por círculos grandes, os oxigênios por pequenos círculos e os boros por triângulos. O principal acoplamento "interfitas" se deve ao acoplamento de supertroca entre os metais nas colunas 1' e 2, e 1 e 2' em diferentes fitas mediados pelo oxigênio no vértice comum a seus diferentes octaedros. Símbolos vazios e cheios referem-se a diferentes coordenadas no eixo $c$ . (b) Seção longitudinal de uma fita que contem os sítios metálicos. Os sítios formam uma rede triangular onde os cátions são aleatoriamente localizados. Existem três diferentes distâncias entre os metais que estão dadas na tabela 1.1 para o $\text{ScMnOBO}_3$ [ref. 6] .....	11
2.3 Estruturas das ludwigitas. Observa-se os quatro diferentes sítios cristalográficos aonde se localizam os íons metálicos. Em nosso caso, o íon metálico é o Fe . Os círculos maiores são os átomos de oxigênio, enquanto que, os menores são os átomos de boro.....	15
2.4 Medidas de susceptibilidade $ac$ da ludwigita homometálica do Fe numa frequência 125 Hz. O campo $ac$ é 20 Oe. (Segundo ref. [12]).....	18
2.5 Medidas de magnetização $dc$ do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , sob as condições de resfriamento com campo e resfriamento com campo zero. A diferença entre as duas curvas é também mostrada .....	19

2.6 Isotermas da Magnetização vs. Campo aplicado, para temperaturas acima e abaixo da transição de ferromagnetismo fraco do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ( $\sim 70\text{K}$ ). Em (b) o campo magnético se estende até 5T. Em (d), mostra-se a susceptibilidade antiferromagnética $\chi_{\text{AF}}$ , dada pela inclinação da curva de magnetização na região linear das isotermas [12] .....	20
2.7 Medidas de calor específico para o composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Observa-se as duas transições magnéticas: antiferromagnética ( $T_N$ ) $\sim 112\text{K}$ , e o ferromagnetismo fraco ( $T_C$ ) $\sim 70\text{K}$ [17] .....	21
2.8 Resistência do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ vs. a inversa da temperatura. Abaixo de 150K a resistência é tão grande que não pode ser medida. No ‘insert’ se mostra a derivada da curva, mostrando as duas energias de ativação, $\Delta_1$ e $\Delta_2$ nas temperaturas e o regimen do crossover próximo a $T_{\text{CO}}$ .....	22
3.1 Representação pictórica do processo de dupla troca do elétron entre os íons de $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Fe}^{2+}$ [7] .....	30
3.2 Processo de ‘electron hopping’, termicamente ativado, para um caso ideal da rede perfeita. Da mesma forma, mostra-se o efeito sobre os espectros Mössbauer que produz a relação entre o tempo de ‘electron hopping’ ( $\tau_h$ ) com o tempo da flutuação da energia de interação hiperfina ( $\tau_{\text{hf}}$ ). Assim mesmo, $\tau_n$ é o tempo de vida media do estado excitado Mössbauer do $^{57}\text{Fe}$ (vida media nuclear em 14.4 keV, $\tau_n = 1.4 \times 10^{-7}\text{ s}$ ) .....	34
3.3 Um sistema antiferromagnético (AF) quase 1D .....	35
4.1 Vista esquemática das principais componentes na preparação da amostra Ludwigite de Fe .....	41
4.2 Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer utilizado na realização deste trabalho .....	42

4.3 Criostato Janis utilizado nas medidas Mössbauer em função da temperatura (até 2.5 K) .....	45
4.4 Primeira amostra. Efeito da espessura dos espectros Mössbauer no composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Observa-se que o sítio de Fe fictício, denotado por $\text{Fe}^{??}$ , desaparece quando a espessura corresponde a 25 % da espessura anterior. ....	47
4.5 Segunda amostra. Efeito da espessura nos espectros Mössbauer do composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Observa-se que o sítio de Fe fictício, denotado por $\text{Fe}^{??}$ , desaparece quando a espessura corresponde a 25 % da espessura anterior, indicando que este efeito é independente da amostra reproduzida .....	48
4.6 Dependência calculada da intensidade normalizada do pico máximo, $\epsilon(0)$ , com o espessura efetiva. As linhas pontilhadas mostram a comparação com a absorção exponencial [7] .....	49
4.7 Dependência da largura de linha experimental reduzida ( $\Gamma/\Gamma_0$ ) com a espessura efetiva .....	50
5.1 Projeção da ludwigita sobre (001). O círculo mais pequeno é o Boro. Os círculos sombreados são os átomos em $z=0$ , e os círculos não sombreados são os átomos em $z=1/2$ . O eixo $a$ é horizontal e o $b$ vertical .....	55
5.2 Espectros Mössbauer da ludwigite do Fe em função da temperatura. O eixo horizontal é a velocidade em mm/seg .....	59
5.3 Parâmetros hiperfinos da vonsonita em função da temperatura .....	61
5.4 Espectros Mössbauer da vonsonita nas temperaturas 300 K (ambiente) e 116 K. segundo os parâmetros propostos pelo trabalho de Swinea et al. [1] .....	61

5.5 Espectros Mössbauer da Ludwigita do Fe em função da temperatura. Ajuste com cinco singletos .....	63
5.6 (a) Área em função da temperatura. (b) Largura de linha em função da temperatura. Ajuste com singletos .....	65
5.7 Espectros Mössbauer experimentais em função da temperatura, $113\text{K} \leq T \leq 320\text{K}$	67
5.8 Espectros Mössbauer ajustados com o terceiro modelo de ajuste. A envolvente vermelha é a curva teórica. Observa-se a posição do $\text{Fe}^{2+}$ na posição Fe1 (cor preto) marcado com flechas .....	68
5.9 Espectros Mössbauer em função de temperatura para o terceiro modelo de ajuste. Observa-se a posição do $\text{Fe}^{2+}(1)$ indicado com flechas .....	71
5.10 Espectros Mössbauer anterior e após do aquecimento para temperaturas (a) 450 K e (b) 570 K. Observa-se a irreversibilidade do sistema para o segundo processo de aquecimento	72
5.11 Parâmetros Mössbauer em função da temperatura obtidos no terceiro modelo de ajuste. (a) Deslocamento isomérico. (b) Desdobramento quadrupolar. (c) Área relativa percentual. A linha pontilhada mostra o limite de confiabilidade das medidas .....	76
5.12 Área de absorção em função da temperatura para cada íon de Fe de valência determinada obtidos segundo o terceiro modelo .....	79
5.13 Espectros Mössbauer da ludwigita de Fe em função da temperatura ajustados com o quarto modelo. Observa-se a posição do $\text{Fe}^{2+}(1)$ indicado pelas setas .....	80
5.14 (a) Deslocamento isomérico em função da temperatura, (b) Desdobramento quadrupolar em função da temperatura .....	83

5.15 Dependência com a temperatura das áreas. (a) Áreas relativas dos diferentes sítios do Fe e, (b) área dos íons de Fe de uma valência determinada .....	84
5.16 Dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer da ludwigita do Fe entomo do $T_N \sim 112$ K .....	86
5.17 a .....	87
5.17 b .....	88
5.17c Espectros Mössbauer experimentais da ludwigita do Fe em função da temperatura para $T < T_N$ .....	89
5.18. Parâmetros hiperfinos em função da temperatura para $T < T_N$ . (a) Deslocamento isomérico respeito ao Fe- $\alpha$ . (b) Desdobramento quadrupolar. Observa-se uma segunda temperatura de ordem em $T'_{WF} \sim 73$ K .....	91
5.19 (a) Campo magnético hiperfino em função da temperatura obtida na primeira tentativa de ajuste dos espectros Mössbauer para $T < T_N$ . (b) Dependência do ângulo $\theta$ com a temperatura . $T'_N$ é a temperatura de antiferromagnetismo reentrante encontrada nas medidas de magnetização [2].....	92
6.1 a .....	98
6.1 b .....	99
6.1c Espectros Mössbauer em função da temperatura para o composto $Fe_3O_2BO_3$ , na fase paramagnética $T > T_N$ .....	100
6.2 Deslocamento isomérico em função da temperatura na faixa de altas temperaturas, $T > 112$ K. CO ~ Ordenamento de carga (charge ordering) .....	106
6.3 Desdobramento quadrupolar em função da temperatura, na faixa paramagnética, $T > 112$ K .....	106

6.4 Área relativa do espectro Mössbauer em função da temperatura, na fase paramagnética, considerando a correção por efeito de espessura discutido na seção 4.2.5 .....	107
6.5 Estrutura da ludwigita de Fe, mostrando o plano <i>a-b</i> , perpendicular ao eixo <i>c</i> . Os quatro sítios cristalograficamente diferentes são ocupados por íons de Fe [8]....	109
6.6 Espectros Mössbauer em função da temperatura para o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Os espectros nesta faixa de temperaturas, $113 < T < 110\text{K}$ , apresentam relaxação magnética .....	113
6.7a Continua .....	115
6.7b Continua .....	116
6.7c Continua .....	117
6.7d Continua .....	118
6.7e Continua .....	119
6.7f Continua .....	120
6.7g Continua .....	121
6.7h Continua .....	122
6.7i Espectros Mössbauer em função da temperatura para o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , na faixa de temperatura $T < 112\text{K}$ .....	

6.8 Deslocamento isomérico em função da temperatura. (a) Sem correção de efeito Doppler de segunda ordem (b) com correção de efeito Doppler de segunda ordem no limite clássico de altas temperaturas, $T \geq 116\text{K}$ . (o IS está relativo ao Fe- $\alpha$ ). No eixo vertical se sinaliza a variação dos valores do IS/Fe- $\alpha$ , para distintos íons de Fe, onde S é o spin do íon .....	134
6.9 Desdobramento quadrupolar em função da temperatura no composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Nomenclatura adotada: $T_{\text{CO}} \sim$ Temp. de ordenamento de carga, $T_{\text{N}} \sim$ Temp. de Néel, $T_{\text{WF}} \sim$ Temp. de “weak ferromagnetism” e $T'_{\text{N}} \sim$ Temp. do “reentrant antiferromagnetic” [27] .....	138
6.10 Representação esquemática do processo de ordenamento de carga (CO) em função da temperatura, para a ludwigita de Fe, através da estrutura tridimensional das triades 3-2-3 .....	140
6.11 Área relativa percentuais dos sítios do Fe em função da temperatura para a ludwigita do Fe, na faixa $T < T_{\text{N}}$ . A nomenclatura PM corresponde à fase paramagnética, enquanto que, OM corresponde à fase com algum ordem magnético .....	141
6.12 Campo magnético hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) em função da temperatura para os diferentes sítios de Fe na ludwigita do Fe. As iniciais indicam as diferentes fases magnéticas que o sistema atravessa, quer dizer: PM~paramagnético, AF~antiferromagnético, WF ~ ‘weak ferromagnetic’ e RAF ~ ‘reentrant antiferromagnetic’ .....	143
6.13 Dependência com a temperatura do ângulo $\theta$ , formado pela direção do $B_{\text{hf}}$ e o eixo principal do EFG ( $V_{\text{ZZ}}$ se o eixo está na direção z) .....	143

- 6.14 Campo magnético hiperfino [ $B_{\text{hf}}(T)/B_{\text{hf}}(4\text{K})$ ] normalizado vs. temperatura reduzida ( $T/T_N$ ) para os íons de Fe nas triades. O desdobramento do campo hiperfino para os íons de Fe nas triades se mostra no ‘insert’ e a seta indica a temperatura na qual o sistema re-ingressa ao estado AF [41] ..... 147
- 6.15 Campo magnético hiperfino normalizado [ $B_{\text{hf}}(T)/B_{\text{hf}}(4\text{K})$ ] vs. temperatura reduzida ( $T/T_N$ ) para todos os íons de Fe nos sítios 1 e 4. O ‘insert’ é a curva de campo magnético hiperfino normalizado total, onde cada íon de Fe está contribuindo com um peso dado por suas intensidades relativas no espectro Mössbauer [41]..... 148
- 6.16 Representação esquemática do processo de ordenamento magnético (OM) em função da temperatura, através da estrutura 3D da ludwigita de Fe ..... 151



## Lista de Tabelas

2.1 Parâmetros estruturais da warwickita $\text{ScMnOBO}_3$ (ver fig. 1 e 2 para o significado das distâncias). Estas distâncias guardam as mesmas relações para outras warwickitas, dentro de uma diferença de 3% [6] .....	12
2.2 Distâncias entre os íons de Fe do composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em Å de acordo com as ref. [11,12]. Ver fig.3 para a especificação dos sítios. $d_{AA}(c)$ indica a distância entre os íons da mesma espécie ao longo do eixo c na célula unitária ortorrômbica	16
4.1 Parâmetros hiperfinos da ludwigita em função da espessura e temperatura .....	52
5.1 Parâmetros Mössbauer da ludwigita do Fe em função da temperatura[1] .....	59
5.2 Parâmetros hiperfinos da Ludwigita nas temperaturas 300 K e 116 K obtidos com base no modelo de Swinea e considerando doubletos simétricos .....	62
5.3 Parâmetros hiperfinos da Ludwigita em função da temperatura para o modelo de ajuste com singletos .....	64
5.4 Parâmetros hiperfinos da Ludwigita em função da temperatura para o terceiro modelo de ajuste .....	69
5.5 Parâmetros hiperfinos da ludwigita de Fe com o terceiro modelo de ajuste, para dois processos de aquecimento .....	73
5.6 Parâmetros hiperfinos da ludwigita de Fe com o terceiro modelo de ajuste, para temperaturas entre 320K e 570K .....	74
5.7 Valores dos parâmetros hiperfinos da ludwigita em função da temperatura obtidos pelo o quarto modelo de ajuste .....	81

6.1 Parâmetros hiperfinos do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em função da temperatura, com $T > 112 \text{ K}$ . O valor entre parênteses corresponde ao erro do ajuste .....	102
6.2 Parâmetros hiperfinos do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em função da temperatura, para $4\text{K} \leq T \leq 105\text{K}$ , obtidos com a solução do hamiltoniano completo do programa Normos [20]. O número entre parêntese corresponde ao erro do ajuste. O valor de $\delta_{\text{IS}}$ está dado em relação ao Fe- $\alpha$ .....	127

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Um novo interesse na pesquisa dos óxidos metálicos com comportamento metal-isolante foi gerado depois da descoberta de propriedades, tais como: a supercondutividade de alta temperatura crítica e a magnetoresistência gigante [1]. Nestes materiais, essas propriedades aparecem em sistemas convenientemente dopados. Dentro da família dos óxidos metálicos encontram-se os *oxiboratos*, que são compostos formados pela mistura de óxido de boro com elementos de transição, considerando uma estequiometria definida. As propriedades interessantes dos oxiboratos deram início desde 1950 a uma pesquisa (sendo o primeiro Takéuchi et al [2]), em diversas famílias de oxiboratos que apresentam combinações de correlações fortes e efeitos de baixa dimensionalidade.

Um dos problemas intrigantes referente aos oxiboratos do ponto de vista físico é compreender como a baixa dimensionalidade que possuem estes sistemas afeta seu comportamento elétrico e magnético. Neste sentido, é necessário que qualquer discussão a respeito dos oxiboratos parta do conhecimento da sua estrutura cristalina. É notório [3,4,6,7,10] que os oxiboratos são compostos que se cristalizam em estruturas de baixa simetria, porém desordenados. Os oxiboratos podem ser classificados com base na sua estrutura cristalina e na sua fórmula química (ou estequiometria) em dois grandes grupos: o grupo das *ludwigitas* e o grupo das *warwickitas* [2,3,4,5,6,7,10,11,12]. As *warwickitas* são sintetizadas na fórmula  $M^{+3}M'^{+2}BO_3O$ , onde  $M'$  representa os elementos alcalino-terrosos, e  $M$  os elementos de transição. Por sua vez, as *ludwigitas* são sintetizadas na fórmula química  $M_2^{2+}M'^{3+}O_2BO_3$ , onde  $M$  e  $M'$  são elementos de transição. Todos os oxiboratos têm uma estrutura similar, além de contar com elementos  $M$  e  $M'$  (onde  $M$  e  $M'$  podem ser iguais ou diferentes) em estados de valência trivalente ou divalente. A importância de se

compreender como os cations dos elementos de transição se distribuem na rede cristalina tem sido discutida em diversos trabalhos [2,4,5,10,11].

Conseqüentemente, a baixa dimensionalidade e o desordem estrutural são características destes sistemas, que influem em suas propriedades magnéticas e de transporte. Além disso, os oxiboratos podem ser produzidos utilizando um grande número de elementos de transição, o que permite a realização de pesquisas sistemáticas de modificação de suas propriedades. A preparação destes compostos na forma sintética é simples e reproduzível, pois está fundamentada em critérios de reações de estado sólido do tipo convencional.

Muitas famílias de oxiboratos apresentam fenômenos físicos excitantes de tipo elétrico e/ou magnético, numa ampla faixa de temperaturas. Os mecanismos propostos para explicar estes fenômenos são ainda tema de estudos e controvérsias [11,12,13,14,15]. Os fenômenos de tipo elétrico são aqueles vinculados ao ordenamento de carga (transferência de carga, flutuações de valência, deslocalização de carga, valência intermediária). Os fenômenos de tipo magnético tem a ver com ordenamento magnético (cadeias antiferromagnéticas de Heisenberg de troca aleatória -REHAC, ferromagnetismo fraco, vidros de spin).

Estes fascinantes fenômenos levaram o grupo do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (IF-UFF) a iniciar desde 1992, no Brasil, estudos em sistemas que apresentam baixa dimensionalidade, fenômenos de transferência de carga e correlações fortes. Os primeiros sistemas pesquisados por este grupo foram sobre uma das famílias das warwickitas, iniciando com o sistema  $MgTiOBO_3$  [3]. Este trabalho foi ampliado à família das ludwigitas  $M_2FeO_2BO_3$  (com  $M = Ni, Cu, Fe$ ), desde o ano de 1996, iniciando com os compostos  $Ni_2FeO_2BO_3$  [15] e  $Cu_2FeO_2BO_3$  [16]. Pode-se dizer que este grupo adquiriu uma ampla experiência na preparação e caracterização de amostras de oxiboratos, a qual se reflete nas varias publicações feitas em diversas revistas científicas [3,6,12,15,16,17].

A linha de pesquisa desenvolvida pelo grupo do IF-UFF sobre os oxiboratos envolvem trabalhos com diversos grupos de pesquisas de outras instituições, entre elas, nosso Grupo de Espectroscopia e Matéria Condensada do Centro Brasileiro de Pesquisas

Físicas (DME-CBPF) dirigido pela Dra. Elisa Baggio-Saitovitch. Foi dentro deste contexto, que a participação do DME-CBPF na última série das ludwigitas  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , através de medidas de resistividade e magnetização, produziram resultados interessantes que foram publicados na ref. [12]. No entanto, medidas locais em torno do Fe são necessários a fim de entender os mecanismos associados ao ordenamento de carga e dos momentos magnéticos do ferro no sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .

A espectroscopia Mössbauer, através da caracterização de sítios de Fe não equivalentes, permite observar mudanças tanto nos entornos químicos do Fe como nas fases magnéticas. No presente trabalho estudamos através da espectroscopia Mössbauer as propriedades de ordenamento de carga e do ordenamento magnético na *ludwigita homometálica do Fe* ( $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ), numa faixa de temperatura entre 4K e 450 K. A amostra foi preparada pelo grupo do IF-UFF (maiores detalhes no cap. 3 e ref. [12]).

Com a dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino para os diferentes sítios do Fe, pode-se distinguir três transições magnéticas: antiferromagnética para ferromagnética fraca, para antiferromagnética e parcialmente paramagnética e finalmente paramagnética. Um papel essencial é desempenhado pelo acoplamento dos spins intrafita (spins na mesma cadeia) de baixa dimensionalidade. O acompanhamento do comportamento dos deslocamentos isoméricos e interações quadrupolares permitirá relacionar as diferentes fases magnéticas com o ordenamento de carga.

Antes de iniciar qualquer discussão referente aos fenômenos que envolvem à ludwigita homometálica de Fe, é necessário apresentar um panorama geral acerca das estruturas dos *oxiboratos* e a distribuição dos cations dos elementos de transição na rede. Isto é precisamente o que se discute no **capítulo 2**.

O **capítulo 3** apresenta o *fundamento teórico*, geral e didático, para compreender os fenômenos físicos envolvidos na interpretação dos resultados Mössbauer. Por um lado, a transferência de carga associado ao fenômeno de *salto eletrônico* (em inglês *electron hopping*); e por outro lado, as diferentes transições de fases magnéticas, associadas às interações de troca entre os spins atômicos dispostos numa cadeia unidimensional.

O **capítulo 4** refere-se à *parte experimental* deste trabalho, focado principalmente na explicação do método de preparação da amostra e da montagem da instrumentação de um equipamento Mössbauer utilizada nas medidas, tanto a alta como a baixa temperatura. Além disso, este capítulo mostra o efeito da espessura da amostra sobre os espectros Mössbauer da ludwigita do Fe, para temperaturas acima de 112K.

No **capítulo 5** apresentamos os resultados dos diferentes modelos de ajuste Mössbauer para o composto ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , e também, os diferentes critérios que foram adotados para descartar ou aceitar o modelo de ajuste proposto. Nosso principal interesse neste capítulo está baseado em apresentar a sistemática de trabalho da presente tese que foi evoluindo à medida que cada modelo de ajuste era descartado. Isto levou a reconsiderar as medidas dos espectros Mössbauer experimentais, além de observar o efeito da espessura grossa sobre os espectros medidos.

O **capítulo 6** apresenta a *discussão dos resultados* do modelo de ajuste que foi aceito para interpretar os diferentes fenômenos físicos envolvidos na transferência de carga e na ordem magnética do composto ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . A discussão destes resultados foi sustentada pelos resultados obtidos, no mesmo composto, por outras técnicas de caracterização [12,17].

Finalmente, nas *Conclusões* reporta-se os fatos mais relevantes que nosso trabalho chegou depois de uma cuidadosa análise dos resultados Mössbauer na ludwigita de Fe. Este capítulo ressalta nossa contribuição para o entendimento dos mecanismos microscópicos responsáveis pelos fenômenos de ordenamento de carga e do ordenamento magnético na ludwigita de Fe, uma vez que nenhum estudo local foi reportado neste composto.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Ruvalds, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 905 (1996).
- [2] Y. Takéuchi, T. Watanabé and T. Ito. *Acta Cryst.* **3**, 98 (1950)
- [3] J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino, H. A. Borges, J. V. Valarelli, A Lacerda. *Phys. Rev. B* **50**, 16754 (1994).
- [4] R. Norrestam. *Z. Kristallogr.* **189**, 1 (1989)
- [5] J. J. Capponi, J. Chenavas, and J.C. Joubert, *J. Solid State Chem.* **7**, 49 (1973); J. J. Capponi, Thèse Docteur és-Sciences Physiques, L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1973.
- [6] R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, C. S. Moura, J. B. M. da Cunha and C. A. dos Santos. *Phys. Rev. B* **56** 292 (1997).
- [7] J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. Greneche, R. J. Cernik, J. F. Clarke and D. A. Perkins. *Nature (London)* **396**, 655 (1998)
- [8] P. Moore and T. Araki, *Am. Mineral* **59**, 985 (1974).
- [9] S. Mori, C. H. Chen & S.-W. Cheong. *Nature* **392**, 473 (1998).
- [10] R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofle and N. Thorup. *Z. Kristallogr.* **189**, 33 (1989).
- [11] J. S. Swinnea and H. Steinfink, *Am. Mineral.* **68**, 827 (1983).
- [12] R. B. Guimarães, M. Mir, J. C. Fernandes, and M. A. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. Fontes, D. R. S. Candela, and E. Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. B* **60**, 6617 (1999).
- [13] Zhe Li, J. G. Stevens, Yuchang Zhang and Yiwei Zeng. *Hyp. Inter.* **83**, 489 (1994).
- [14] I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva, V. Mitrov, B. Kunev. *J. Alloys and Comp.* **289**, 55 (1999).

- [15] J. C Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino, H. A. Borges, A. Suplice, J. L. Tholence, J. L. Siqueira, L. I. Zawislak, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos. *Phys. Rev. B* **58**, 287 (1998).
- [16] M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, H. A. Borges, A. Suplice, J. L. Tholence, J. L. Siqueira, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos. *Eur. Phys. J. B* **9**, 613 (1999).
- [17] J. C Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino, L. Ghivelder and R. S. Freitas. *Phys. Rev. B* **61**, R850 (2000).



## CAPITULO 2

### OXIBORATOS

Conforme a sua composição química, os oxiboratos são compostos formados pela mistura de óxido de boro com metais de transição, considerando uma estequiometria definida. Um dos intrigantes problemas referente aos oxiboratos do ponto de vista físico é compreender como a baixa dimensionalidade que estes sistemas possuem pode afetar as propriedades elétricas e magnéticas [1]. Neste sentido, é necessário que qualquer discussão a respeito dos oxiboratos parta do conhecimento da sua estrutura cristalina.

Os oxiboratos podem ser classificados atendendo a sua estrutura cristalina e a sua fórmula química (ou estequiometria) em dois grandes grupos: o grupo das *ludwigitas* e o grupo das *warwickitas* [2,3,4,5,6,7,10,11,12]. Neste capítulo apresentamos um panorama geral das estruturas cristalinas dos oxiboratos e da distribuição dos cations dos metais de transição nas estruturas. Além disso, uma discussão particular está referida às propriedades elétricas e magnéticas reportadas em diversos trabalhos para o composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [11,12,17].

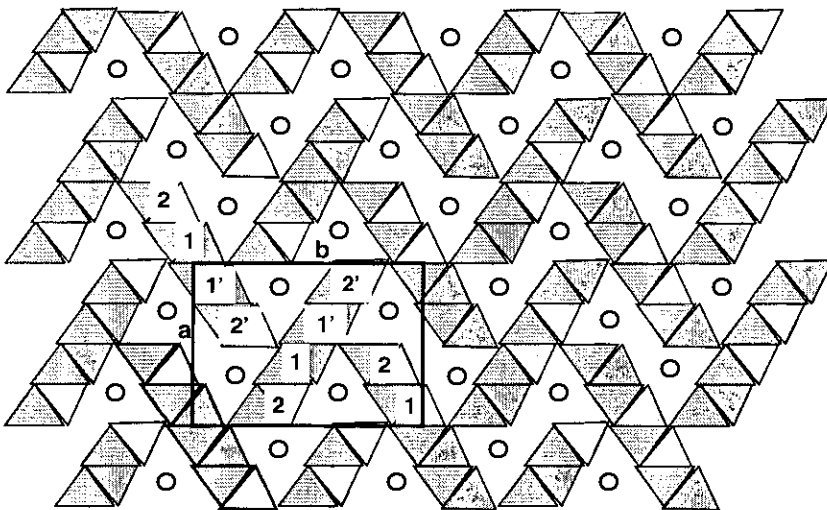
#### 2.1 *Warwickitas* ( $M^{2+}M^{3+}\text{BO}_3\text{O}$ )

O primeiro grupo de oxiborato, as *warwickitas* é formado por minerais que podem ser encontrados na natureza ou na forma sintética. No entanto, Takéuchi e colaboradores [2] reportaram que as *warwickitas* naturais estão sempre acompanhadas de uma maior parte de fases espúrias do tipo magnetita e/ou espinel. Para as *warwickitas* sintéticas um problema similar foi reportado por J. C. Fernandes e colaboradores [3] no composto  $\text{MgTiOBO}_3$ , onde observaram a formação de uma fase diamagnética  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ , a qual aparece como resultado da reação. Em geral, as *warwickitas* sintetizam-se na fórmula

$M^{2+}M'^{3+}O(BO_3)$ , onde  $M$  representa um alcalino-terroso ou de transição  $3d$ , e  $M'^{3+}$  representa um metal de transição [2,3,4,5,6,7]. No caso particular, se  $M=M'$ , a warwickita é dita homometálica e os metais são obrigatoriamente  $3d$  [4,5]. Como o íon de boro é trivalente (cátion  $3+$ ) e os metais alcalino-terrosos divalentes (cátion  $2+$ ), o metal de transição assume, na fórmula química anterior, a configuração de  $M^{3+}$  (trivalente). No composto  $MgScOBO_3$  [4], o íon  $Sc$  está na configuração eletrônica  $3d^0$ , portanto não magnética. Por outro lado, no sistema  $MgTiOBO_3$ , o íon  $Ti$  está na configuração magnética  $3d^1$ , com um único spin não emparelhado, que é responsável pelo comportamento magnético [3]. Como veremos adiante, os íons metálicos na warwickita localizam-se ao longo de fitas, que asseguram a baixa dimensionalidade das interações. Os estudos realizados nas warwickitas [2,3,4,5,6,7] concordam em sinalizar que estes sistemas apresentam efeitos combinados de estruturas de baixa dimensionalidade com correlações fortes. É interessante observar, por exemplo, no sistema  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}OBO_3$ , onde parte do  $Ti$  é substituído pelo  $Mg$ , que a neutralidade da carga força o  $Ti$  a ser tetravalente ( $Ti^{+4}$ ), quer dizer na configuração não magnética, mudando radicalmente as propriedades óticas do sistema [3].

A estrutura cristalina da warwickitas é ortorrômbica com os lados  $a$  e  $b$  da célula unitária medindo aproximadamente  $10\text{Å}$  e o lado  $c$  cerca de  $3\text{Å}$ . Posto que  $c$  é muito menor do que  $a$  e  $b$ , eles foram descritos por Moore e Araki [8] como membros do grupo de estrutura 3A, com grupo de simetria espacial  $V_h^{16} - Pnam$  [8]. Com respeito ao caso anterior, uma exceção tem sido observada no sistema  $Mg_{0.76}Mn_{1.24}OBO_3$  e na warwickita pura de  $Mn$ ,  $Mn_2OBO_3$  [4]. Com efeito, Norrestam e colaboradores [4] observaram que os sistemas  $Mg_{0.76}Mn_{1.24}OBO_3$  e  $Mn_2OBO_3$  cristalizam-se em estruturas monoclinicas ( $P2_1/a$ ), de menor simetria em comparação com os grupos de simetria ortorrômbicas ( $Pnam$ ) das warwickitas típicas, como no caso do sistema  $MgScOBO_3$ . Os efeitos estruturais devido a substituição do  $Mn^{3+}$ , como metal de transição, são obviamente responsáveis pela diminuição da grupo espacial de simetria. Aliás, a distorção da rede observada é atribuída à presença do  $Mn^{3+}$ , o qual é um reflexo dos efeitos estruturais de interação elétron-rede Jahn-Teller para os íons de metal de transição na configuração  $d^4$  [4,7,9].

A estrutura das warwickitas projetadas sobre o plano (001) é mostrada na Fig.2.1 [4]. Podemos observar nesta figura paralelogramos que representam seções ortogonais de subestruturas, similar às fitas, as quais estendem-se indefinidamente ao longo do eixo  $c$ . Estas fitas estão formadas por octaedros de oxigênio empacotados na forma hexagonal e compartilhando lados de tal forma que três de seus vértices encontram-se em uma das grandes paredes das fitas. As paredes das fitas são formadas por uma seqüência de átomos metálicos nas posições M(2)-M(1)-M(1')-M(2'). Nas warwickitas, os átomos metálicos estão coordenados octaedricamente com átomos de oxigênio. Estes octaedros dão lugar a quatro colunas, ao longo das fitas, e seus centros definem dois tipos de sítios cristalograficamente equivalentes: aqueles nas bordas (sítios 2) e aqueles nos centros das fitas (sítios 1). Estes sítios formam uma seção de rede triangular e estão ocupados aleatoriamente por metais alcalinos-terrosos e metais de transição. Na realidade, existem sistemas como a warwickita  $MgScOBO_3$  [4], onde os sítios 1 contém 76 % de metais de transição e 24% de metais alcalino-terrosos. Os sítios 2 contém as ocupações invertidas. Os íons de boro estão ligados a três íons de oxigênio de diferentes fitas assegurando, desta forma, a rigidez do cristal. Uma importante e atrativa propriedade das warwickitas é a flexibilidade destas estruturas de aceitar diferentes componentes permitindo obtê-las em um grande intervalo de composições químicas [5].



**Figura 2.1** A estrutura da warwickita projetada no plano (001). Mostra-se os lados  $a$  e  $b$  da célula unitária, as seções das fitas, os sítios 1, 1', 2 e 2', onde os metais iônicos localizam-se, assim como os íons de boro ( O ) (segundo ref. [4,6])

Os materiais magnéticos unidimensionais não existem na natureza e portanto são uma idealização. Eventualmente a temperaturas suficientemente baixas, as interações fracas entre estruturas de baixa dimensionalidade, produzem um aumento da dimensionalidade acompanhada pela aparição de ordenamento magnético de longo alcance. Estudo sobre as propriedades magnética do sistema  $\text{MgTiOBO}_3$  mostra que esta warwickita representa uma realização física de *cadeias antiferromagnéticas de Heisenberg de troca aleatória (REHAC)*, onde os íons de Ti na configuração  $3d^1$  apresentam os spins  $S = \frac{1}{2}$  [3]. Medidas de calor específico confirmam o resultado anterior, pois elas mostram que para temperaturas muito baixas,  $T = 0,2$  K, este material comporta-se como um REHAC sem nenhuma transição de fase [18]. Neste caso a contribuição ao calor específico pelas excitações magnéticas a baixas energias associadas com uma única fase de REHAC, poderia ser diretamente observada. Estas excitações produzem uma dependência do calor específico com a temperatura característica  $C_p \propto T^{1-\alpha}$ , onde  $\alpha$  é a mesma exponente que descreve a divergência da susceptibilidade a baixas temperaturas,  $\chi \propto T^{-\alpha}$  [3,18,19].

Recentes estudos realizados em outra família de warwickitas  $\text{MgVOBO}_3$  ( $V^{3+}$ ,  $3d^2$ ,  $S=1$ ) revelaram a existência de uma transição vidro de spin em aproximadamente  $T_{sg} = 6$  K [19]. O comportamento da susceptibilidade para  $T > T_{sg}$  é o esperado para spin-1 REHAC, quer dizer,  $\chi \propto T^{-\alpha}$ . A transição é interpretada como uma consequência das interações interfitas levando a um ordenamento vidro de spin tridimensional. Estas interações *interfitas (fitas diferentes)* devem-se à interação de supertroca entre os cations localizados dentro dos octaedros de oxigênio que compartilham um de seus vértices (2, 1' e 2' na fig. 2.2). Neste caso, uma distância típica entre os cátions é  $D_2 \sim 3,36$  Å (ver fig. 2.2(a) e tabela 2.1 [6]), de forma tal que os metais em *diferentes fitas* estão muito afastados para que a superposição direta *d-d* seja significativa. No entanto, este não é o caso para os cátions *dentro das fitas*. Embora os oxigênios dos lados compartilhados dos octaedros regulem as interações de supertroca entre os metais da mesma fita, as curtas distâncias catión-catión ( $d_2 = 2,9$  Å) fazem com que a interação direta *d-d* seja a predominante na interação *intrafita (metais nas mesma fitas)* (Fig. 2.2(b)).

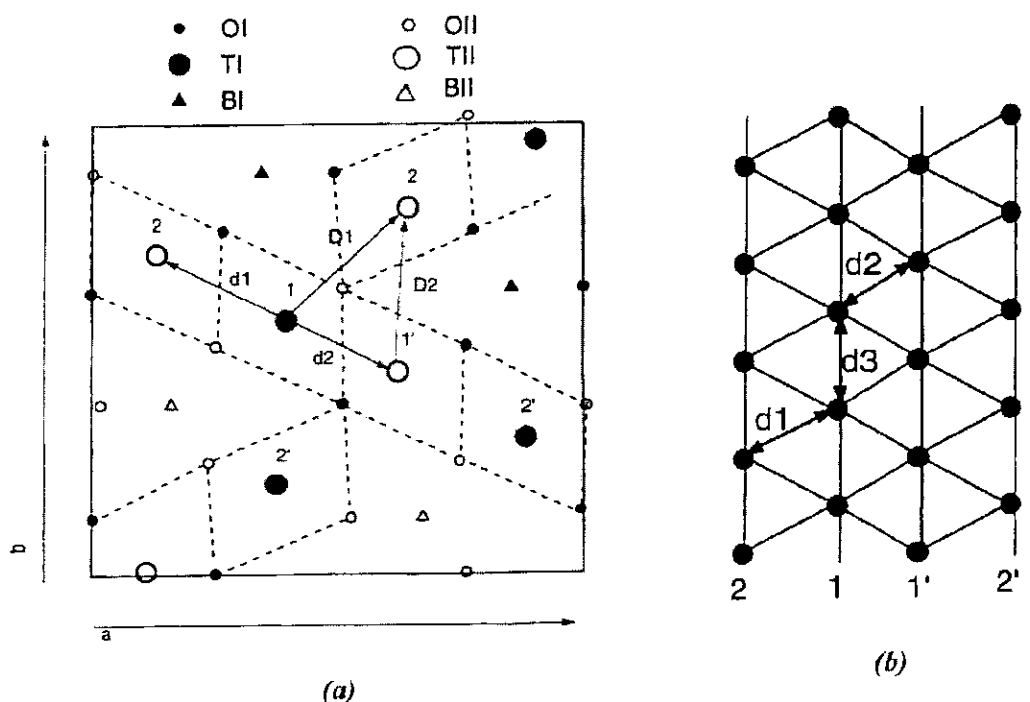


Figura 2.2 (a) Uma projeção no plano  $ab$  da estrutura da warwickitas. Seções das cintas mostram-se pelas linhas pontilhadas. Os metais que localizam-se nos centros dos octaedros são representados por círculos grandes, os oxigênios por pequenos círculos e os boros por triângulos. O principal acoplamento “interfitas” se deve ao acoplamento de supertroca entre os metais nas colunas 1' e 2, e 1 e 2' em diferentes fitas mediados pelo oxigênio no vértice comum a seus diferentes octaedros. Símbolos vazios e cheios referem-se a diferentes coordenadas no eixo  $c$ . (b) Seção longitudinal de uma fita que contém os sítios metálicos. Os sítios formam uma rede triangular onde os cátions são aleatoriamente localizados. Existem três diferentes distâncias entre os metais que estão dadas na tabela 1.1 para o  $\text{ScMnOBO}_3$  [ref. 6].

Guimarães e colaboradores [6] estudaram as propriedades magnéticas de quatro warwickitas,  $\text{MgCrOBO}_3$ ,  $\text{MgFeOBO}_3$ ,  $\text{ScNiOBO}_3$ , e  $\text{ScMnOBO}_3$ . Nos dois primeiros, o Mg é divalente e o Cr e Fe são trivalentes com  $S=3/2$  e  $S=5/2$ , respectivamente. Nos dois últimos o Sc é trivalente e conseqüentemente temos que  $\text{Ni}^{2+}$  com  $S=1$  e  $\text{Mn}^{2+}$  com  $S=5/2$ . Transições vidro de spin são observadas nestes sistemas para  $T < 11$  K. Assim mesmo, os acoplamentos magnéticos intra e inter-fitas são observados. Uma característica interessante, para os compostos  $\text{MgFeOBO}_3$  e o  $\text{MgCrOBO}_3$ , é observada em um incremento da susceptibilidade  $ac$ , mesmo depois da transição  $T_{\text{sg}}$ . Isto indica que nem todos os graus de liberdade ficam bloqueados em  $T_{\text{sg}}$ . Isto não é surpreendente considerando-se o alto grau de *frustração* intrínseco da estrutura triangular das fitas nas warwickitas (ver fig.2.1 e 2.2 (a)).

**Tabela 2.1 Parâmetros estruturais da warwickita  $\text{ScMnOBO}_3$  (ver fig. 1 e 2 para o significado das distâncias). Estas distâncias guardam as mesmas relações para outras warwickitas, dentro de uma diferença de 3% [6].**

	$d_1$ (Å)	$D_2$ (Å)	$d_3$ (Å)	$D_1$ (Å)	$D_2$ (Å)
$\text{ScMnOBO}_3$	3,304	2,892	3,298	3,657	3,359

Atfield e colaboradores reportaram resultados interessantes na warwickita pura  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  [7], fazendo comparações com as propriedades elétricas e magnéticas encontradas na magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de estrutura espinel [20,21,22]. Os resultados mostram que materiais de valência intermediária com estruturas complexas, tal como a warwickita, fornecem por si mesmos as mesmas propriedades de óxidos de alta simetria como a magnetita espinel. Ambos,  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sofrem uma transição magnética na qual o ordenamento ferromagnético acontece dentro das cadeias dos octoedros ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ ), e uma transição estrutural associada com a diminuição na condutividade elétrica. As diferenças nas temperaturas de transição entre os dois materiais provém da diferença entre suas estruturas assim como também da substituição do íon paramagnético  $\text{Fe}^{3+}$  pelo íon diamagnético  $\text{B}^{3+}$ . No  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , as interações de supertroca fortes entre os spins nos octaedros ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ ) e tetraedro  $\text{Fe}^{3+}$  conduzem a uma alta temperatura de ordem magnética ( $T_C = 858$  K) e a um alinhamento ferromagnético dos momentos dos octaedros  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Isto leva a uma transferência fácil de elétrons do  $\text{Fe}^{2+}$  ao  $\text{Fe}^{3+}$ , permitindo que o estado condutor persista a temperaturas relativamente baixas até que aconteça o ordenamento de carga na transição de Verwey,  $T_V = 120$  K. Interações de supertroca fracas, frustradas no  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ , conduzem a temperaturas de ordenamento magnético mais baixas ( $T_C = 155$  K), de forma tal que o *electron hopping* é mais difícil de ocorrer na região paramagnética e o ordenamento de carga acontece em temperaturas ( $T_{CO}$ ) relativamente altas  $T_{CO} = 317$  K. Aqui um estado condutor, na fase ordenada magneticamente não existe para o  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  quando  $T_C < T_{CO}$ .

Resumindo, as warwickitas são materiais que têm subestruturas de baixa dimensionalidade na forma de fitas as quais determinam suas propriedades magnéticas. Existem dois tipos de acoplamento magnético nas warwickitas, denominados *intra-* e

*interfitas*. Acoplamentos antiferromagnético devido à superposição direta  $d-d$ , e de supertroca, junto com a localização aleatória dos cations nas fitas, produzem o comportamento REHAC observado a temperaturas suficientemente altas. O cruzamento a um comportamento tridimensional, o qual está associado com transições vidro de spin, deve-se a interações de supertroca entre cations de diferentes fitas. As propriedades físicas das warwickitas são dominadas por efeitos de baixa dimensionalidade, frustração, e desordem.

## 2.2 As Ludwigitas ( $M_2^{2+}M'^{3+}O_2BO_3$ )

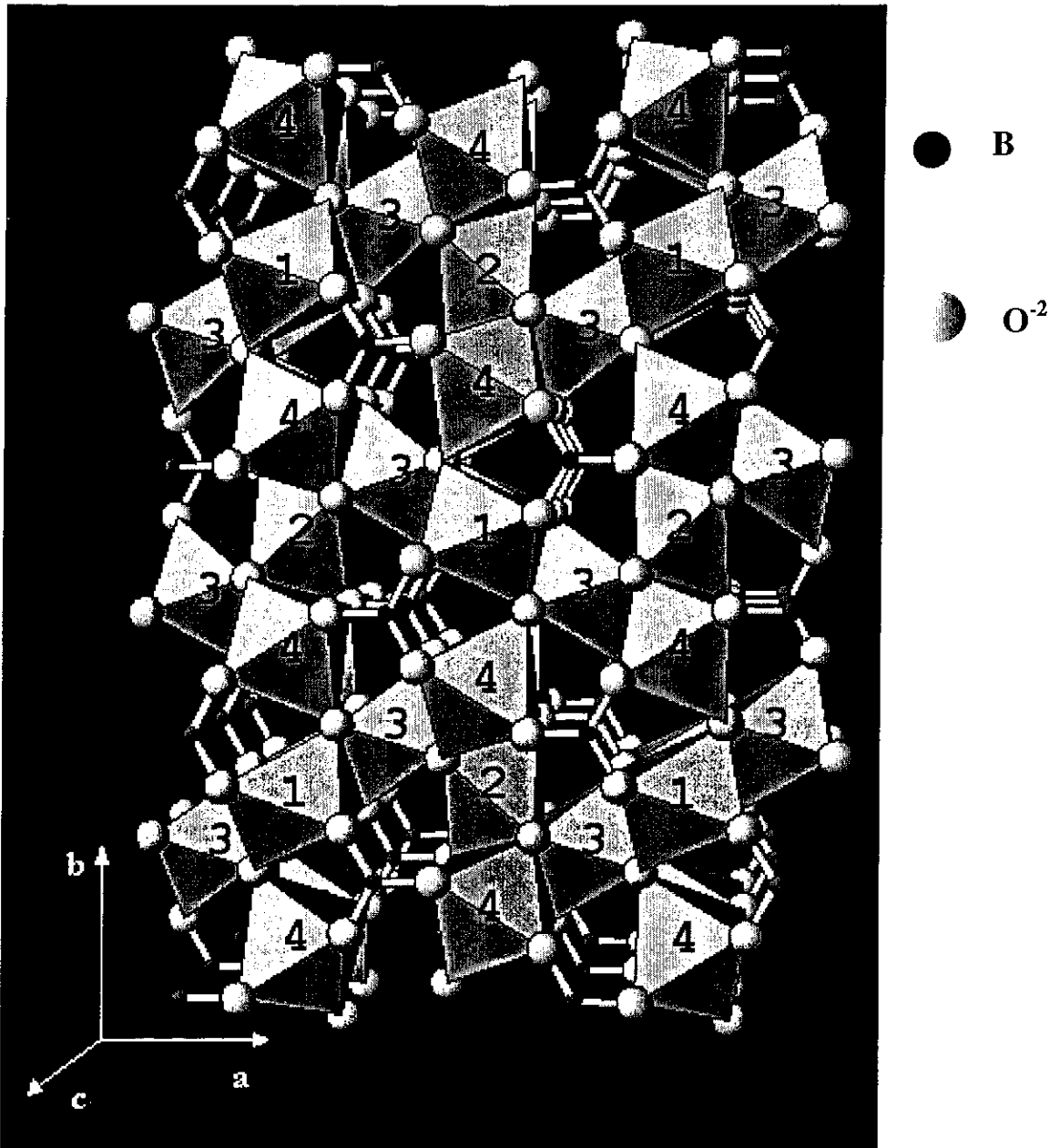
As ludwigitas são oxiboratos que formam parte das famílias das pinakolitas [10]. Estes materiais possuem a formula química  $M_2^{2+}M'^{3+}O_2BO_3$ , aonde  $M^{2+}$  pode ser um teal alcalino-terroso ou metal de transição  $3d$  e  $M'^{3+}$  é sempre um metal de transição  $3d$  como nas warwickitas. Quando  $M \neq M'$  as ludwigitas recebem o nome de ludwigita heterometálica, e quando  $M = M'$  de *ludwigita homometálica* ou pinakolite [10]. Em particular, quando  $M = Fe$ , quer dizer  $Fe_3O_2BO_3$ , a ludwigita recebe o nome de *ludwigita homometálica de Fe ou vonsonita* [11]. A estrutura da ludwigita homometalica  $M_3O_2BO_3$  tem a capacidade de hospedar diferentes íons metálicos. Os íons metálicos podem ser, por exemplo,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  e/ou  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  and  $Sb^{5+}$ . A capacidade de hospedar diferentes metais de transição, com cargas diferentes, faz com que estes materiais sejam muito interessantes do ponto de vista das aplicações em catálises [10]. Além disso, estes sistemas apresentam efeitos combinados de estruturas de baixa dimensionalidade assim como correlações fortes [12].

As estruturas das ludwigitas inicialmente foram estudada por Takeuchi e colaboradores [1] e aprofundadas com estudos de raios-X feitos por Norestam e colaboradores. [10]. A estrutura cristalina da ludwigita é ortorrômbica com grupo espacial  $Pbam$ . No entanto, as ludwigitas de Cu apresentam estruturas monoclinicas distorcidas com grupo espacial  $P2_1/c$  devido a um forte efeito Jahn-Teller, tal como acontece nas ludwigitas e warwickitas de Mn [4,10,23]. M. A. Continentino e colaboradores citam diversas referências sobre estudos de estrutura cristalina por raios-X em diferentes sistemas de ludwigitas [16].

A estrutura consiste basicamente de uma montagem de subunidades na forma de paredes em *zig-zag*, com quatro sítios octaédricos não equivalentes que são ocupados preferencialmente por íons metálicos divalentes ou trivalentes,  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ , respectivamente (fig. 2.3). As ludwigitas apresentam desordem posicional atômica já que os metais  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  podem ocupar qualquer dos quatro sítios metálicos. A figura 2.3 mostra a célula unitária da ludwigita com o eixo  $c$  perpendicular ao plano da folha. Os quatro sítios não equivalentes distribuem-se entre as diferentes fitas e cada coluna de octaedro se estende ao longo do eixo  $c$ . Dentro destas fitas dispostas em *zig-zag*, se distinguem duas paredes, uma maior e uma menor [10]. A maior está formada pelas posições 4-3-1-3-4 e a menor pelas posições 3-2-3 (conhecidas também com “*triades*” [12]), de forma tal que estas subunidades em *zig-zag* se estendem ao longo de eixo  $c$ . Os metais na parede maior formam uma rede triangular e na parede menor uma rede retangular.

Os íons de boro encontram-se localizados nos centros de uma coordenação triangular de oxigênios, onde cada vértice corresponde a um vértice de um octaedro diferente. Os grupos de borato trigonal  $BO_3^{3-}$  são grupos de íons fortemente ligados nos oxiboratos, de forma tal, que eles são responsáveis pela ligação das fitas ou paredes. A distribuição dos cations dos metais de transição da ludwigita tem sido estudada nas ref. [10,15]. Na ludwigita  $Mg_{1.93}Mn_{1.07}O_2BO_3$ , as posições metálicas 1, 2, 3 e 4 (ver fig 2.3) têm um conteúdo de ion trivalente  $Mn^{3+}$  de 14 %, 34,6%, 72,6% e 9,8%, respectivamente [10]. Aproximadamente as mesmas ocupações são encontradas para o ion trivalente do  $Fe^{3+}$  na ludwigita  $Ni_2FeO_2BO_3$  [15]. Algo parecido aconteceu com as ocupações dos íons trivalentes nas diferentes famílias das warwickitas. As ocupações dos sítios nas ludwigitas e warwickitas heterometálicas variam pouco com a composição química, enquanto que, nas homometálicas mudam completamente criando diversos tipos de ordenamento de carga.





*Figura 2.3 Estruturas das ludwigitas. Observa-se os quatro diferentes sítios cristalográficos aonde se localizam os íons metálicos. Em nosso caso, o íon metálico é o Fe. Os círculos maiores são os átomos de oxigênio, enquanto que, os menores são os átomos de boro.*

A tabela 1.2 mostra as distâncias entre os íons de Fe em suas diferentes posições na estrutura da ludwigita [11,12]. É importante observar a ordem de grandeza destas distâncias para compreender o comportamento magnético e de transporte destas ludwigitas homometálicas.

**Tabela 2.2 Distâncias entre os íons de Fe do composto  $Fe_3O_2BO_3$  em Å de acordo com as ref. [11,12]. Ver fig.3 para a especificação dos sítios.  $d_{AA}(c)$  indica a distância entre os íons da mesma espécie ao longo do eixo c na célula unitária ortorrômbica.**

$D_{31}$	$d_{32}$	$d_{34}$	$d_{41}$	$d_{AA}(c)$
3,101	2,787	3,192	3,374	3,073

Estudos sobre as propriedades magnéticas das ludwigitas utilizando a espectroscopia Mössbauer, medidas de susceptibilidade magnética ac, magnetização e calor específico tem sido feitas nos sistemas  $Ni_2FeO_2BO_3$  [15],  $Cu_2FeO_2BO_3$  [16] e recentemente também foram relatadas medidas de difração de neutrons no  $Fe_2FeO_2BO_3$  [12, 24].

Os resultados das medidas magnéticas do  $Ni_2FeO_2BO_3$  indicam que os subsistemas de Fe e Ni se comportam como dois subsistemas de spin *desacoplados* acima de 15 K. Dentro de cada subsistema o acoplamento é essencialmente antiferromagnético posto que não existe magnetização macroscópica. O ordenamento tridimensional (3D) acontece nos subsistemas de Fe e Ni a 106 K e 46 K, respectivamente. Além disso, o subsistema de Ni neste composto apresenta um característico comportamento de REHAC acima de sua temperatura de ordenamento 3D,  $T_N^{Ni} \sim 46$  K, tal como tem sido visto nas warwickitas [6]. Para o subsistema de Fe, o ordenamento 3D em  $T_N^{Fe} \sim 106$  K é do tipo vidro de spin como é o caso de muitos sistemas magnéticos diluídos aleatoriamente com acoplamento antiferromagnético. Isto também é observado na ludwigita  $Mg_2FeO_2BO_3$ , onde somente o Fe tem momento magnético [25].

M. A. Continentino e colaboradores.[16] reportam resultados diferentes nas medidas magnéticas no sistema  $Cu_2FeO_2BO_3$  daquelas obtidas no sistema  $Ni_2FeO_2BO_3$ . A ludwigita de Cu apresenta uma distorção monoclinica, resultado da interação Jahn-Teller no íon de  $Cu^{2+}$ , produzindo uma forte anisotropia magnética. As medidas magnéticas indicam que os

subsistemas  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) e o  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) se comportam como dois sistemas magnéticos de spin desacoplados acima de 20 K, na ausência de campo magnético externo. Esta temperatura, para a qual o sistema se encontra como dois subsistemas desacoplados, é reduzida aplicando um campo magnético externo. No interior de cada subsistema de Cu e Fe, o acoplamento é essencialmente antiferromagnético devido à interação de supertroca. Isto é consistente com o fato de que não existe magnetização macroscópica.

O ordenamento 3D dos subsistemas de Fe e Cu acontece em 63 K e 38 K, respectivamente. A proximidade destas temperaturas de ordenamento impede fazer uma análise trivial da dependência da susceptibilidade com a temperatura do tipo lei de potência,  $\chi_{ac} = T^\alpha$ , como aquele realizado para o caso de ordenamento REHAC visto nas warwickitas e na ludwigita de Ni [4,6,15]. Isto deveria ser esperado posto que existem sítios ao longo das fitas com ocupação de Fe muito altas  $\sim 73\%$ . Isto dá lugar à formação de linhas do Fe que agem como isolantes das cadeias de Cu ao longo das fitas, produzindo desta forma um comportamento pseudo-unidimensional antes que um aumento da dimensionalidade a 3D (crossover 3D). Para o caso do subsistema de Fe diluído, o ordenamento em  $\sim 63$  K é do tipo vidro de spin como em muitos sistemas magnéticos aleatoriamente diluídos com acoplamento antiferro (caso do sistema  $\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ ).

Swinea e colaboradores [11] fizeram investigações prévias da ludwigita homometálica ou *vonsonita*,  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , referindo-se a suas propriedades estruturais e magnéticas a altas temperaturas, quer dizer, acima da temperatura de ordem magnética a longo alcance  $T_N \sim 96\text{K}$  ( $T_N$  é conhecida como a temperatura de Néel). Recentemente, Guimarães e colaboradores, [12] aprofundaram estudos com medidas magnéticas na faixa de baixas temperaturas  $T < T_N$ , encontrando uma temperatura de ordem  $T_N \sim 112$  K. Medidas de calor específico confirmam esta temperatura de transição de ordem magnética [17].

A fig.2.4 mostra as medidas de susceptibilidade magnética *ac*,  $\chi_{ac}$ , para a ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [12]. As medidas foram feitas sobre amostras em pó utilizando um equipamento comercial de Lake-Store, desde 4.2 K até 300 K num campo magnético *ac* de 20 Oe, com uma frequência de 125 Hz. Nesta figura pode se observar um aumento abrupto de  $\chi_{ac}$  na

temperatura crítica  $T_C^{\text{Fe}} \sim 70$  K. Isto não tem sido reportado nas ludwigitas heterometálicas do Ni e Cu, onde um comportamento de  $\chi_{ac} \propto T^\alpha$  foi observado [12,16]. O aumento abrupto da sinal  $\chi_{ac}$  em  $T_C^{\text{Fe}}$ , com a redução da temperatura, é uma característica bem notória nos *ferromagnetos fracos* [26]. O máximo de  $\chi_{ac}$  perto de  $T_C^{\text{Fe}}$  tem uma fraca dependência com a frequência, indicando que isto corresponde mais a uma transição de fase magnética do que a um congelamento dos momentos magnéticos.

Continuando com a ref. [12], medidas de magnetização *dc* foram feitas com amostras em pó de ludwigitas do Fe, utilizando um magnetômetro SQUID (*superconducting quantum interference device*). A fig. 2.5 mostra a curva de magnetização para um campo aplicado de 1000 Oe, sob condições de resfriamento com campo magnético aplicado (*field cooling*) e resfriamento em campo zero (*zero field cooling*).

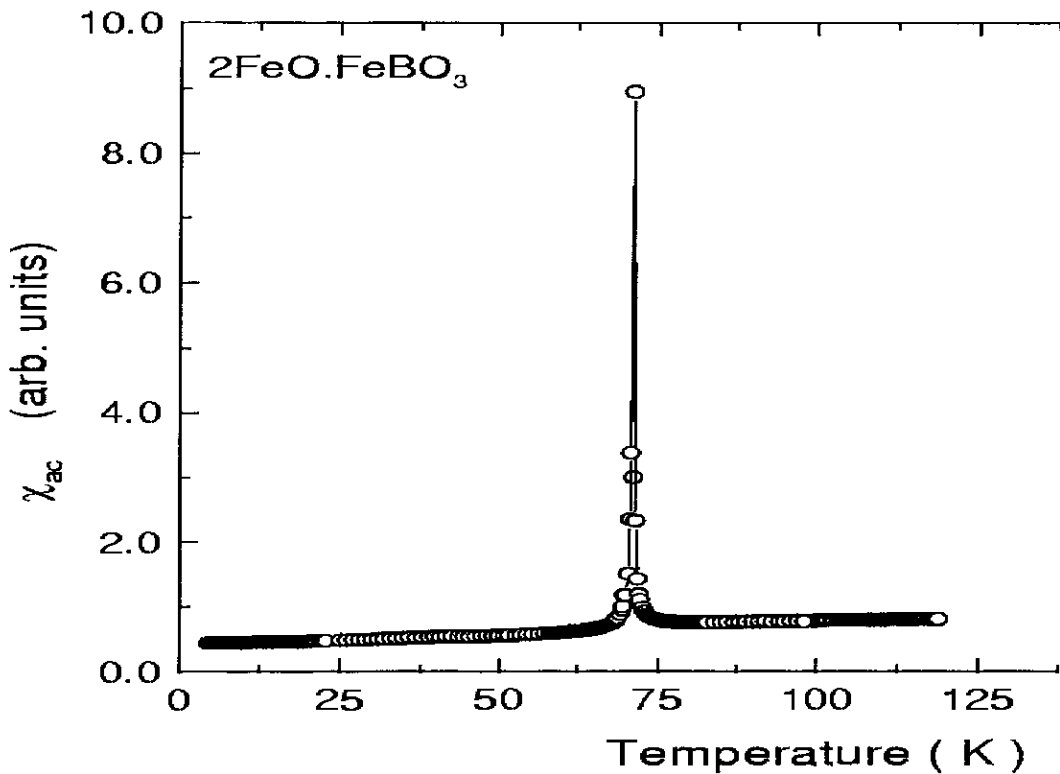
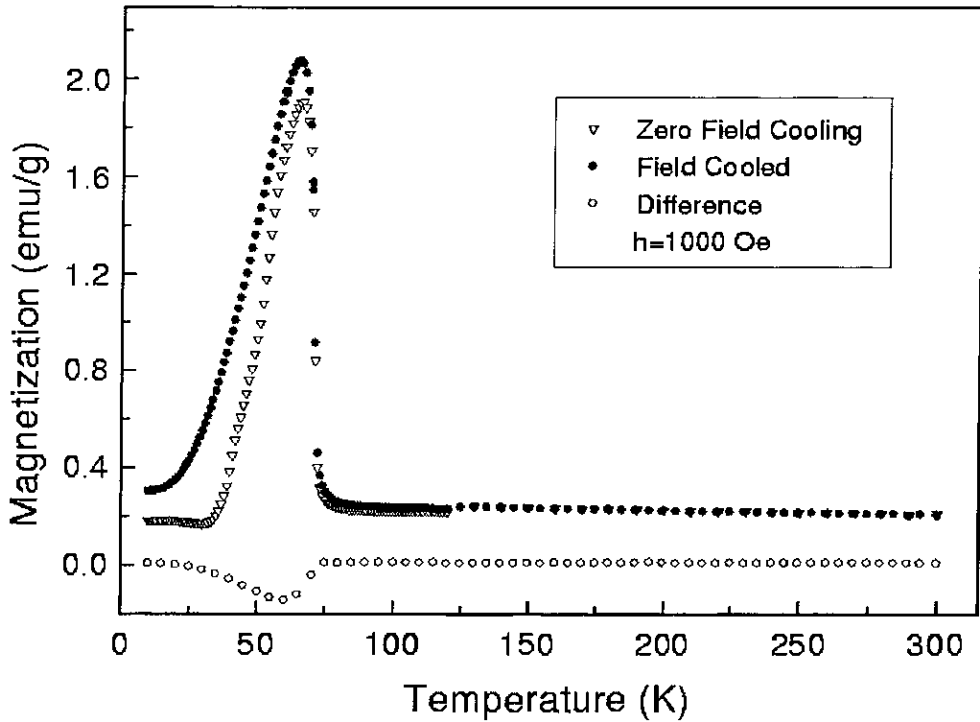


Figura 2.4. Medidas de susceptibilidade ac da ludwigita homometálica de Fe na frequência de 125 Hz. O campo ac é de 20 Oe. (Segundo ref. [12]).

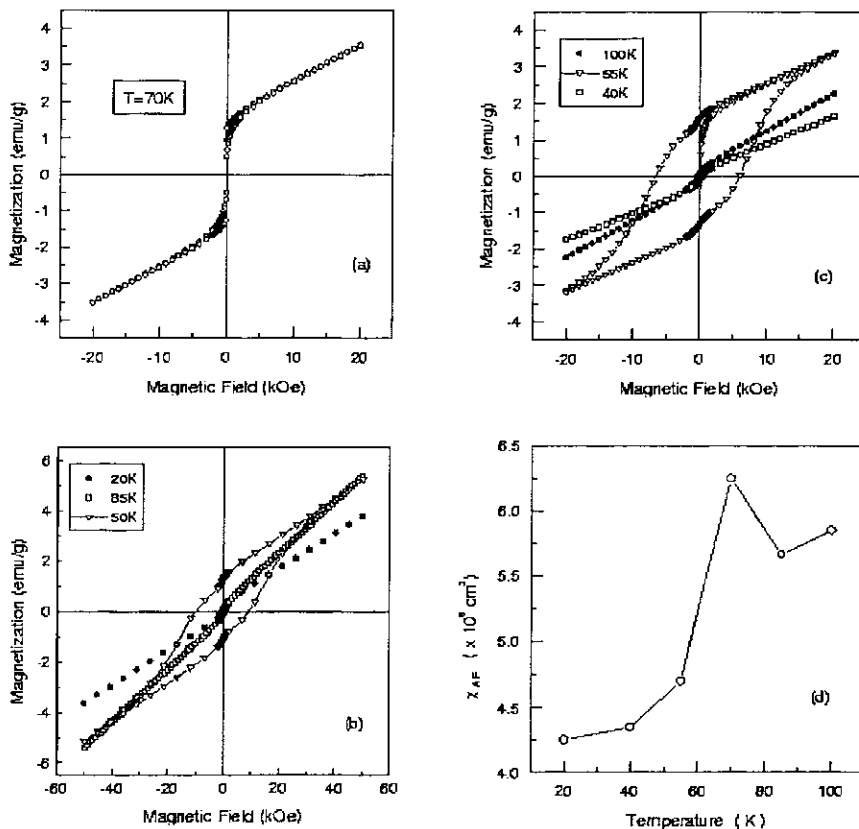


*Figura 2.5 Medidas de magnetização dc do  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , sob as condições de resfriamento com campo e resfriamento com campo zero. A diferença entre as duas curvas é também mostrada.*

Na fig. 2.5, pode-se observar que em  $T_C \sim 70$  K, que coincide com o pico de temperatura para  $\chi_{ac}$ , a magnetização aumenta abruptamente, alcançando um máximo, e logo ela cai lentamente com a diminuição da temperatura, voltando a valores de magnetização similares aos que tinha antes da transição. Abaixo de  $T_C$  a magnetização depende claramente de sua história. Assim mesmo, abaixo de 30 K não existe magnetização macroscópica, o que mostra que a 4K a estrutura formada é essencialmente antiferromagnética. Isto estaria em desacordo com os resultados reportados por Attfield e colaboradores. [24] sobre difração de neutrons na ludwigita homometálica do Fe. Nesta ref. [24] é proposto que a 5K o sistema, considerando a contribuição de todos os spines, alcance uma ordem ferrimagnética, a qual é consequência de uma frustração de ordenamento ferro- e antiferromagnético ao longo das diferentes fitas. Voltando aos resultados da ref. [12], o comportamento das medidas de susceptibilidade *ac* e magnetização *dc* são semelhantes àqueles obtidos na hematita,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  [27]. O *ferromagnetismo fraco* (em inglês *weak ferromagnetism*) têm sido observado na hematita. Este material apresenta, abaixo de sua temperatura crítica  $T_N = 950$  K, uma magnetização espontânea que desaparece abaixo da

temperatura de transição de Morin ( $T_M \sim 260$  K) e onde se faz puramente antiferromagnética [27,28]. O mecanismo estabelecido para o ferromagnetismo fraco neste sistema é o *canting antiferromagnético* dos spins alinhados entre si num plano base dando lugar a uma pequeno momento resultante. A interação microscópica é regida pelo acoplamento Dzyaloshinski-Moriya [12] que favorece o estado *cantado*. Nesta ref. [12] propõe-se que o mesmo mecanismo está presente na ludwigita de Fe, e neste caso envolve o subsistema de  $Fe^{2+}$ . Na realidade, as semelhanças entre a hematita com o  $Fe_3O_2BO_3$  sustentam a idéia de que o *canting* dos momentos alinhados antiferromagneticamente abaixo de  $T_C \sim 70$  K, seja responsável do ferromagnetismo fraco nestes materiais.

A fig. 2.6 mostra diversas isotermas de magnetização vs. campo magnético, para a ludwigita de Fe [12].



**Figura 2.6** Isotermas da Magnetização vs. Campo magnético aplicado, para temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição de ferromagnetismo fraco do  $Fe_3O_2BO_3$  ( $\sim 70$  K). Em (b) o campo magnético se estende até 5T. Em (d), mostra-se a susceptibilidade antiferromagnética  $\chi_{AF}$ , dada pela inclinação da curva de magnetização na região linear das isotermas [12].

Podemos notar na fig. 2.6 o aparecimento de uma magnetização espontânea e uma curva de histerese em  $T_C \sim 70\text{K}$ . O pequeno valor do momento  $\sim 0.03 \mu_B$  por átomo de Fe, que aparece em  $T_C$ , indica o ‘*weak*’ ferromagnetismo neste material. A curva de histerese desaparece em  $T \sim 40\text{K}$ , de acordo com o comportamento *reentrante* observado na curva de magnetização vs. temperatura [12].

Medidas de espectroscopia Mössbauer preliminares, realizadas no CBPF, são também reportadas por Guimarães e colaboradores [12]. Mesmo sem fazer os ajustes dos espectros para  $T < T_N$ , com uma simples inspeção da forma dos espectros pode-se observar duas transições. Uma primeira, correspondente à transição de ordem de Néel em  $T_N \sim 112\text{K}$ , e a segunda em  $T_C \sim 70\text{K}$  associada à transição ferromagnética fraca. Medidas de calor específico recentes confirmam essas duas temperaturas de transição (ver fig. 2.7) [17].

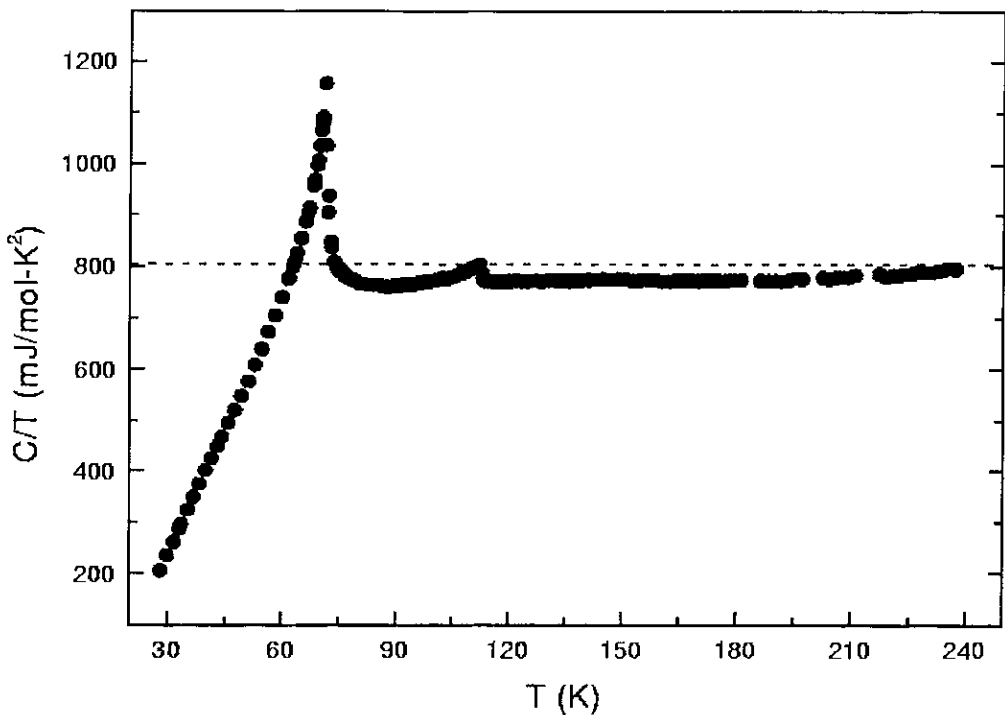


Figura 2.7 Medidas de calor específico para o composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Observa-se as duas transições magnéticas: antiferromagnética ( $T_N$ )  $\sim 112\text{K}$ , e o ferromagnetismo fraco ( $T_C$ )  $\sim 70\text{K}$  [17].

A existência da componente ferromagnética fraca é uma característica diferenciada das ludwigitas homometálicas. Nas ludwigitas  $\text{Cu}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ , o claro ordenamento antiferromagnético e/ou de vidro de spin acontece devido desordem posicional nestes sistemas.

Além disso, medidas de transporte tem sido reportadas neste trabalho [12]. A fig. 2.8 mostra a curva de resistência vs. temperatura para a ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . A análise desta curva leva a uma descrição de um comportamento ativado, com duas energias características,  $\Delta_1/k_B = 60 \text{ K}$  e  $\Delta_2/k_B = 1300 \text{ K}$ , abaixo e acima da temperatura de “crossover”  $T_{CO} \sim 220 \text{ K}$ , respectivamente. O crossover em  $T_{CO}$  está associado com a localização de carga, posto que, a magnitude da barreira para o salto eletrônico (*electron hopping*) duplica-se em temperatura próxima a  $T_{CO}$ . É esperado que o crossover aconteça para temperaturas maiores do que a temperatura de ordem magnética, devido a existência de ordenamento magnético de curto alcance em sistemas de baixa dimensionalidade.

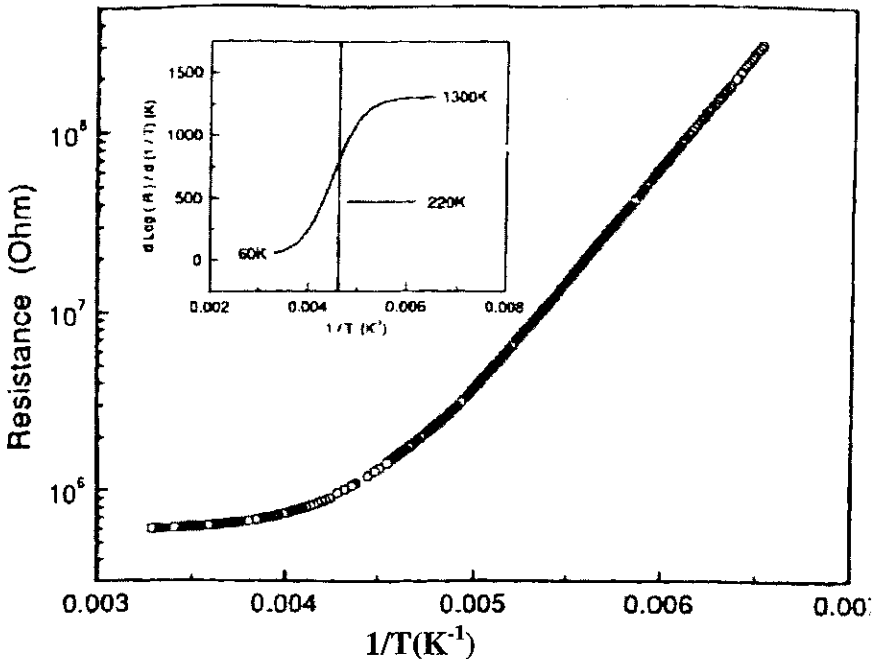


Figura 2.8 Resistência do  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  vs. a inversa da temperatura. Abaixo de 150 K a resistência é tão grande que não pode ser medida. No ‘insert’ se mostra a derivada da curva, mostrando as duas energias de ativação,  $\Delta_1$  e  $\Delta_2$  nas temperaturas e o regimen do crossover próximo a  $T_{CO}$ .



Como se pode ver nos trabalhos acima mencionados é possível estudar, com medidas macroscópicas, as propriedades magnéticas e de transporte de diversos oxiboratos, sejam este do tipo warwickita ou ludwigita. Em particular, para a ludwigita homometálica de Fe é necessário utilizar medidas locais, como a espectroscopia Mössbauer, afim de compreender melhor os fenômenos de baixa dimensionalidade e correlações fortes. Porém, existem vários trabalhos realizados com a espectroscopia Mössbauer na ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , na faixa de altas temperaturas, cujos resultados são matéria de controvérsia [11,13,14]. Os resultados de difração de neutron obtidos a 5K por Attfield e colaboradores [24] são questionados pelas medidas de magnetização recentemente obtidas na ref.[12]. Além disso, a análise por espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas,  $T < T_N$ , não tem sido até o momento reportado na literatura.

**REFERÊNCIAS**

- [1] A P Douvalis, V Papaefthymiou, A Moukarika, T Bakas and G Kallias. *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 177 (2000).
- [2] Y. Takéuchi, Takéo Watanabé and T. Ito. *Acta Cryst.* **3**, 98 (1950)
- [3] J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino, H. A. Borges, J. V. Valarelli, A Lacerda. *Phys. Rev B* **50**, 16754 (1994).
- [4] R. Norrestam. *Z. Kristallogr.* **189**, 1 (1989)
- [5] J. J. Capponi, J. Chenavas, and J.C. Joubert. *J. Solid State Chem.* **7**, 49 (1973).
- [6] R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, C. S. Moura, J. B. M. da Cunha and C. A. dos Santos. *Phys. Rev B* **56** 292 (1997).
- [7] J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. Greneche, R. J. Cernik, J. F. Clarke and D. A. Perkins. *Nature (London)* **396**, 655 (1998)
- [8] P. Moore and T. Araki. *Am. Mineral* **59**, 985 (1974).
- [9] S. Mori, C. H. Chen & S.-W. Cheong. *Nature* **392**, 473 (1998).
- [10] R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofle and N. Thorup. *Z. Kristallogr.* **189**, 33 (1989).
- [11] J. S. Swinnea and H. Steinfink. *Am. Mineral.* **68**, 827 (1983).
- [12] R. B. Guimarães, M. Mir, J. C. Fernandes, and M. C. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. Fontes, D. R. S. Candela, and E. Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev B* **60**, 6617 (1999).
- [13] Zhe Li, J. G. Stevens, Yuchang Zhang and Yiwei Zeng. *Hyp. Inter.* **83**, 489 (1994).
- [14] I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva, V. Mitrov, B. Kunev. *J. Alloys Compd.* **289**, 55 (1999).

- [15] J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino, H. A. Borges, A. Suplice, J. L. Tholence, J. L. Siqueira, L. I. Zawislak, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos. *Phys. Rev B* **58**, 287 (1998).
- [16] M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, H. A. Borges, A. Suplice, J. L. Tholence, J. L. Siqueira, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos. *Eur. Phys. J. B* **9**, 613 (1999)
- [17] J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino, L. Ghivelder and R. S. Freitas. *Phys. Rev B* **61**, 2, R850 (2000).
- [18] M. Brunner, J-L. Tholence, L. Puech, J.J. Capponi, S. Haan, R. Calemczuk, J. C. Fernandes, and M. A. Continentino. *Physica B* **233**, 37 (1997).
- [19] M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, B. Boechat, H. A. Borges, J. V. Valarelli, E. Haanapell, A. Lacerda, and P. R. J. Silva. *Philos. Mag. B* **73**, 601 (1996).
- [20] E. J. Verwey, *Nature (London)* **144**, 327 (1939).
- [21] Gary J. Long. *Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1, (1984).
- [22] N. N. Greenwood and T. C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy (London)*, (1976).
- [23] J. A. Hrijac, R. D. Brown, A.K. Cheetham. *J. Solid State Chem.* **84**, 289 (1990).
- [24] J. P. Attfield, J. F. Clarke and D. A. Perkins. *Physica B* **180**, 581 (1992)
- [25] H. Neudenford and W. Gunßer. *J. Magn. Magn. Mater.* **173**, 117 (1997).
- [26] T. Moriya, in *Magnetism*, edited by G. T. Rado and H. Suhl (Academic, New York, 1963), Vol. 1, p. 85.
- [27] L. Néel. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 58 (1953).
- [28] S. T. Lin. *Phys. Rev.* **116**, 1447 (1959).

- [29] R. Nathans, S. J. Pickart, H. A. Alperin, and P. J. Brown. Phys. Rev. **136**, A1641 (1964).

## CAPÍTULO 3

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 COMPOSTOS COM VALÊNCIA MISTA.

Os materiais com valência mista são compostos nos quais um de seus elementos apresenta diferentes estados de valência [1]. De acordo com a proposta de Robin and Day na ref. [1], os compostos de valência mista pode ser classificados como:

- **Compostos classe I:** São compostos nos quais seus estados de valência ocupam diferentes sítios cristalográficos e, a distância entre estes sítios é tão grande que evita a interação de troca eletrônica.
- **Compostos de classe II:** São compostos nos quais a troca de elétrons entre sítios não equivalentes acontece por processos ativados termicamente.
- **Compostos de classe IIIa:** Este é o caso de compostos que possuem elétrons itinerantes que se encontram delocalizados entre átomos de sítios cristalograficamente equivalentes.
- **Compostos de classe IIIb:** Este é o caso de compostos onde a delocalização de elétrons ocorre dentro dos *clusters* de íons polinucleares, formando superestruturas dentro do composto. Isto poderia ser o caso da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [2,3].

### 3.1.1 Mecanismos de transferência de elétrons não localizados.

Compostos de valência mixta contêm íons de metais de transição responsáveis pela troca de elétrons (electron exchange~EE). A troca de elétrons (EE) consiste em uma flutuação dinâmica da densidade eletrônica entre cátions vizinhos e depende da natureza dos átomos que participam do processo, seus estados de valência, do entorno ligante e da estrutura química do composto formado [4].

A energia de interação entre um par de átomos adjacentes durante EE está diretamente associado com a probabilidade de delocalização. Nolet e colaboradores [5] descrevem que a integral de troca pode ser escrita na forma:

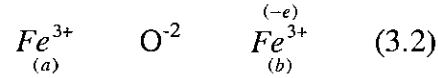
$$H_{ij} = -2G_{ij}(H_{ii}H_{jj})^{1/2} \quad (3.1)$$

onde os termos de  $H_{ij}$  são as energias nas diferentes configurações ( $\psi_A^{2+}\psi_B^{3+}$  e  $\psi_A^{3+}\psi_B^{2+}$ ) do sexto elétron  $d$  no par de cátions adjacentes ( $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ), e  $G_{ij}$  é a integral de grupo de superposição entre os dois metais numa coordenação esférica. A energia de interação ( $H_{res}$ ) será máxima quando  $H_{ii} = H_{jj}$ , o qual significa que a probabilidade de delocalização é a maior para os íons localizados em sítios cristalográficos com a mesma energia. Daqui, a condição necessária para a ocorrência de EE é a presença de uma estrutura com íons de diferentes valências, ocupando sítios cristalograficamente equivalentes. A distância entre o par de íons  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  e a geometria de superposição dos orbitais afetam as interações das configurações dos elétrons, uma vez que  $H_{res}$  depende da integral de superposição  $G_{ij}$  [5]. É conhecido [6] que quando a distância entre  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  é  $< 3\text{\AA}$  e existe uma geometria apropriada, a superposição direta pode acontecer entre os orbitais  $d$ . A transferência da densidade eletrônica pode ser conseguida com a participação dos orbitais  $2p$  do oxigênio – interação de dupla troca de Zener [7].

O modelo de interação de dupla troca (*double exchange*) foi proposto por Zener, para explicar os diferentes comportamentos com a temperatura da condutividade elétrica no caso da magnetita estequiométrica e não estequiométrica [7]. Como é conhecido, a magnetita [8,9] apresenta um processo de *salto eletrônico* acima de uma temperatura crítica

$T_V \sim 120$  K (  $T_V$  é conhecida como a temperatura de Verwey). Isto se reflete em um aumento drástico da condutividade nesta temperatura  $T_V$ .

Com a finalidade de compreender este modelo na forma mais simples, é possível utilizar a seguinte abordagem. Consideremos um sistema composto de três íons e um elétron nos sítios  $(a)$  e  $(b)$ , tal que :



Se os íons de Fe ocupam sítios da rede equivalentes podemos definir dois estados degenerados para este sistema: O estado  $|1\rangle$  com o elétron no sítio  $(b)$ , e o estado  $|2\rangle$  com o elétron no sítio  $(a)$ :

$$|1\rangle = \left\{ Fe_{(a)}^{3+} \quad O^{2-} \quad Fe_{(b)}^{3+(-)} \right\} = \left\{ Fe_{(a)}^{3+} \quad O^{2-} \quad Fe_{(b)}^{2+} \right\} \quad (3.3)$$

$$|2\rangle = \left\{ Fe_{(a)}^{3+(-)} \quad O^{2-} \quad Fe_{(b)}^{3+} \right\} = \left\{ Fe_{(a)}^{2+} \quad O^{2-} \quad Fe_{(b)}^{3+} \right\} \quad (3.4)$$

Os estados  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  podem ser considerados com os estados base de um sistema de dois estados, e desta forma os estados estacionários podem ser construídos por

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\rangle + |2\rangle \} \quad (3.5a)$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\rangle - |2\rangle \} \quad (3.5b)$$

Os estados  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  resultam da transição contínua entre os estados  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$ . Esta transição é devida à troca de elétrons entre os íons de Fe, e pode ser descrita em termos de um acoplamento magnético entre estes íons. De maneira similar à descrição da supertroca

(em inglês ~ *superexchange*), a ref. [7] propõe um potencial que descreve o acoplamento de dupla troca entre spins dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , dado por:

$$V = \beta \vec{S}_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \vec{S}_{\text{Fe}^{2+}} \quad (3.6)$$

onde  $\beta$  é uma constante associada ao acoplamento entre os spins dos elétrons  $2p$  do oxigênio e o spins dos íons do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, esta constante  $\beta$  é **negativa** [7]. Observando a equação (3.6), o estado de energia mais favorável para o sistema é aquele que corresponde a um acoplamento ferromagnético entre os spins dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Este último serve para apresentar o processo de dupla troca de uma forma pictórica.

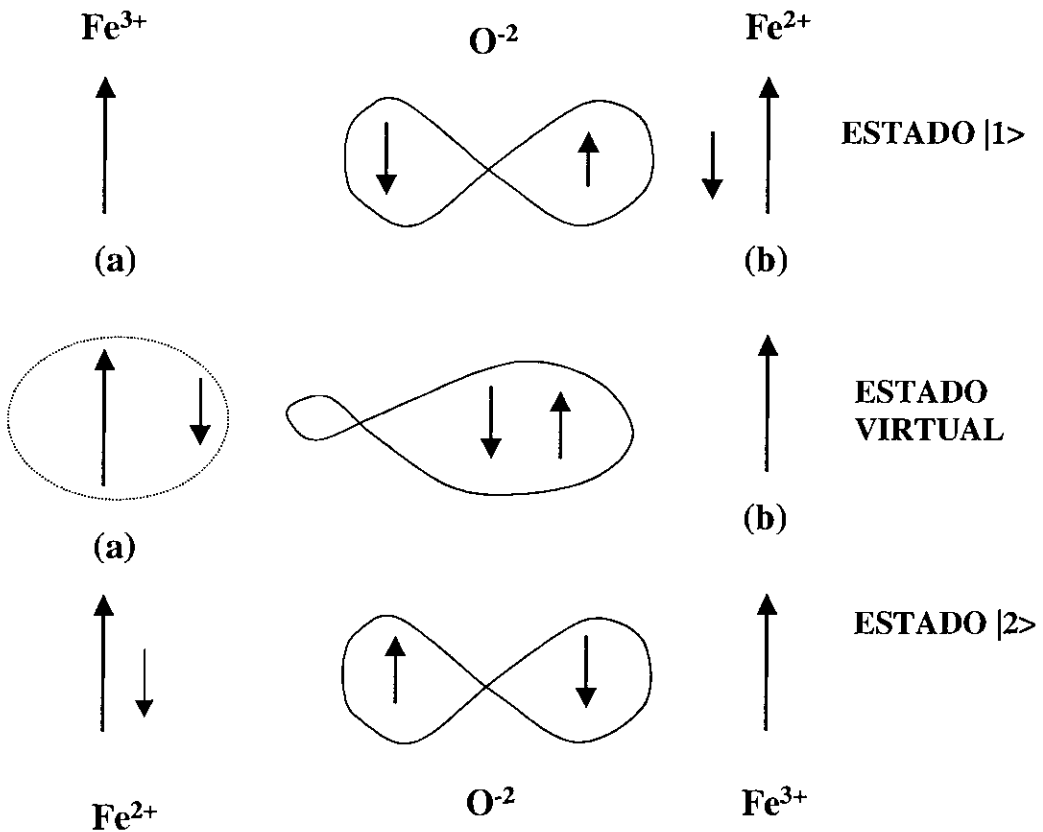


Figura 3.1 Representação pictórica do processo de dupla troca do elétron entre os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  [7].



A fig. 3.1 mostra uma representação pictórica do processo de dupla troca. Vamos supor que no início, o sistema encontra-se no *estado*  $|1\rangle$ , onde um elétron está localizado no sítio (*b*). No *estado intermediário virtual*, a troca do elétron ocorre entre um dos elétrons  $2p$  do oxigênio e o íon de  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio (*a*). De acordo com a regra do Hund, o acoplamento antiparalelo é preferido entre o spin deste elétron com o spin do  $\text{Fe}^{3+}$ . Simultaneamente, uma troca do elétron ocorre entre o elétron extra no íon do  $\text{Fe}^{2+}$  e o ânion do oxigênio. Devido ao princípio de exclusão de Pauli, o acoplamento antiparalelo é preferido entre este elétron e o elétron  $2p$  restantes do oxigênio. Isto dá lugar a um acoplamento paralelo entre o spin do elétron  $2p$  restantes do oxigênio com o spin do íon de  $\text{Fe}^{2+}$ . Finalizando, o *estado*  $|2\rangle$  terá um íon de  $\text{Fe}^{2+}$  localizado no sítio (*a*).

Resumindo, o processo de dupla troca pode ser visto pictoricamente, como um processo coletivo de ida e volta de três elétrons movimentando-se sintonizadamente, continua e coletivamente, indo e voltando entre os dois íons de Fe.

### 3.1.2 O efeito Mössbauer do $^{57}\text{Fe}$ e o processo de salto eletrônico.

Dos cálculos da mecânica quântica sobre a delocalização de elétrons [10] se sabe que só em presença de cátions adjacentes de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  localizados em octaedros completamente simétricos, um elétron  $3d^6$  do  $\text{Fe}^{2+}$  se delocaliza com o mesmo grau de liberdade entre ambos sítios vizinhos produzindo uma carga formal  $\text{Fe}^{2.5+}$ . Isto acontece sempre que a distância que separa aos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  é  $< 3\text{Å}$ .

A frequência de relaxação, o número e grau de participação dos pares de íons e, a energia térmica ou ativação ótica são características da troca de elétrons.

A troca de elétrons pode ser iniciada por ativação de energia térmica ou fotônica. A delocalização de elétrons (DE) termicamente ativada é observada pela espectroscopia Mössbauer, enquanto que, a transferência de carga intervalente (IVCT) opticamente ativada é estudada pela absorção de elétrons [10].

A presença de EE entre os íons de Fe de diferentes valências  $\text{Fe}^{2+}(3d^6) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(3d^5)$  afeta os parâmetros e os tipos de espectros Mössbauer. O hamiltoniano toma em conta os

dois estados do íon ativo Mössbauer, onde EE flutua entre estes dois estados que se diferenciam em suas densidades eletrônicas e em seus gradientes de campo elétrico no núcleo.

Como têm sido discutido, o *salto eletrônico* participa de três processos equivalentes de troca de elétrons: 1) um processo onde ocorre a superposição das bandas de condução 3d dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , 2) um processo de transferência de um elétron delocalizado (EE) entre estes íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , e 3) um processo que segue a formulação de Zener na dupla troca de elétron [7]. Neste sentido, é notório que o  $\tau_{EE}$  seja equivalente ao tempo *salto eletrônico* ( $\tau_h$ ) [ $\tau_{EE} \sim \tau_h$ ].

A espectroscopia Mössbauer é muito sensível aos fenômenos de relaxação em sólidos, se o tempo de relaxação é comparável com o tempo de precessão de Larmor do núcleo ( $\tau_L$ ). Em nosso contexto, relaxação significa flutuação nas energias de interação hiperfinas (hf), como deslocamento isomérico ( $\Delta E_S$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ), para cada um dos diferentes sítios que participam na troca de elétrons. Existem muitas possibilidades que dependem da relação entre a frequência de *salto eletrônico* ( $\omega_h \sim 1/\tau_h$ ) e a frequência  $\omega_{hf}$  [ $\omega_{hf}$  esta relacionado com a diferença de energia na interação hiperfina (hf) para cada diferente sítio que participa da troca de elétrons, quer dizer,  $\Delta E_S / \hbar$  ou  $\Delta E_Q / \hbar$ ]. Quando  $\tau_h \gg \tau_{hf}$  (ou  $\omega_h \ll \omega_{hf}$ ) as componentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram no espectro em forma individual. Quando  $\tau_h \ll \tau_{hf}$  (ou  $\omega_h \gg \omega_{hf}$ ) se observa no espectro uma componente com valores de parâmetros hiperfinos entre íons ferrosos e férricos, quer dizer composto com valência intermediária. Nestes dois casos assume-se que a forma das linhas para ajuste se aproximam a uma Lorentziana. Quando  $\tau_h \approx \tau_{hf}$  ( $\omega_h \approx \omega_{hf}$ ), ocorrem efeitos de relaxação intermediária, espera-se um alargamento pronunciado das linhas do espectro numa forma não Lorentziana. A fig. 3.2 mostra uma vista esquemática destas diferentes situações.

A figura 3.2 mostra que o processo de *salto eletrônico*, ativado termicamente, para uma rede perfeita ideal. Pode-se observar que para qualquer temperatura, onde a energia térmica do elétron  $\sim k_B T$  é menor que a energia de ativação total do *salto eletrônico* ( $\epsilon_h$ ), o elétron fica impedido de pular a barreira ( $\epsilon_h$ ), produzindo uma localização do elétron num dos cátions ( $\sim \text{Fe}^{2+}$ ). Esta situação está representada na fig. 3.2(a), e é equivalente a um

*salto eletrônico* lento comparado com o tempo da janela Mössbauer, o quer dizer,  $\tau_h \gg 10^{-7}$  s. Em conseqüência, é de se esperar uma dependência da probabilidade do *salto eletrônico* com a temperatura. Para uma rede ideal, a ref. [7] define uma relação da probabilidade do *salto eletrônico* com a temperatura, dada por :

$$p = p_0 e^{-\epsilon_h/k_B T} \quad (3.6)$$

onde  $p_0$  é a probabilidade do hopping definida para uma energia de ativação  $\epsilon_h \sim 0$ .

Da equação (3.6) é notório, que a probabilidade do *salto eletrônico* incrementa-se à medida que a temperatura aumenta. Isto pode ser observado na fig. 3.2(b), onde a situação do elétron é tal, que sua energia térmica é maior do que a barreira ( $\epsilon_h$ ), o que permite o salto do elétron entre ambos cátions de  $\text{Fe}^{3+}$ . Esta situação é equivalente a observar um *salto eletrônico* muito rápido (*fast hopping*), o quer dizer  $\omega_h \gg \omega_{hf}$ . Esta situação será detectada pela janela Mössbauer como um sítio de valência intermediária ( $\text{Fe}^{2.5+}$ ). A situação intermediária, quer dizer  $\omega_h \sim \omega_{hf}$ , resulta ser mais complicada, uma vez que a janela Mössbauer detecta o processo do *hopping* influenciado por um processo de relaxação, o que é observado como um alargamento das linhas dos espectros Mössbauer de forma não Lorentziana (fig. 3.2 c).

## 3.2 MAGNETISMO DE BAIXA DIMENSIONALIDADE.

### 3.2.1 Ordenamento antiferromagnético unidimensional (1D).

De acordo com o teorema de Mermin-Wagner [21,22] não existe ordenamento espontâneo ferro- ou antiferro-magnético em cadeias de spins unidimensional (1D) ou bidimensional (2D), para o caso da interação de troca isotrópica de Heisenberg. No caso das cadeias de spins de tipo REHAC (cadeias antiferromagnéticas de Heisenberg de troca aleatória) a ordem só aparece quando as cadeias se enxergam, ou seja, quando  $k_B T$  é menor que a energia de interação entre as cadeias [12,13]. O magnetismo unidimensional (1D) foi estudado, inicialmente, por Steiner e colaboradores [11]. As propriedades estáticas características dos materiais antiferromagnéticos (AF) 1D são:

(a) Baixa temperatura de Néel ( $T_N$ ). A temperatura de Néel é definida como aquela temperatura onde a energia de agitação térmica dos spins é comparável com a energia de troca, produzindo acima de  $T_N$  o desaparecimento do antiferromagnetismo.

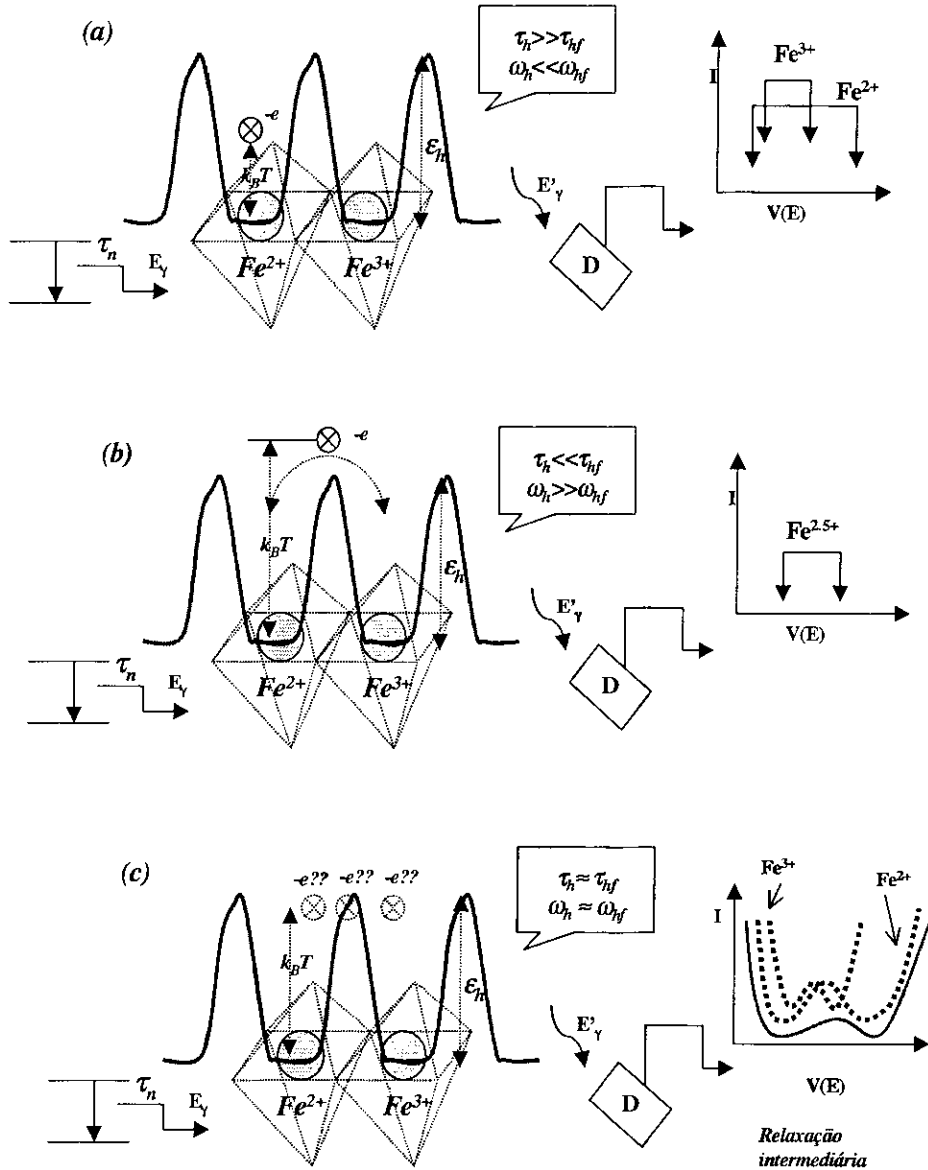
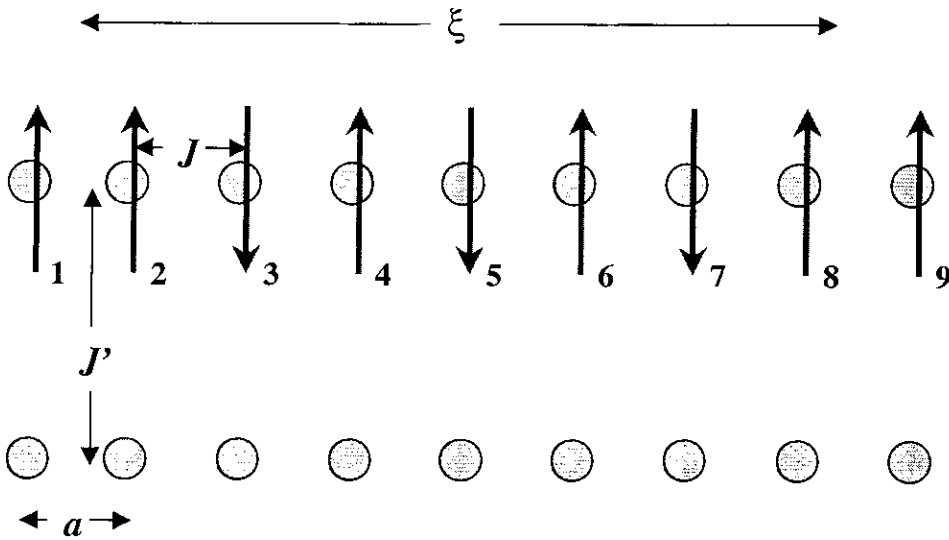


Figura 3.2 Processo de 'electron hopping', termicamente ativado, para um caso ideal da rede perfeita. Da mesma forma, mostra-se o efeito sobre os espectros Mössbauer que produz a relação entre o tempo de 'electron hopping' ( $\tau_h$ ) com o tempo da flutuação da energia de interação hiperfina ( $\tau_{hf}$ ). Assim mesmo,  $\tau_n$  é o tempo de vida média do estado excitado Mössbauer do  $^{57}Fe$  (vida média nuclear em 14.4 keV,  $\tau_n = 1.4 \times 10^{-7}$  s).

(b) O momento magnético de uma sub-rede ( $M_0$ ), no zero absoluto, é menor que  $N\mu$  ( $\sim 30\%$ ) (onde  $N$  é o número de átomos na sub-rede e  $\mu$  o momento magnético de cada átomo). Este efeito é o resultado de flutuações no zero absoluto. Quando aplica-se um campo magnético externo ao longo de certo eixo cristalino é possível incrementar  $T_N$  e  $M_0$  [12,13]. Isto não é observado nos antiferromagnetos tridimensionais (3D), onde ocorre uma diminuição do  $T_N$  e  $M_0$  fica inalterado na presença de campo magnético externo [11,14].

A fig. 3.3 mostra uma vista esquemática de um antiferromagneto 1D, onde se apresenta uma parte de duas cadeias de spin (por comodidade as setas denotam as direções dos spins, os quais são omitidos na cadeia inferior).



**Figura 3.3** Um sistema antiferromagnético (AF) quase 1D.

A constante ou integral de troca entre spins vizinhos na cadeia é denotada por  $J$ , e entre vizinhos de cadeias próximas por  $J'$ , onde  $J > J'$ , devido a distância entre átomos vizinhos no interior da cadeia ser menor que a dos vizinhos que se encontram entre cadeias diferentes. Um conceito importante utilizado na discussão dos antiferromagnetos 1D é o comprimento de correlação  $\xi$ , que representa a distância média onde existe AF de curto alcance. Na fig. 3.3 observa-se sete spins acoplados AF, numerados 2-8, tal que, o comprimento de correlação  $\xi \sim 7a$ , onde  $a$  é a distância de separação atômica intracadeia (*'intrachain'*). Na realidade, estes sete spins ordenados localmente AF constituem um valor

médio, uma vez que esta quantidade de spins correlacionados pode variar em algumas partes da cadeia.

Num cristal 3D isotrópico só com acoplamento  $J$  entre os vizinhos mais próximos, a temperatura de Néel está dada, na aproximação de campo médio, por [14]:

$$k_B T_N = \frac{2}{3} zJS(S+1) \quad (3.7)$$

onde  $z$  é o número de vizinhos mais próximos e  $S$  é o spin. Para um sistema 1D, representado pela fig. 3.3, o ordenamento dinâmico de curto alcance é estabelecido numa temperatura, dada pela mesma equação (3.7) e denominada como  $\theta$  para diferenciá-la daquela temperatura de ordenamento de longo alcance. Acima da temperatura  $\theta$ , o sistema de spins não se encontra correlacionado, o que quer dizer  $\xi \sim 0$ , e o comportamento esperado será típico de um cristal paramagnético. Abaixo de  $\theta$ , o comprimento de correlação é finito e aumenta com a diminuição da temperatura, tornando-se infinito em  $T=0$ . No entanto, em  $T=0$ , o sistema sofre uma transição a um ordenamento de longo alcance 3D, onde a temperatura  $T_N$  está definida por:

$$k_B T_N = \frac{\xi}{a} J' S^2 \quad (3.8)$$

Em geral, existe a possibilidade de que as interações de troca entre átomos vizinhos não sejam as mesmas ao longo das cadeias. Isto implica ter valores diferentes na constante de troca  $J$ . Nesta situação, o sistema é descrito pelo modelo de cadeias antiferromagnéticas de troca aleatória (REHAC). Muitos trabalhos teóricos foram realizados e são explicados em detalhe nas ref. [15,16,17].

Um sistema REHAC está descrito pelo seguinte hamiltoniano ( $H$ ) para uma cadeia de  $L$  spins:

$$H = \sum_{r=1}^{L-1} K_r \vec{S}_r \cdot \vec{S}_{r+1} \quad (3.9)$$

onde  $\vec{S}_r$  são os operadores de spin  $\frac{1}{2}$ . Além disso,  $K_r$  é a constante de troca ou de acoplamento entre os spins vizinhos mais próximos, e elas são fixas no tempo e aleatórias na variável espacial. Os valores de  $K_r$  são agrupados em uma distribuição  $P(K)$ , onde  $0 < K < J$ , sendo  $P(K) = 1$  para  $K=J$ .

Resultados interessantes são conseguidos quando  $P(K)$  segue uma distribuição da lei de potência, dada por [15,16,17]:

$$P(K) \sim K^{c-1} \quad (3.10)$$

onde  $0 < c < 1$ . Para esta distribuição (3.10), a susceptibilidade uniforme ( $\chi$ ) e a contribuição magnética ao calor específico ( $C$ ), para baixas temperaturas, exibem uma dependência com a temperatura regulamentada pela lei de potência:

$$C \sim T^{1-c} \quad (3.11a)$$

$$\chi \sim T^{-c} \quad (3.11b)$$

As expressões em (3.11) concordam muito bem com os resultados experimentais obtidos em sistemas magnéticos unidimensionais. Este último é, por exemplo, reportado na warwickita  $\text{MgTiOBO}_3$ , e na ludwigita  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  [13,18].

## REFERÊNCIAS

- [1] Gary J. Long, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. **Vol. 2**. Plenum Press (1984).
- [2] J. S. Swinnea and H. Steinfink, *Am. Mineral.* **68**, 827 (1983).
- [3] J. Larrea J., J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino, E. M. Baggio-Saitovitch and F. J. Litterst. To be published .
- [4] I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva, V. Mitrov, B. Kunev. *J. Alloys and Comp.* **289**, 55 (1999).
- [5] D. A. Nolet, R. G. Burns, *Phys. Chem. Miner.* **4**, 221 (1979).
- [6] J. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, 1965.
- [7] A. Rosencwaig, *Can. J. Phys.* **47** , 2309 (1969).
- [8] E. J. W. Verwey. *Nature*, **3642**, 327 (1939).
- [9] J. M. Hoing. *J. Alloys and Comp.* **229**, 24 (1995).
- [10] R. G. Burns, in: K. Passides (Ed.), *Mixed Valency Systems*, NATO ASI Series, Kluwer, Amsterdam, 1991, p. 175.
- [11] M. Steiner, J. Villain, and C. G. Windsor, *Adv. Phys.* **25**, 87 (1975).
- [12] M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, H. A. Borges, A. Suplice, J-L. Tholence, J. L. Siqueira, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos. *Eur. Phys. J. B.* **9**, 613 (1999).
- [13] J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino, H. A. Borges, A. Suplice, J-L. Tholence, J. L. Siqueira, L. I. Zawislak, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos. *Phys. Rev. B* **58**, 287 (1998).



- [14] Gary J. Long, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. Vol.1.* Plenum Press (1984).
- [15] C. Dasgupta and Shang-Keng Ma. *Phys. Rev. B* **22**, 3, 1305 (1980).
- [16] J. E. Hirsch and J. V. José. . *Phys. Rev. B* **22**, 11, 5339 (1980).
- [17] J. E. Hirsch . *Phys. Rev. B* **22**, 11, 5355 (1980).
- [18] R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, C. S. Moura, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos. *Phys. Rev. B* **56**, 1, 292 (1997).
- [19] F. J. Litterst. *Hyp. Int.* **27**, 123 (1986).
- [20] O. Leupold, A. Bernhard, E. Gerdau, J. Jäschke, H. D. Rüter, Yu. Shvydko, H. de Waard, E. E. Alp, P. Hession, M. Hu, W. Sturhahn, J. Sutter, T. Toellner, A. I. Chumakov, J. Metge and R. Rüffer. *Hyp. Int.* **113**, 81 (1998).
- [21] N. D. Mermin and H. Wagner. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 22, 1133 (1966).
- [22] S. Krzemínski. *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, K119 (1976).

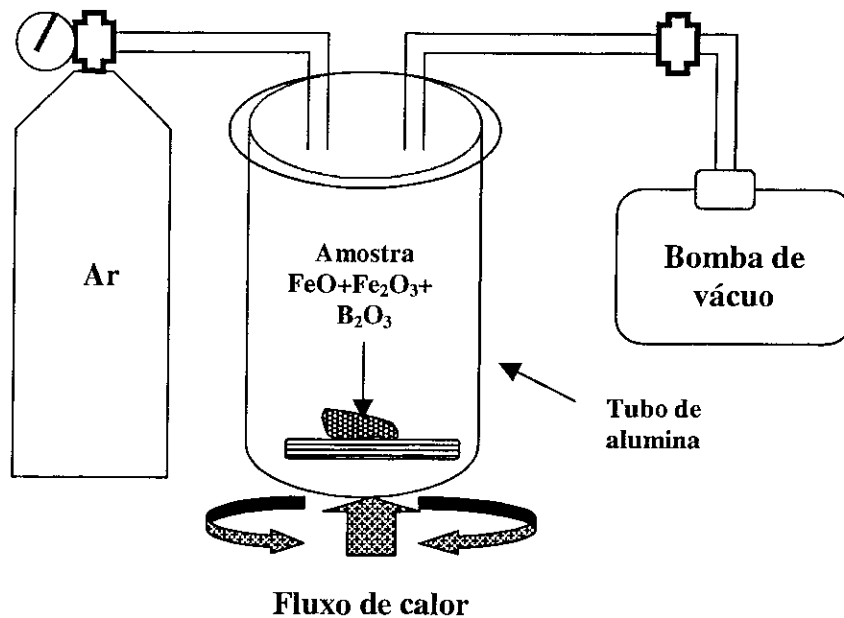
## CAPÍTULO 4

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 Amostra do composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ (Ludwigita do Fe)

A preparação da amostra ludwigita do Fe foi apresentada inicialmente no trabalho de J. S. Swinea et al [1]. O material utilizado nesta tese foi produzido na Univ. Federal Fluminense pelo Prof. João Carlos Fernandes. A figura 4.1 mostra um esquema das principais componentes do equipamento utilizado na preparação da amostra ludwigita de Fe. O sistema é muito simples, consistindo basicamente de um forno de arco convencional, um tubo de alumina, e um sistema de vácuo e fluxo de gás argônio.

De acordo com a referência [1], parte-se de uma mistura estequiométrica de pós elementares FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ , os quais possuem pureza nominais acima de 99.9 %. Esta mistura estequiométrica foi aquecida a uma temperatura de 1120 °C, em um tubo de alumina, sob uma atmosfera de argônio, para reduzir possíveis efeitos de oxidação da amostra. A amostra resultante apresentou fases espúrias de magnetite  $\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$  que foram separadas magneticamente, ficando só com a fase ludwigita. Os difractogramas de raios-X das amostras ludwigitas  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  utilizado no presente trabalho mostram uma única fase no material final, com picos principais correspondentes aos caraterísticos da ludwigita do Fe.



*Figura 4.1 Vista esquemática das principais componentes na preparação da amostra Ludwigita de Fe.*

## 4.2 Técnicas experimentais utilizadas

### 4.2.1 Espectroscopia Mössbauer

Daremos aqui os princípios básicos do funcionamento do equipamento Mössbauer utilizado neste trabalho, que apresenta basicamente dois tipos de unidades de operação: A) As unidades de controle de energia e B) As unidades de aquisição de dados.

A) As unidades de controle de energia são:

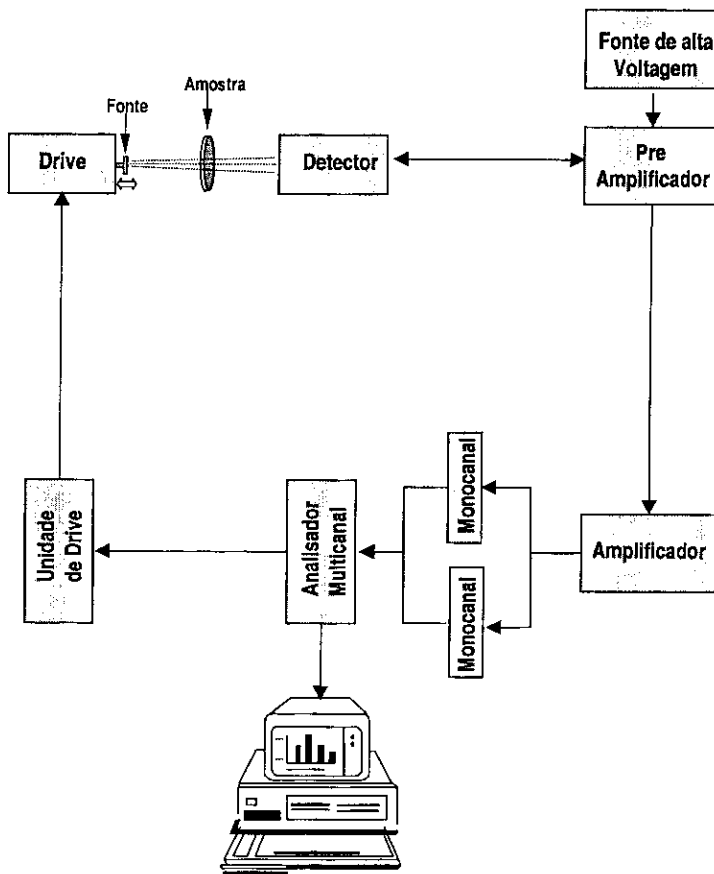
- 1) O transdutor (Mössbauer velocity transducer, MVT-1000, Wissel).
- 2) Uma unidade de "driving" (Driving System, MR-260 or MR-250, Wissel, U-DRV).

B) Unidades de aquisição de dados :

- 1) Um detetor proporcional (DP) e a fonte de alta voltagem (FAV).
- 2) As unidades de amplificação de sinais (PRE-AMP. e AMP.).

- 3) Dois analisadores monocanal (Single Chanel Analyser, SCA 101, MWE), (SCH 1 e 2).
- 4) Analisador multicanal (System MBMCA 1). Este sistema está composto de uma unidade MC, que inclui um analisador PHA, um discriminador, um analisador multicanal MCA, um gerador de funções e uma interface IEEE 488.

A figura 4.2 mostra a disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado neste trabalho.



*Figura 4.2. Disposição em blocos do espectrômetro Mössbauer utilizado na realização deste trabalho.*

O funcionamento básico do espectrômetro pode ser resumido da seguinte maneira: O transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte. O movimento da fonte é relativo ao absorvedor e o efeito Doppler que acompanha a radiação da fonte permite compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor

induzido pelas interações hiperfinas. O transdutor é composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS). A primeira está alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através da unidade de "driving"; esta última unidade, por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MBMCA 1.

A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, o movimento da bobina sensora no campo magnético induz uma força eletromotriz nessa bobina. A corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um "sinal erro" que é minimizado pela unidade de driving, permitindo deste modo o controle da velocidade da fonte.

O MBMCA 1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais os quais, através de um sistema de janelas, selecionam os pulsos correspondentes ao raio  $\gamma$  de 14.4 KeV e seu pico de escape formado na mistura de gás dentro do detector. Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal de 512 canais. O gerador de funções interno também fornece um pulso cada vez que um ciclo de varredura é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais deve coincidir com a frequência do transdutor de forma a minimizar o sinal erro. Finalmente depois que o último canal foi chamado, o analisador multicanal emite outro pulso que detêm o avanço dos canais, voltando a ficar como no início até que a seqüência volte a ser repetida.

É preciso mencionar que o analisador multicanal consiste de uma placa Wissel acoplada a um gerador de funções. Esta placa utiliza o programa Wissoft 98 que permite realizar medidas de espectros até com 4096 canais. Com o fim de obter uma melhor resolução nos espectros, pela quantidade de picos presentes, nós utilizamos um máximo de 2048 canais nas medidas.

A interface IEEE 488 permite a conexão com o microcomputador . Para tal efeito se dispõe de "software", que inclui um programa para um rápido ajuste de dados. Este programa

permite fazer uma estimativa rápida dos parâmetros hiperfinos do espectro os quais podem ser utilizados como valores iniciais ao ajustar o espectro com programas mais sofisticados.

O programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  foi o *NORMOS* descrito por R.A. Brand [3]. Há duas versões deste programa: o *NORMOS/SITE* que é para ajustar espectros formados de um certo número discreto de subespectros; e o *NORMOS/DIST* que é para o caso de uma distribuição de desdobramentos magnéticos hiperfinos ou quadrupolares eléctricos. Os dois programas usam mínimos quadrados com o método de Levenberg-Marquardt, para o ajuste dos espectros.

No presente trabalho, nós utilizamos a versão de programa *NORMOS/SITE*, posto que os espectros, em toda a faixa de temperatura, apresentam sítios com larguras de linha características daqueles sítios de Fe bem definidos.

#### 4.2.2 Os Criostatos

Nas medidas de espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas, utilizamos um criostato comercial Janis; como mostrado nas figuras 4.3. Basicamente este criostato consiste de uma câmara de vácuo de isolamento, um banho de nitrogênio líquido, outra câmara de vácuo de isolamento (as câmaras de vácuo na realidade estão conectadas), um banho de hélio líquido e um compartimento (onde é colocada a haste do porta-amostras) conectado ao banho de hélio por uma válvula capilar, que regula a passagem de fluxo de hélio para seu interior, possibilitando o controle de temperatura. Adaptado a este compartimento está um sistema de bombeamento de hélio que permite baixar a temperatura até 2.5 K. O conjunto de porta amostras e sensores para medida e controle de temperatura é colocado no interior deste compartimento.

Toda a fiação necessária passa através dos conectores na parte superior da haste do porta-amostras. Os fios que ficam no interior do criostato são enrolados com muitas voltas (principalmente na parte superior) ao longo da haste para minimizar a condução de calor para a região das amostras, diminuindo a perda de hélio líquido.

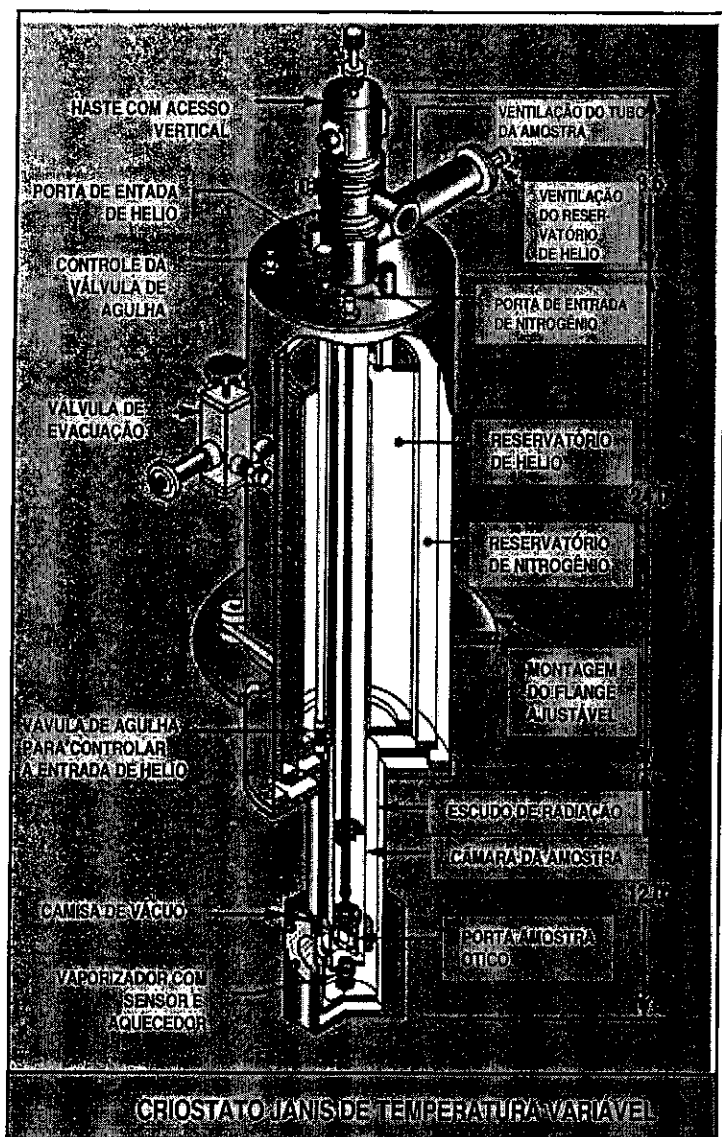


Figura 4.3. Criostato Janis utilizado nas medidas Mössbauer em função da temperatura (até 2.5K).

#### 4.2.3 Medidas no intervalo de temperaturas [4.2 K < T < 310 K].

As medidas entre o intervalo de temperaturas [4.2K < T < 310K] foram feitas num criostato comercial Janis, mostrado na figura 4.3. A geometria de transmissão foi montada de forma tal que a amostra fique no interior do criostato, conectada ao banho de hélio por uma válvula capilar, enquanto que, a fonte fique movimentado-se em modo sinoidal fora do criostato. A válvula capilar regula a passagem de fluxo de hélio para seu interior, possibilitando o controle de temperatura. Com o propósito de estudar o comportamento

magnético do sistema, além das mudanças de carga entre os diferentes íons do Fe, nós medimos espectros Mössbauer variando a temperatura na amostra entre 310 K até 4.2 K. A temperatura na amostra é controlada por um programa feito por Eduardo Shigueo em linguagem de programação Labview 3.0, cujo algoritmo possibilita o controle da taxa do aquecimento assim como a estabilidade da temperatura fixa dentro de um erro de 0.10 K.

A nomenclatura dos espectros estão denominadas em função de sua temperatura. A temperatura dos espectros estão expressas em graus Kelvin. De acordo a esto se apresentam espectros Mössbauer no intervalo de  $4.2 \text{ K} < T < 310 \text{ K}$ .

#### 4.2.4 Medidas no intervalo de temperaturas [ $320\text{K} \leq T \leq 450\text{K}$ ].

Para estas medidas as amostras foram colocadas em um forno com um porta amostra de nitrato de boro e janelas de mylar, que permite realizar estudos *in situ* a temperaturas elevadas, e em diferentes condições de vácuo. O forno é colocado entre a fonte e o detetor, estando conectado a um controlador de temperatura e a uma bomba de vácuo. Esta bomba tem duas partes, a bomba primária que permite obter uma pressão de  $10^{-4}$  atm, e a bomba difusora, na qual se pode obter uma pressão de até  $10^{-6}$  atm. A fonte usada foi de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh, que foi mantida à temperatura ambiente.

A nomenclatura dos espectros estão denominadas em função de sua temperatura. A temperatura dos espectros estão expressas em graus Kelvin. De acordo a esto se apresentam espectros Mössbauer no intervalo de  $320 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$ . Acima de 450K, os espectros Mössbauer indicam que o sistema não é mais reversível o qual é um indicativo da decomposição do sistema.

#### 4.2.5 Determinação da espessura fina de um absorvedor Mössbauer do composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .

Os espectros foram ajustados considerando 4 dubletos atribuídos a sítios de Fe em estado paramagnético. Desta forma, um quinto dubleto com a nomenclatura  $\text{Fe}^{??}$  poderia ser incluído para obter um melhor ajuste dos espectros. No entanto, este dubleto corresponde a um sítio de *Fe fictício*, porque ele não aparece para uma espessura fina da amostra. O efeito de espessura grossa da amostra na qualidade do ajuste tem sido reportado em outros óxidos,



como é o caso das magnetitas [4]. Além disso, um modelo teórico foi reportado por G. J. Long para calcular a espessura ideal do absorvedor no efeito Mössbauer [5].

As figuras 4.4 e 4.5 comparam os espectros de amostras com diferentes espessuras, tomados às temperaturas de 295 K, 300 K e 310 K.

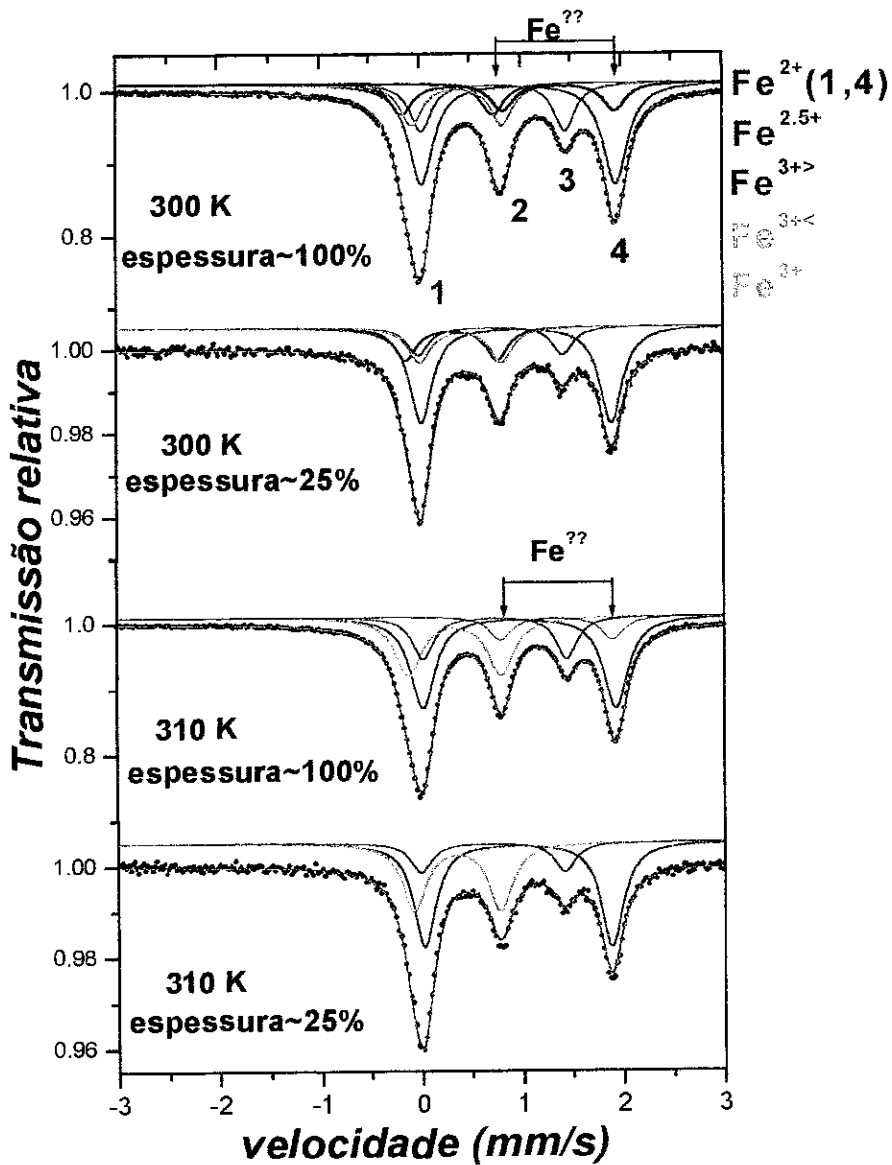


Figura 4.4 Primeira amostra. Efeito da espessura dos espectros Mössbauer no composto  $Fe_3O_2BO_3$ . Observa-se que o sítio de Fe fictício, denotado por  $Fe^{??}$ , desaparece quando a espessura corresponde a 25 % da espessura anterior.

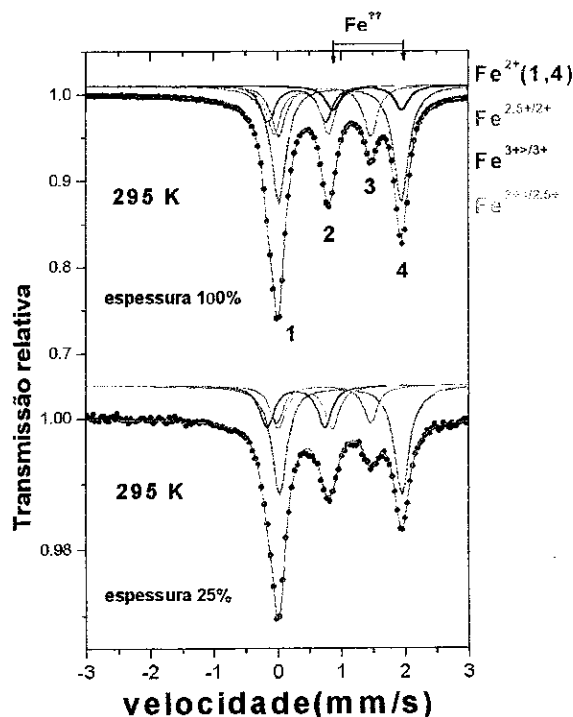


Figura 4.5 Segunda amostra. Efeito da espessura nos espectros Mössbauer do composto  $Fe_3O_2BO_3$ . Observa-se que o sítio de Fe fictício, denotado por  $Fe^{??}$ , desaparece quando a espessura corresponde a 25 % da espessura anterior, indicando que este efeito é independente da amostra reproduzida.

Na fig. 4.4 se observa que o sítio de  $Fe^{??}$  desaparece quando a espessura da amostra é reduzida em  $\sim 75\%$ . Isto é possível devido à redução da relação entre as linhas do espectro 4:1 e 4:2, permitindo descartar a presença do sítio *fictício*  $Fe^{??}$ . O mesmo efeito de espessura pode ser visto na fig. 4.5, para o caso de uma segunda amostra reproduzida nas mesmas condições da primeira. Isto é um indicativo de que os espectros Mössbauer da ludwigita do Fe (vonsonita) dependem fortemente da espessura da amostra. Desta forma, as semelhanças dos espectros nas figuras 4.4 e 4.5 garantem a reprodutibilidade dos resultados conservando todas suas propriedades estruturais. No experimento Mössbauer, podemos definir uma densidade superficial da amostra como a relação da massa da amostra entre a área do porta-amostra ( $gr/cm^2$ ). Porém, um critério adotado para obter a espessura fina da vonsonita considera aquela densidade superficial, para a qual o sítio fictício de Fe ( $Fe^{??}$ ) desaparece completamente do espectro. Isto pode ser conseguido com a retirada sucessiva de quantidades de massa de amostra, para uma mesma área. Com este critério, a espessura ótima Mössbauer para a vonsonita estimou-se em  $\sim 0,02 g/cm^2$ .

Em geral, a espessura ideal do absorvedor (espessura fina) dependerá da composição estequiométrica do mesmo e da natureza exata do espectro [6,7,8]. É conhecido que a espessura efetiva ( $t$ ) define-se como [7] :

$$t = n f_a \sigma_0 \quad (4.1)$$

onde  $n$  é o número de átomos ressonantes/  $\text{cm}^2$ ,  $f_a$  é o fator  $f$  (ou fração livre de recuo) da amostra e,  $\sigma_0$  é a seção eficaz nuclear da energia de ressonância. Com a finalidade de ter uma idéia da dependência dos diferentes parâmetros que compõem um espectro de ressonância Mössbauer com  $t$ , a ref. [7], através de algumas considerações detalhadas obteve a seguinte expressão analítica:

$$\varepsilon(0) = f_s \left[ 1 - J_0 \left( \frac{1}{2} i t \right) \exp \left( -\frac{1}{2} t \right) \right] \quad (4.2)$$

onde  $\varepsilon(0)$  é a intensidade de absorção normalizada em  $V=0$  (onde  $V$  é a velocidade relativa entre a fonte e amostra),  $f_s$  é o fator  $f$  da fonte e,  $J_0$  é a função Bessel de ordem zero de um argumento imaginário avaluado em  $\frac{1}{2} t$ . A fig. 4.6 mostra a saturação desta função com o aumento de  $t$ .

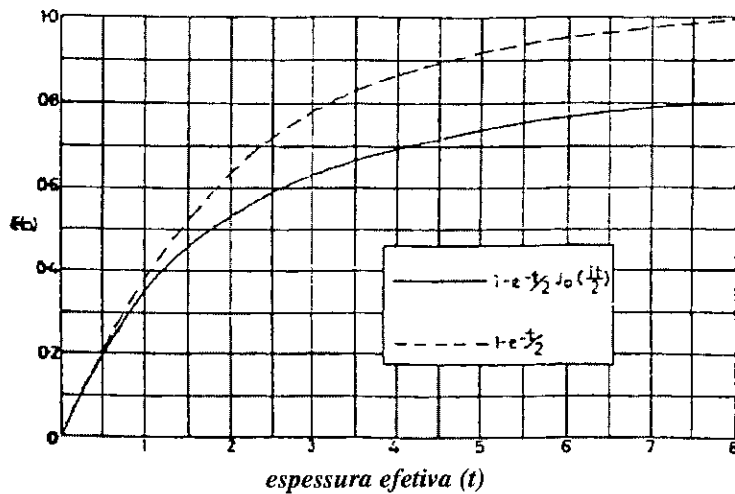


Figura 4.6 Dependência calculada da intensidade normalizada do pico máximo,  $\varepsilon(0)$ , com o espessura efetiva. As linhas pontilhadas mostram a comparação com a absorção exponencial [7].

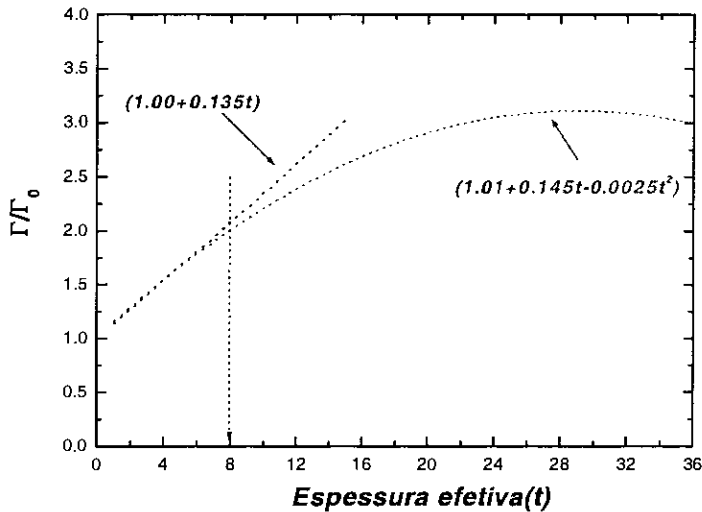
Da mesma forma, assumindo que a linha experimental Mössbauer é uma função Lorentziana bem comportada, com largura de linha  $\sim 2\Gamma$ , temos que a área da linha de absorção pode ser representada pela seguinte expressão:

$$A(t) = \pi \Gamma \varepsilon(0) \quad (4.3)$$

onde  $\varepsilon(0)$  está definida em (4.2) e  $\Gamma$  define-se como:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \Gamma_0 (1.00 + 0.135t), \text{ quando } 0 \leq t \leq 5, \\ &= \Gamma_0 (1.01 + 0.145t - 0.0025t^2), \text{ quando } 4 \leq t \leq 10, \end{aligned} \quad (4.4)$$

Na expressão (4.4),  $\Gamma_0$  é a largura de linha de ressonância experimental de forma Lorentziana, que se obtém a partir de  $\Gamma_0 = \Gamma_s + \Gamma_a$ , onde  $\Gamma_s$ ,  $\Gamma_a$  são as larguras de linha referidas à fonte e ao absorvedor, respectivamente. A figura 4.7 mostra a dependência da largura de linha experimental com o aumento da espessura efetiva  $t$ .



*Figura 4.7 Dependência da largura de linha experimental reduzida ( $\Gamma/\Gamma_0$ ) com a espessura efetiva*

As figuras 4.6 e 4.7 são as representações das expressões (4.2), (4.3) e (4.4) e, elas proporcionam informação qualitativa do comportamento de cada parâmetro com a espessura da amostra. Partindo destas duas figuras é possível conhecer como estes

parâmetros saturam com a espessura da amostra. Além disso, a fig. 4.7 pode descrever o comportamento de  $A(t)$  com a espessura efetiva da amostra, uma vez que existe uma relação entre área ( $A(t)$ ) e a largura da linha ( $\Gamma$ ) dada pela equação (4.2). Neste sentido, podemos observar da fig. 4.7 que, a área total do espectro Mössbauer aumenta com a espessura da amostra até alcançar um valor de saturação a partir de uma espessura crítica. Um efeito similar é observado para a largura da linha ( $\Gamma$ ), que mostra uma dependência polinomial de potência com a espessura. Da mesma forma, a fig. 4.6 mostra que, a intensidade relativa de transmissão aumenta e satura rapidamente com a espessura, sendo sua espessura crítica de saturação é menor do aquela que possui a área e a largura da linha. Isto implica que aumentando a espessura da amostra, o efeito observado será de uma intensidade relativa de transmissão que alcança a saturação, enquanto que, a largura da linha continua aumentando até a área saturar.

Este último argumento é válido para explicar as diferentes relações 4:1 e 4:2 das intensidades relativas das linhas, para as diferentes espessuras 100 % e 25 %. Uma diminuição nas intensidades e nas larguras das linhas quando a espessura da amostra é reduzida em 3/4 se observa nas figuras 4.4 e 4.5. No entanto, a diminuição da linha 4 se faz mais clara pois ela conta com a contribuição de uma linha só, enquanto que as linhas 1 e 2 contam com quatro e duas contribuições, respectivamente. O efeito total é a redução mais pronunciada na linha 4. A tabela 4.1 mostra que a redução de 1/4 da espessura, diminui a largura da linha dos sítios de Fe de maior área, onde para o caso do  $\text{Fe}^{2+}(1,4)$  o  $\Gamma$  passa de 0,28 mm/s a 0,26 mm/s. A diminuição da área absoluta para cada sítio é também observada com a diminuição da espessura. É interessante comentar que a espessura da amostra afeta o formado espectro, largura de linha e área, mas não afeta os parâmetros hiperfinos.

A tabela 4.1 mostra os parâmetros hiperfinos da vonsonita para diferentes valores de espessura.

**Tabela 4.1 Parâmetros hiperfinos da ludwigita em função da espessura e temperatura.**

	(mm/s)	<b>Primeira Amostra</b>			<b>Segunda amostra</b>	
		300K(esp.1)	300K(esp.1/4)	310K(esp.1/4)	295K(esp.1)	295K(esp.1/4)
<b>Fe<sup>2+</sup>(1,4)</b>	$\delta_{IS}$	1,09(1)	1,06(1)	1,09(1)	1,09(1)	1,10(1)
	$\Delta E_Q$	1,93(1)	1,89(1)	1,86(1)	1,93(1)	1,92(1)
	$\Gamma$	0,29	0,26	0,26	0,28	0,26
	A(mm/s~%)	0,1267~43,4	0,0187~50,6(5)	0,0187~50,9	0,1188~43,9	0,0146~49,3
<b>Fe<sup>3+&gt;/3+</sup></b>	$\delta_{IS}$	0,39(1)	0,42(1)	-	0,42(1)	0,37(1)
	$\Delta E_Q$	0,91(1)	0,95(1)	-	0,92(1)	0,92(1)
	$\Gamma$	0,26	0,25	-	0,26	0,26
	A(mm/s~%)	0,0350~12,0	0,0063~17,1	-	0,0345~12,8	0,0052~17,5
<b>Fe<sup>3+&lt;/2.5+</sup></b>	$\delta_{IS}$	0,48(1)	0,50(1)	-	0,49(1)	0,52(1)
	$\Delta E_Q$	0,89(1)	0,81(1)	-	0,86(1)	0,86(1)
	$\Gamma$	0,26	0,26	-	0,26	0,26
	A(mm/s~%)	0,0470~16,1	0,0068~18,3(5)	-	0,0456~16,9	0,0053~17,7
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	$\delta_{IS}$	-	-	0,46(1)	-	-
	$\Delta E_Q$	-	-	0,86(1)	-	-
	$\Gamma$	-	-	0,28	-	-
	A(mm/s~%)	-	-	0,0129~35,2	-	-
<b>Fe<sup>2.5+/2+</sup></b>	$\delta_{IS}$	0,84(1)	0,81(1)	0,81(1)	0,85(1)	0,81(1)
	$\Delta E_Q$	1,43	1,44	1,43	1,44(1)	1,47(1)
	$\Gamma$	0,25	0,25	0,25	0,26	0,25
	A(mm/s~%)	0,0519~17,8	0,0054~14,0(5)	0,0051~13,9	0,0485~17,9	0,0045~15,3(5)
<b>Fe<sup>??</sup></b>	$\delta_{IS}$	1,49(1)	-	-	1,53(1)	-
	$\Delta E_Q$	1,11(1)	-	-	1,08(1)	-
	$\Gamma$	0,26	-	-	0,26	-
	A(mm/s~%)	0,0314~10,8	-	-	0,0228~8,4	-

$\delta_{IS}/Fe-\alpha$

O valor da espessura tem um efeito importante nos espectros Mössbauer tomados na fase paramagnética, o qual leva a uma correção nas áreas relativas para cada um dos quatro sítios presentes nos ajustes da fig. 4.4. Considerando os valores da tabela 4.1, em temperaturas menores de 300 K, a margem de erro na área relativa para o sítio do Fe<sup>2+</sup>(1,4) é ~ +6 %, para o sítio Fe<sup>2.5+</sup> ~ -3 ou -2%, para o sítio de Fe<sup>3+<</sup> ~ +5 % e para o sítio de Fe<sup>3+></sup> ~ +1 ou 2%. Podemos ver que um excesso entre ~ +9 a +11% da área total distribui-se entre os quatro sítios de Fe para os espectros da amostra com espessura fina. Este excesso de área provem do sítio fictício Fe<sup>??</sup>, o qual aparece nos ajustes dos espectros para amostras grossas.

**REFERÊNCIAS**

- [1] J. S. Swinnea and Hugo Steinfink. *American Mineralogist*. Volume 68, 827 (1983).
- [2] R. B. Guimarães, M. Mir, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. fontes, D. R. S. Candela, and E. Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. B* **60**, 6617 (1999).
- [3] R. A Brand. User guide. Normos Mössbauer fitting program. (1992).
- [4] W. Winkler. *Phys. Stat. Sol. (a)* **84**, 193 (1984).
- [5] G. J. Long, T. E. Cranshaw and G. Longworth. *Mössbauer Effect Ref. and Data Jour.* **6** (2), 42 (1983).
- [6] Gary J. Long. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. Vol 1. Plenum Press (1984).
- [7] J. M. Williams and J. S. Brooks. *Nuc. Inst. and Meth.* **128**, 363 (1975).
- [8] S. Margulies, P. Debrunner and. H. Fraunfelder. *Nuc. Inst. and Meth.* **21**, 217 (1963)

## CAPITULO 5

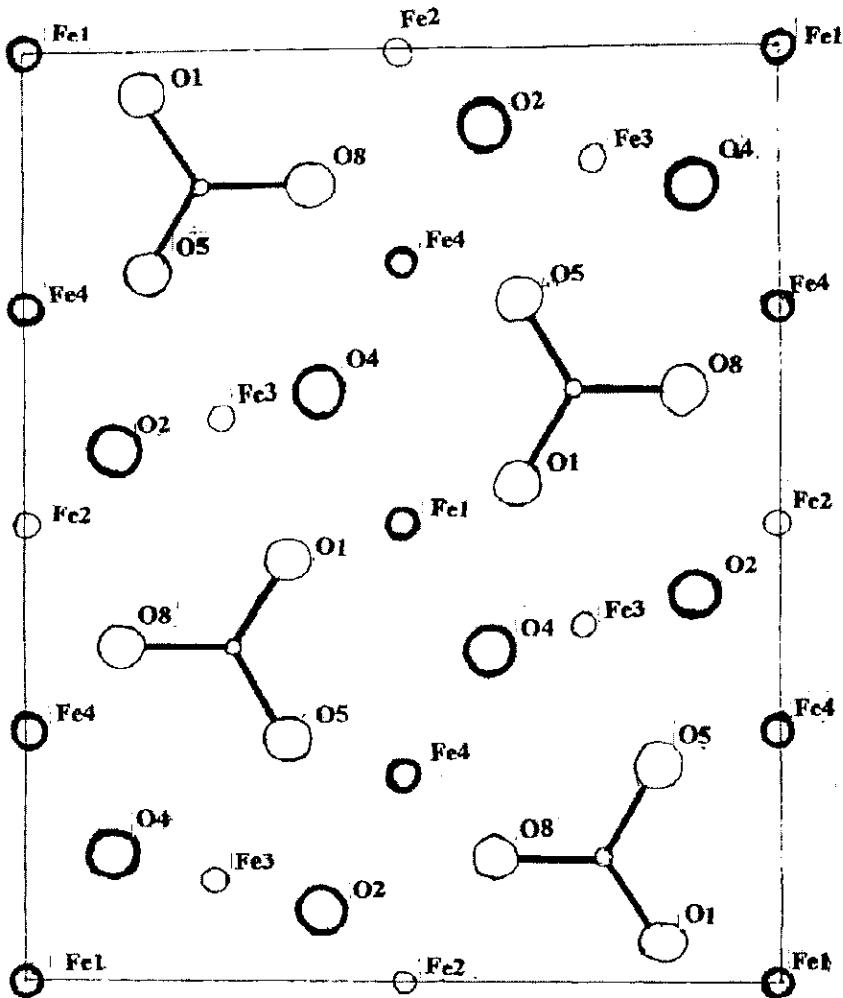
# MODELOS DE AJUSTE MÖSSBAUER PARA A LUDWIGITA $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

### 5.1 Introdução

Em geral, um espectro Mössbauer é uma representação das interações hiperfinas produzidas nos diferentes sítios do Fe. A complexidade de um espectro vai depender da natureza da interação hiperfina e do número de sítios de Fe não equivalentes na amostra. Porém, o modelo matemático proposto para ajustar os espectros tem que ser compatível com a realidade física que ocorre no ambiente eletrônico dos íons do Fe, ao mesmo tempo que se procura a solução mais fácil para o problema.

Os critérios adotados para ajustar os espectros Mössbauer da ludwigita do Fe  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  partem da consideração das pesquisas feitas por Swinnea e colaboradores [1]. Neste trabalho, os espectros obtidos entre 107 K e 296 K foram ajustados com 5 sítios do Fe paramagnéticos. A 296 K, os 5 sítios de Fe são distribuídos em dois sítios de íon divalente  $\text{Fe}^{2+}$  em posições cristalográficas independentes Fe1 e Fe4, sítios de íon trivalente  $\text{Fe}^{3+}$  e de valência intermediária  $\text{Fe}^{2.5+}$  nos cluster trinuclear Fe3-Fe2-Fe3 (ver fig. 5.1). No entanto, o algoritmo matemático utilizado não é compatível com o ajuste do espectro experimental. Neste modelo os ajustes são feitos utilizando singletos, os quais são emparelhados para formar dubletos. Porém, se faz uma comparação entre os ajustes de singletos emparelhados com os dubletos de parâmetros hiperfinos apontados na referência de Swinnea.





5.1 *Projeção da ludwigita no plano (001). O círculo menor é o Boro. Os círculos sombreados são os átomos em  $z=0$ , e os círculos não sombreados são os átomos em  $z=1/2$ . O eixo  $a$  é horizontal e o  $b$  vertical.*

Um segundo modelo de ajuste dos espectros Mössbauer da ludwigita do Fe considera cinco singletos associados a cinco ambientes de Fe paramagnéticos não equivalentes. Mesmo que o modelo ajusta bem os espectros experimentais, ele é descartado pelo fato da ordem dos parâmetros hiperfinos não guardar relação com os estados de oxidação do Fe na estrutura da ludwigita.

Um terceiro modelo de ajuste foi feito considerando 5 dubletos associados a sítios de Fe paramagnéticos, com valência divalente, trivalente e intermediária distribuídos nas posições cristalográficas de acordo com o critério tomado no primeiro modelo [1,2]. A temperatura ambiente, os 5 dubletos reproduzem muito bem o espectro experimental, mas este modelo é descartado, pois as áreas relativas dos sítios não guardam relação com os cálculos baseados nas ocupações dos cátions na estrutura [2,3] e, com as áreas relativas dos sítios do Fe a baixa temperatura.

Uma quarta tentativa de ajuste foi feita considerando os mesmos íons de Fe com valência divalente, trivalente e intermediária, mas mudando os valores dos parâmetros hiperfinos de um dos sítios divalentes (íon  $\text{Fe}^{2+}$  em 1), que permitiu nos aproximarmos a relação de áreas esperada teoricamente, aliás da mesma relação de áreas a baixa temperatura.

A temperaturas acima da ambiente, os espectros foram ajustados com 4 sítios correspondentes a dois íons de Fe divalente, um trivalente e outro de valência intermediária. Levando em consideração os argumentos anteriores, só aquele sítio de  $\text{Fe}^{2+}$  na posição 1 muda de parâmetros hiperfinos para cada modelo utilizado. Mas uma delocalização de carga é observada nos dois modelos anteriores.

*Na realidade, estes dois últimos modelos de ajustes mostraram que, os espectros experimentais Mössbauer medidos no intervalo 113 K-450K estavam influenciados pelo efeito da espessura da amostra grossa. A discussão e as correções deste efeito sobre os resultados dos ajustes é mostrado no capítulo anterior ( seção 4.2.5). Além disso, o modelo de ajuste mais consistente é mostrado em detalhe no próximo capítulo que trata da 'Discussão dos resultados da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ '. No entanto, uma apresentação dos resultados dos diferentes ajustes mostra a sistemática utilizada no desenvolvimento do trabalho desta tese.*

Os ajustes dos espectros para temperaturas abaixo da primeira transição magnética são muitos complicados, pois eles apresentam interações hiperfinas combinadas. Cabe apontar que até o momento nenhum trabalho sobre estudos Mössbauer neste sistema para  $T < 113 \text{ K}$  foi reportado na literatura [4]. Assim, dois modelos de ajuste foram propostos

considerando que o sistema apresenta duas transições de ordem magnética: uma primeira abaixo de 113 K e a segunda abaixo de 74 K.

O primeiro modelo para ajustar na faixa de temperaturas entre  $74 \text{ K} < T < 113 \text{ K}$  considera 5 sítios de íons de Fe divalente, trivalente e de valência intermediária apresentando interação hiperfina combinada, produto do ordenamento dos sítios de Fe. Aliás um dos íons do  $\text{Fe}^{2+}$  (posição 1) permanece paramagnético (PM) até 74 K. Na faixa da segunda transição entre  $4 \text{ K} < T < 74 \text{ K}$ , os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando 9 sítios de Fe com interação hiperfina combinada. Estes 9 sítios são originados do fato de que, os 4 sítios de Fe ordenados entre  $74 \text{ K} < T < 113 \text{ K}$ , se desdobram em dois e se ordenam de forma diferente; enquanto que, o sítio  $\text{Fe}^{2+}$  na posição 1 deixa de ser PM e se ordena completamente para  $T < 74 \text{ K}$ .

Um segundo modelo considera o fato de que os sítios de Fe desdobrados depois na segunda ordem devem ser os mesmos sítios com orientações magnéticas diferentes. Assim, eles tem os mesmos valores de deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS), apresentando ângulos  $\theta$  (ângulo formado entre a direção do campo hiperfino e a componente em Z do gradiente de campo elétrico) e campos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ) diferentes.

Neste capítulo, apresentamos os resultados mais importantes dos ajustes dos espectros Mössbauer de acordo com os modelos anteriormente citados. A discussão destes resultados será apresentada no próximo capítulo.

## **5.2 Primeiro modelo. Comparação entre os ajustes com singletos emparelhados e os ajustes com dubletos simétricos segundo o critério de Swinnea [1].**

O primeiro modelo consiste basicamente em considerar as análises de Swinnea e colaboradores dos ajustes dos espectros Mössbauer da ludwigita de Fe entre as temperaturas de 107 K e 300 K, quer dizer, no estado paramagnético. Os espectros a baixas temperaturas foram coletados usando um criostato fechado da marca Air Products Displex model CS-202. O controle da temperatura foi acompanhado comparando a saída da voltagem de um diodo de silício calibrado com um voltagem padrão e usa-se isto no ciclo de esfriamento. Algo marcante que eles apontam é que a coleção de dados era interrompida

quando o criostato estava operando. Isto poderia ser um indicativo da instabilidade do sistema criogênico nestas medidas. Os espectros foram ajustados utilizando o programa de Stone e colaboradores [5], o qual permite ajustar com uma soma de Lorentzianas utilizando o método não linear de Gauss. O valor de 0,126 mm/s foi adicionado a todas as posições dos picos com o fim de corrigir o deslocamento da fonte na matriz de Ródio com os resultados expressos em relação ao ferro metálico. A figura 5.2 mostra os espectros Mössbauer e seus ajustes apresentados na ref. [1], enquanto que, a tabela 5.1 mostra os valores dos parâmetros hiperfinos.

Neste modelo, o procedimento do ajuste está baseado em 5 sítios de Fe. O algoritmo empregado consiste em colocar 8 linhas e emparelhá-las convenientemente com a finalidade de obter 5 dubletos paramagnéticos. A linha 1 está emparelhada com a 4, a 5 com a 6. As linhas 2 e 3 são emparelhadas com a 8 e 7, respectivamente. Aliás, as áreas de 2 e 3 são iguais às áreas das linhas 8 e 7, enquanto que a área restante a baixa velocidade não é igual a soma das áreas das linhas 4, 5 e 6. Por exemplo, a temperatura ambiente a área é aproximadamente a metade da soma das três áreas, e a baixas temperaturas  $\sim 1/3$  delas. Assim, pode se ver que o pico de absorção localizada na velocidade mais baixa deveria ser composto de 5 linhas sobrepostas, mas na verdade ele só é composto de três.

Do mesmo modo, observa-se uma assimetria dos dubletos formados pelos picos 1-4, 1-5, e 1-6, enquanto os dubletos formados com 3-7 e 3-8 são simétricos. A assimetria de um doubleto geralmente apresenta-se nos seguintes casos: a) anisotropia da orientação do cristal com o foton  $\gamma$  incidente [6], b) fator  $f$  anisotrópico (efeito de Goldanskii-Karyagin) [6,7,8], ou (c) sistemas paramagnéticos que apresentam relaxação de tipo magnética e/ou elétrica [9,10,11,12,13,14,15,16]. Pelo fato da amostra ser policristalina e a fonte Mössbauer não estar polarizada, os dois primeiros argumentos deixariam de ser válidos, enquanto o terceiro precisaria um modelo físico muito complexo para explicar os resultados. Isto limita a confiabilidade do modelo de ajuste, mesmo que a curva resultante reproduza muito bem o espectro experimental.

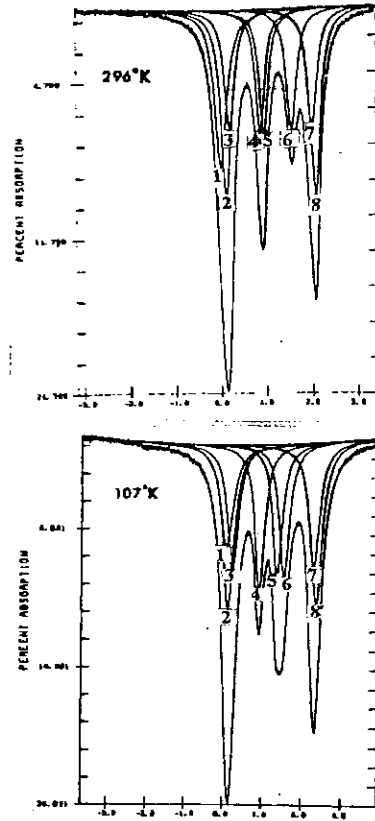


Figura 5.2 Espectros Mössbauer da ludwigita do Fe em função da temperatura reproduzidas da ref. [1]. O eixo horizontal é a velocidade em mm/s.

Tabela 5.1 Parâmetros Mössbauer da ludwigita do Fe em função da temperatura[1]

Picos		296K	267K	237K	212K	173K	131K	107K
1-4	IS*	0.448(2)	0.435(1)	0.446(2)	0.452(3)	0.458(2)	0.476(2)	0.500(6)
	Q	0.874(2)	0.834(1)	0.832(2)	0.836(3)	0.860(2)	0.869(2)	0.851(6)
	Γ	0.260(2)	0.296(2)	0.294(2)	0.296(2)	0.283(2)	0.282(2)	0.306(2)
	A	0.178(1)	0.193(2)	0.193(1)	0.194(1)	0.200(1)	0.200(1)	0.202(1)
1-5	IS	0.491(2)	0.592(1)	0.636(2)	0.658(3)	0.678(2)	0.704(2)	0.730(6)
	Q	0.961(2)	1.150(1)	1.214(2)	1.246(3)	1.299(2)	1.327(2)	1.311(6)
	Γ	0.260(2)	0.301(2)	0.306(3)	0.309(4)	0.276(4)	0.276(4)	0.300(2)
	A	0.178(1)	0.193(2)	0.194(2)	0.195(3)	0.184(4)	0.182(5)	0.180(1)
1-6	IS	0.794(1)	0.789(1)	0.789(2)	0.790(3)	0.785(2)	0.795(2)	0.817(6)
	Q	1.567(1)	1.542(1)	1.520(2)	1.511(3)	1.513(2)	1.507(2)	1.484(6)
	Γ	0.269(2)	0.281(2)	0.286(2)	0.289(3)	0.284(3)	0.284(3)	0.300(2)
	A	0.180(1)	0.175(1)	0.180(2)	0.179(2)	0.189(3)	0.187(4)	0.180(1)
3-7	IS	1.111(4)	1.151(3)	1.178(5)	1.189(5)	1.211(4)	1.238(4)	1.257(7)
	Q	1.816(4)	1.878(3)	1.918(5)	1.968(5)	1.986(4)	2.029(4)	2.052(7)
	Γ	0.273(2)	0.323(2)	0.323(2)	0.320(2)	0.294(2)	0.301(1)	0.337(2)
	A	0.180(9)	0.147(1)	0.143(9)	0.169(12)	0.141(7)	0.152(8)	0.188(10)
2-8	IS	1.112(3)	1.136(2)	1.158(3)	1.171(5)	1.201(3)	1.228(3)	1.234(6)
	Q	1.970(3)	2.030(2)	2.090(3)	2.135(5)	2.169(3)	2.200(3)	2.231(6)
	Γ	0.273(2)	0.323(2)	0.323(2)	0.320(2)	0.294(2)	0.301(1)	0.337(2)
	A	0.285(9)	0.293(1)	0.290(9)	0.262(12)	0.287(7)	0.279(8)	0.249(10)

\* Deslocamento isomérico (IS) em mm/s relativo ao Fe metálico. A é a fração de área total de cada doubleto. A desviação estandar está entre parênteses.

A característica mais interessante deste modelo aprecia-se no deslocamento da linha 5 para velocidades maiores quando a temperatura diminui. As linhas fixas características no espectro, linhas 2-8 e 3-7, podem ser atribuídas a dois íons de Fe divalentes nas posições cristalograficamente independentes Fe1 e Fe4. Os parâmetros com os quais se ajustam as linhas 3-4 e 3-5, à temperatura ambiente, são característicos do Fe<sup>3+</sup>. O estado de valência intermediária caracterizado pelas linhas 3-6 são atribuídos à presença na estrutura cristalina de transferência de carga, delocalização de elétrons, ou talvez ambos processos.

A figura 5.3 mostra os parâmetros hiperfinos em função da temperatura obtidos por Swinnea e colaboradores. Da comparação das figuras 5.3(a) e 5.3(b) vemos que nos íons do Fe<sup>2+</sup>, os valores de IS e QS diminuem quando a temperatura aumenta, enquanto que, para o Fe<sup>3+</sup> esta diminuição se faz mais suave. A diminuição do IS com a temperatura poderia ser atribuído ao efeito Doppler de segunda ordem [17] (comentado no capítulo 6), enquanto que, uma dependência de QS com a temperatura tem sido visto em compostos ferrosos de alto spin e férricos de baixo spin [17,18,19,20,21]. Supondo que o fator  $f$  é o mesmo para todos os sítios, as áreas relativas em função da temperatura permitem obter informação acerca das mudanças que acontecem nos diferentes sítios do Fe. Na Fig. 5.3(c) não vemos mudança alguma importante, quer dizer, a delocalização de carga ou fenômeno de salto eletrônico ou talvez ambos efeitos não estão relacionados com o comportamento destas áreas.

Uma rápida comparação é feita entre os ajustes dos espectros Mössbauer para temperaturas de 300 K e 116 K, tomando como espectros experimentais os que nós medimos e parâmetros hiperfinos semelhantes ao referido na tabela 5.1. A figura 5.4 mostra o ajuste feito com 5 dubletos simétricos, atribuídos a sítios de Fe paramagnéticos, cujos parâmetros hiperfinos, deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS), largura de linha ( $\Gamma$ ) e área relativa (A%) são tabulados em tab. 5.2. Utilizou-se para estes ajustes o programa Normos Site de ajuste Mössbauer [14]. Além disso, a curva teórica (envolvente vermelha) não ajusta bem a curva experimental, tanto a 300 K como a 116K.

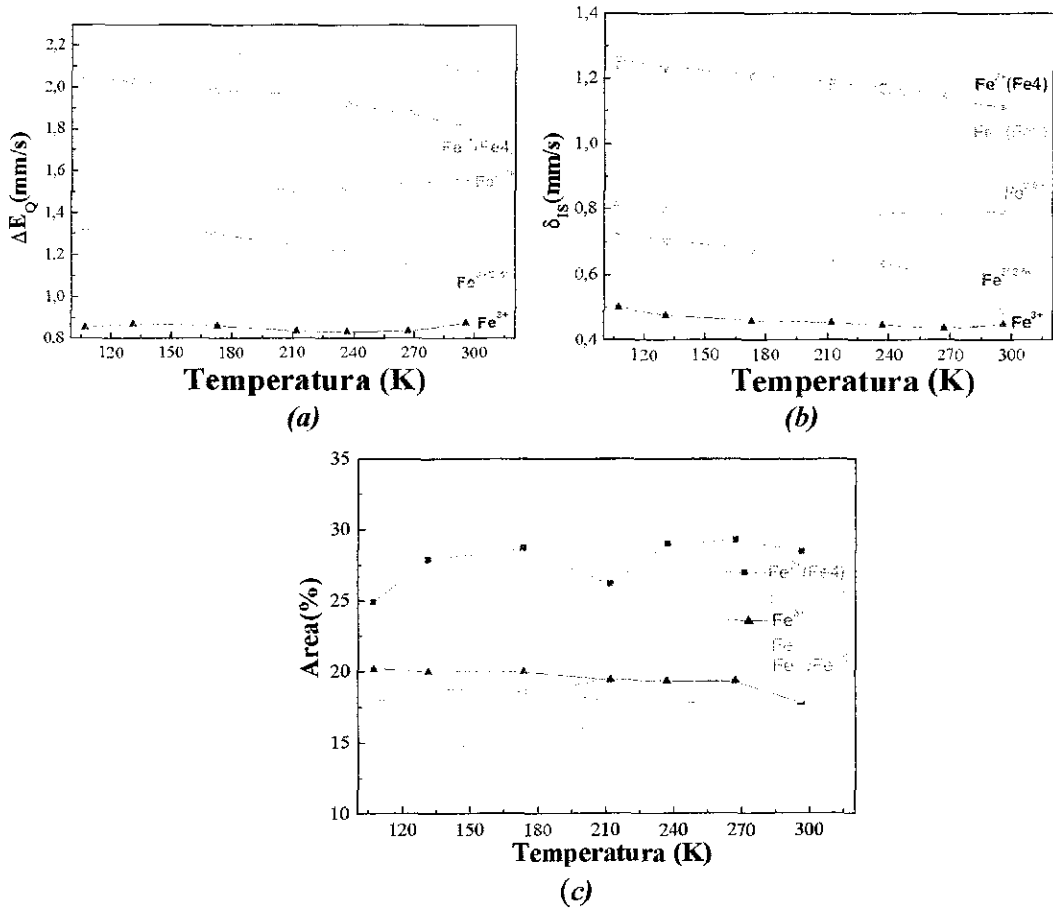


Figura 5.3 Parâmetros hiperfinos da vonsonita em função da temperatura.

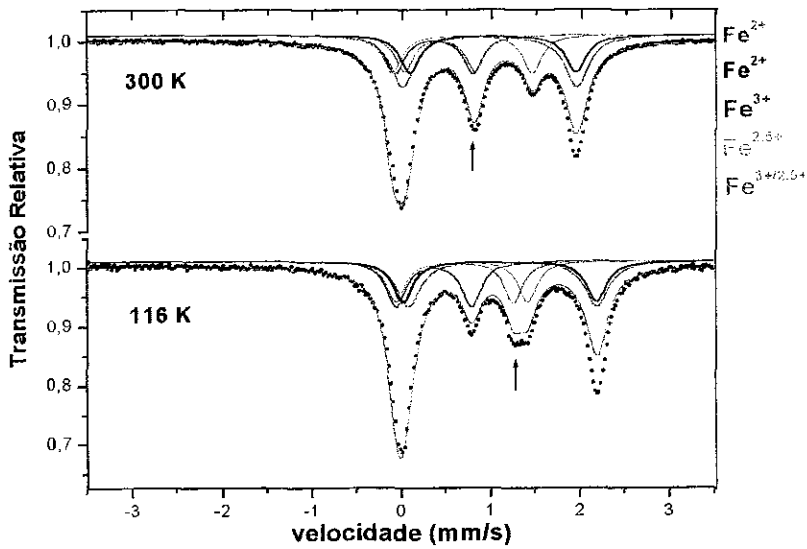


Figura 5.4 Espectros Mössbauer da vonsonita nas temperaturas 300 K (ambiente) e 116 K segundo os parâmetros propostos pelo trabalho de Swinnea et al. [1].

O ajuste em 300 K apresenta os mesmos ambientes do Fe proposto pelo Swinnea e colaboradores [1], quer dizer, dois íons divalentes nas posições Fe1 e Fe4 independentes, dois íons do Fe trivalente e um divalente no grupo de sítios Fe3-Fe2-Fe3. Pode-se observar que a linha do espectro sinalizada com uma flecha desloca-se para velocidades maiores quando a temperatura diminui. Além disso, comparando as tabelas 5.1 e 5.2, as larguras de linha em nossos ajustes são menores do que aquelas obtidos no ajuste de Swinnea. É conhecido que o sistema para medidas Mössbauer a baixas temperatura DIXPLEX é muito sensível a vibrações externas, e que se reflete num aumento da largura de linha do espectro. Neste caso, este argumento poderia ser tomado como válido para explicar as larguras de linha aumentadas no trabalho de Swinnea. Porém, o modelo de ajuste proposto pelo Swinnea seria questionado tanto pela assimetria dos dubletos como pelas medidas experimentais feitas, que se refletem nos ajustes dos espectros a 300 K e a 116 K.

**Tabela 5.2 Parâmetros hiperfinos da Ludwigita nas temperaturas 300 K e 116 K obtidos com base no modelo de Swinnea e considerando dubletos simetricos.**

Ion	Parâmetros hiperfinos	300 K	116K
Fe <sup>2+</sup> (Fe4)	$\delta_{IS}(\text{mm/s})^*$	1,08(1)	1,25(1)
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	1,94	2,10
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,32	0,32
	A(%)	30,1	25
Fe <sup>2+</sup> (Fe1)	$\delta_{IS}(\text{mm/s})$	1,12(1)	1,21
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	1,85(1)	2,16
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,27	0,27
	A(%)	18,1	18,9
Fe <sup>3+</sup>	$\delta_{IS}(\text{mm/s})$	0,46	0,49
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	0,88	0,85
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,26	0,26
	A(%)	18,1	20,2
Fe <sup>3+/2.5+</sup>	$\delta_{IS}(\text{mm/s})$	0,52(1)	0,74(1)
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	0,79	1,25(2)
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,25	0,25
	A(%)	16,3	18,2
Fe <sup>2.5+</sup>	$\delta_{IS}(\text{mm/s})$	0,78(1)	0,79(2)
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	1,56	1,48
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,25	0,25
	A(%)	17,4	17,6

$\delta_{IS}(\text{mm/s})^*$  referido ao Fe metálico.



### 5.3 Segundo modelo de ajuste: Ajuste com singletos

A abordagem do segundo modelo de ajuste contempla a superposição de cinco singletos atribuídos à presença de cinco diferentes ambientes de Fe paramagnéticos. Este modelo, a priori, serviu para fazermos uma análise do comportamento das larguras de linha em função da temperatura e assim poder testar outros modelos de ajustes.

A figura 5.5 mostra os ajustes dos espectros Mössbauer em função da temperatura. De uma rápida comparação pode-se ver que a linha numerada com 3 desloca-se para velocidades maiores quando a temperatura diminui. Isto poderia servir como indicativo de alguma mudança na carga acontecendo num dos sítios do Fe nesta faixa de temperaturas. A tabela 5.3 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste.

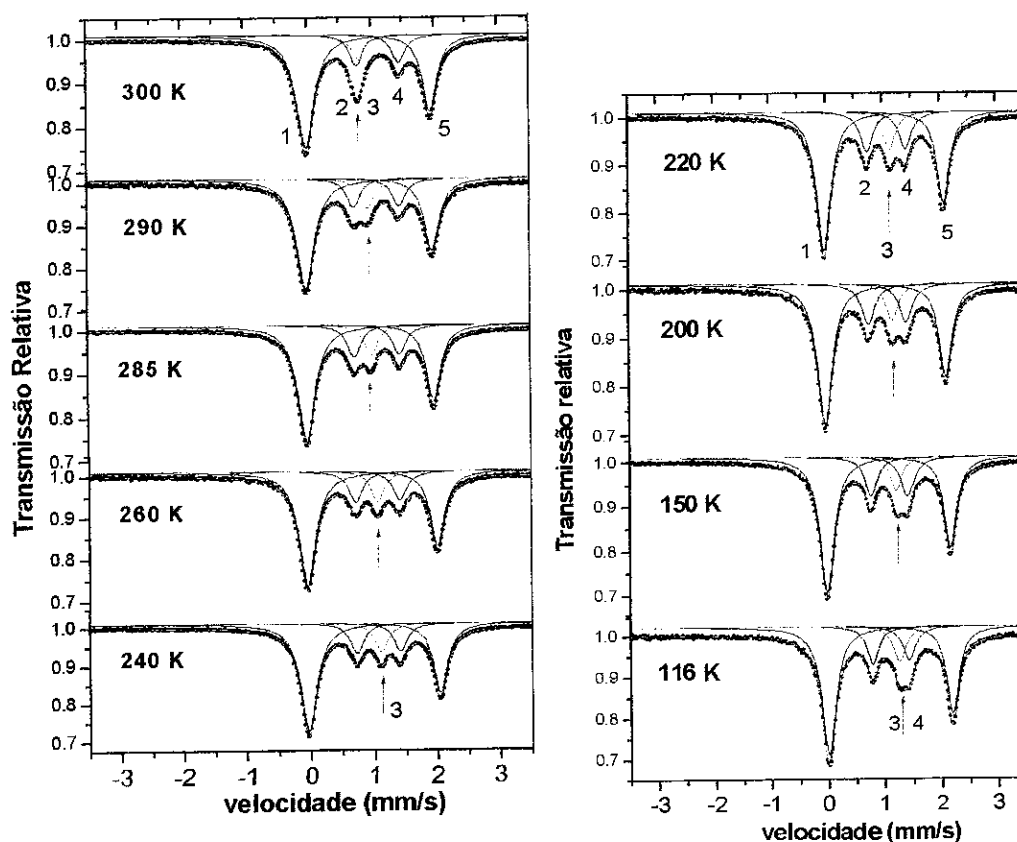


Figura 5.5 Espectros Mössbauer da Ludwigita do Fe em função da temperatura. Ajuste com cinco singletes.

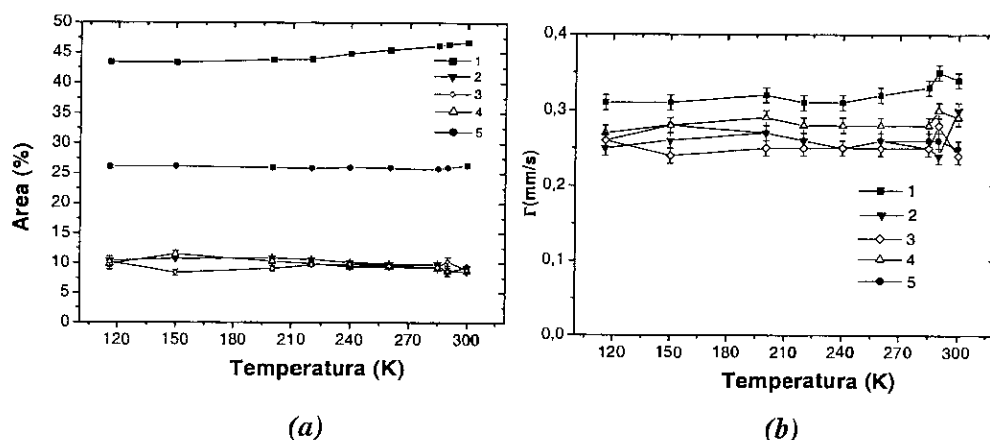
**Tabela 5.3** Parâmetros hiperfinos da Ludwigita em função da temperatura para o modelo de ajuste com singletos.

Sítios	300 K	290 K	285 K	260 K	240 K	220 K	200 K	150 K	116 K	
<b>1</b>	$\delta_{IS}^*$	0,096	0,084	0,084	0,089	0,087	0,085	0,090	0,106	0,111
	$\Gamma^*$	0,34(1)	0,35(1)	0,33(1)	0,32(1)	0,31(1)	0,31(2)	0,32(1)	0,31(1)	0,31(1)
	A(%)	46,7(1)	46,4(1)	46,1(1)	45,4(2)	44,8(1)	43,9(1)	43,8(2)	43,3(1)	43,4(2)
<b>2</b>	$\delta_{IS}^*$	0,944	0,834	0,833	0,832	0,84	0,853	0,866	0,889	0,901
	$\Gamma^*$	0,30(1)	0,24(1)	0,25(1)	0,26(1)	0,25(1)	0,26(1)	0,27(1)	0,26(1)	0,25(1)
	A(%)	9,3(4)	8,6(7)	9,8(2)	9,8(2)	10,1(1)	10,6(2)	10,9(2)	10,7(1)	10,4(2)
<b>3</b>	$\delta_{IS}^*$	0,894	1,061	1,10	1,183	1,223	1,257	1,282	1,331	1,367
	$\Gamma^*$	0,24(1)	0,28(1)	0,25(1)	0,25(1)	0,25(1)	0,25(1)	0,25(1)	0,24(1)	0,26(1)
	A(%)	8,9(4)	10,3(7)	9,3(3)	9,5(3)	9,8(3)	9,7(3)	9,1(4)	8,4(5)	10,2(9)
<b>4</b>	$\delta_{IS}^*$	1,563	1,551	1,547	1,531	1,527	1,526	1,523	1,523	1,536
	$\Gamma^*$	0,25(1)	0,26(1)	0,26(1)	0,26(1)	0,25(1)	0,26(1)	0,27(1)	0,28(1)	0,26(1)
	A(%)	8,6(1)	8,7(1)	9,1(1)	9,4(2)	9,4(2)	9,9(2)	10,3(4)	11,5(5)	9,8(9)
<b>5</b>	$\delta_{IS}^*$	2,056	2,075	2,088	2,127	2,16	2,194	2,22	2,278	2,304
	$\Gamma^*$	0,29(1)	0,30(1)	0,28(1)	0,28(1)	0,28(1)	0,28(1)	0,29(1)	0,28(1)	0,27(1)
	A(%)	26,4(1)	26,0(1)	25,7(1)	25,9(2)	26,0(1)	25,9(1)	26,0(2)	26,29(1)	26,1(2)

$\delta_{IS}(\text{mm/s})^*$  e  $\Gamma^*$  estão em mm/s. Aliás,  $\delta_{IS}(\text{mm/s})^*$  está referido ao Fe metálico.

Da tabela 5.3 podemos ver que os valores do deslocamento isomérico do sítio 5 ( $\sim 2.0$  mm/s) não estão dentro do intervalo característico dos sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  mesmo que eles estejam em configurações eletrônicas de alto ou baixo spin [22]. Aliás, o sítio 1, pela ordem de grandeza de seu IS poderia ser atribuído a um sítio de  $\text{Fe}^{3+}$  com baixo spin ( $S=1/2$ ) ou  $\text{Fe}^{2+}$  com baixo spin ( $S=0$ ). Geralmente, quando o IS não pode dar o estado de oxidação do Fe, então o desdobramento quadrupolar ajuda a solucionar este problema [22]. Neste modelo, este critério não seria adotado posto que os sítios carecem de interação quadrupolar. Este fato limita a confiabilidade do modelo de ajuste.

A característica mais importante deste modelo observa-se no comportamento das larguras de linha e áreas relativas com a temperatura. As figuras 5.6 (a) e 5.6(b) mostra a dependência da área relativa percentual e a largura de linha dos sítios com a temperatura, respectivamente.



**Figura 5.6 (a) Área em função da temperatura. (b) Largura de linha em função da temperatura. Ajuste com singletos.**

A fig. 5.6 (a) mostra que as linhas 1 e 5 tem a maior fração de área total ( $\sim 70\%$ ). Isto poderia ser tomado como uma referência para qualquer outra abordagem de ajuste, posto que a maior fração da área dos sítios encontram-se localizados nestas duas linhas. Assim mesmo, a linha 3 mantém a área constante, o que permitiria supor que o sistema não tem transição alguma nesta faixa de temperatura, sendo o processo de transferência de carga o único fenômeno físico existente. Na fig. 5.6 (b) observamos um aspecto interessante com respeito à natureza dos sítios. Pela ordem das larguras de linha ( $0,24$  mm/s

a 0,35 mm/s), um ajuste com distribuições ficaria totalmente descartado. Desta forma, qualquer tentativa de ajuste deveria contemplar um sistema de sítios cristalinos de Fe. Porém, esta abordagem de ajuste com singletos é abandonada, mas ela serviu para definir a natureza cristalina dos sítios, além de, obter uma relação entre as áreas nas diferentes posições das linhas do espectro.

#### **5.4 Terceiro modelo de Ajuste. Ajuste com dubletos simétricos. Primeira tentativa de incluir o $\text{Fe}^{2+}$ (Fe1) (ou $\text{Fe}^{??}$ ).**

Neste modelo, os espectros Mössbauer da ludwigita do Fe são ajustados com 5 dubletos simétricos, entre as temperaturas de  $113 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ , os quais poderiam ser associados a 5 sítios do Fe paramagnéticos. Esta abordagem considera o fato do sistema apresentar fenômenos de saltos eletrônicos ou delocalização de carga, ou talvez, ambos efeitos. Partindo do espectro a temperatura ambiente (300 K), a carga dos íons do Fe no sistema teria que ser distribuída da seguinte forma: dois sítios do  $\text{Fe}^{2+}$  nas posições cristalograficamente independentes Fe1 e Fe4, dois sítios do  $\text{Fe}^{3+}$  e um sítio de valência intermediária  $\text{Fe}^{2.5+}$  nas triades Fe3-Fe2-Fe3. Considerando a discussão anterior com relação as áreas e larguras de linha dos espectros, aliás das ordens de grandeza dos parâmetros hiperfinos como deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) destes íons, o problema resume-se em como incluir o sítio do íon de  $\text{Fe}^{2+}$  da posição Fe1. Supondo um íon de  $\text{Fe}^{2+}$  na configuração eletrônica de alto spin ( $S=2$ ), então  $0,8 \text{ mm/s} \leq \delta_{\text{IS}} (\text{IS/ Fe-}\alpha) \leq 1,5 \text{ mm/s}$  [ 23]. Na realidade, pela forma do espectro experimental existem só duas possibilidades de incluir este sítio do  $\text{Fe}^{2+}$ . Uma delas será abordada nesta seção.

A fig. 5.7 mostra os espectros experimentais da ludwigita do Fe entre as temperaturas de  $113 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ . Podemos observar um alargamento na linha sinalizada com a flecha em 300 K em comparação com aquele de 310 K. Este fato permite ajustar com mais um sítio nas temperaturas abaixo de 300 K. Observa-se, também, o deslocamento da linha sinalizada com uma flecha a velocidades maiores, o qual é um indicativo de alguma mudança de carga num dos sítios no sistema. Para temperaturas menores que 116 K

observa-se um alargamento de todas as linhas do espectro. Isto poderia ser atribuído ao início de um processo de relaxação magnética no sistema.

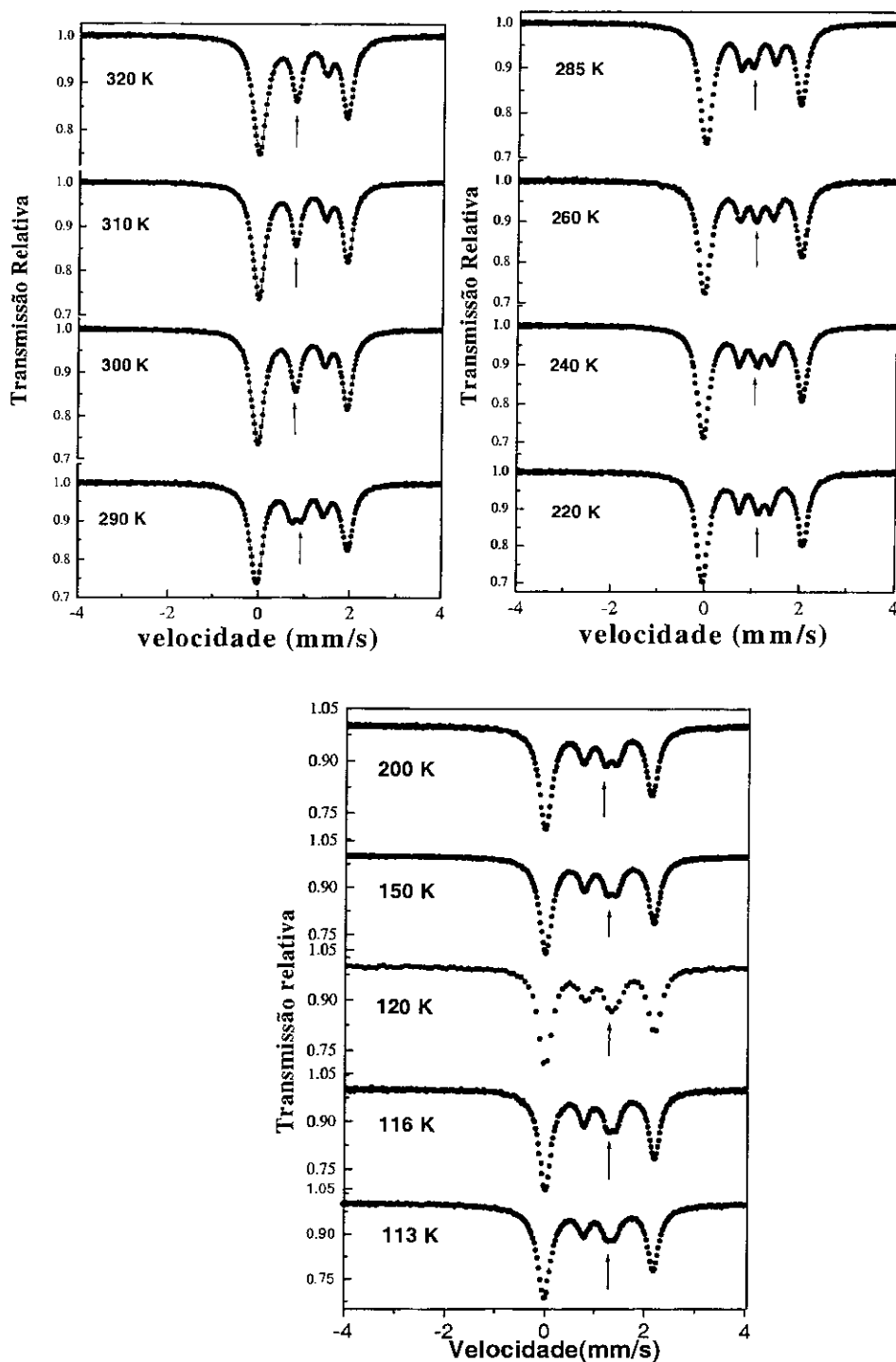


Figura 5.7 Espectros Mössbauer experimentais em função da temperatura,  $113\text{ K} \leq T \leq 320\text{ K}$ .

A figura 5.8 mostra os espectros Mössbauer ajustados para este intervalo de temperaturas.

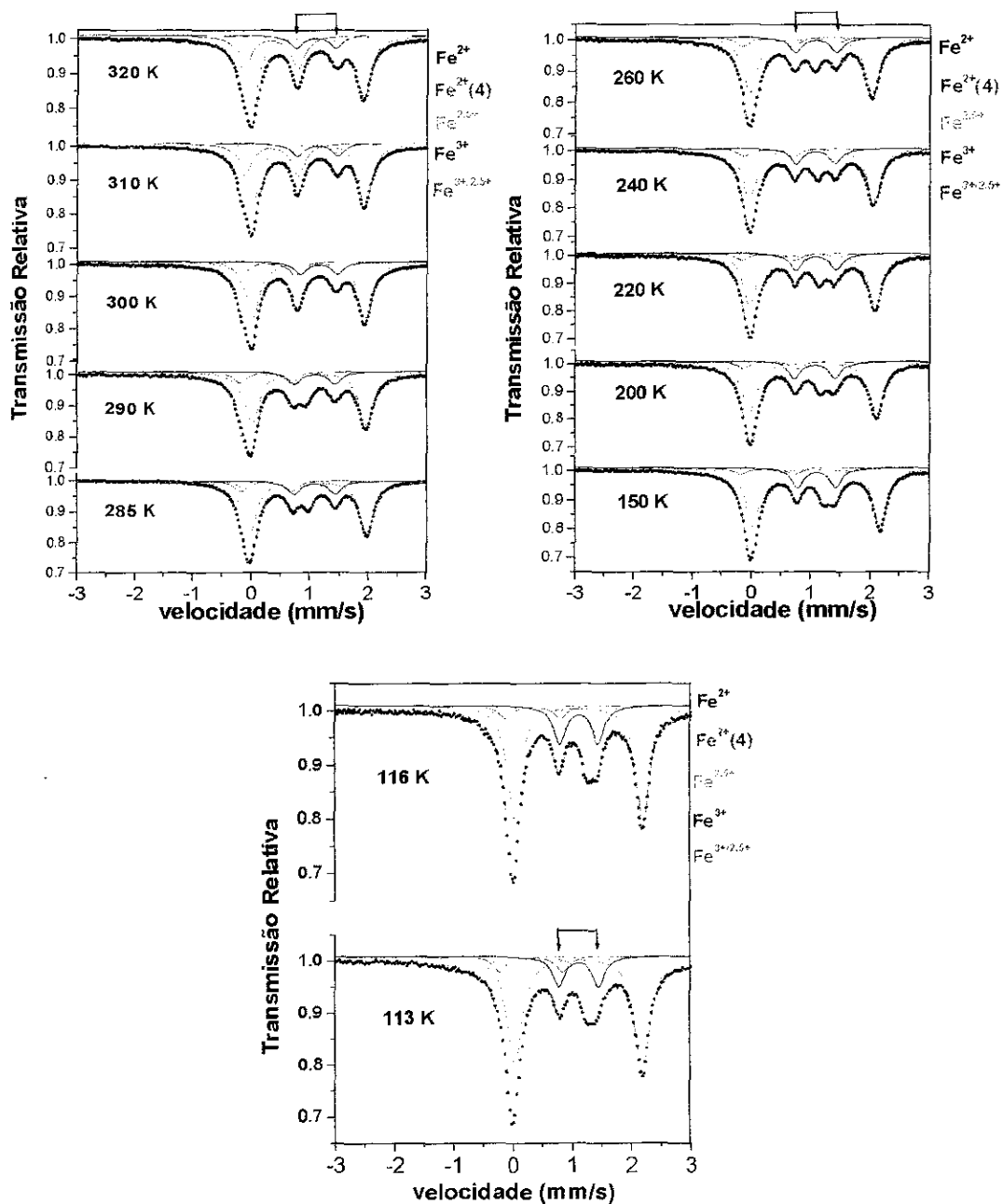


Figura 5.8 Espectros Mössbauer ajustados com o terceiro modelo. A envolvente vermelha é a curva teórica. Observa-se a posição do  $\text{Fe}^{2+}$  na posição FeI (cor preta) marcado com flechas.

Da mesma maneira, a tabela 5.4 apresenta os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos destes ajustes.

**Tabela 5.4 Parâmetros hiperfinos da Ludwigita em função da temperatura para o terceiro modelo de ajuste.**

Sítio		320 K	310 K	300 K	290 K	285 K	260 K
<b>Fe<sup>2+</sup></b> <b>(Fe1)</b>	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	1,08(1)	1,08(1)	1,09(1)	1,10(1)	1,10(1)	1,12(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	1,87(1)	1,90(1)	1,92(1)	1,95(1)	1,96(1)	2,01(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,30(1)	0,28	0,29	0,30(1)	0,29(1)	0,30(1)
	A(%)	53,6(5)	53,1	53,3(1)	53,6(1)	53,0(2)	53,8(3)
<b>Fe<sup>2+</sup></b> <b>(Fe4)</b>	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	1,22(1)	1,23	1,23(1)	1,20(2)	1,20(1)	1,18(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,68	0,68	0,68(1)	0,67(4)	0,70(1)	0,68(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,26	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25
	A(%)	6,5(3)	9,9	9,9(1)	10,9(2)	11,3(1)	12,4(2)
<b>Fe<sup>3+</sup></b> <b>(3-2-3)</b>	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,44(1)	0,44(1)	0,40(1)	0,36(1)	0,36(1)	0,37(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,89(1)	0,92(1)	0,95(1)	0,87(1)	0,86(1)	0,84(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,27
	A(%)	30,9(3)	28,7(1)	13,0(1)	10,3(3)	9,8(2)	8,2(2)
<b>Fe<sup>2.5+</sup></b> <b>(3-2-3)</b>	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,84(1)	0,83(1)	0,80(1)	0,81(4)	0,80	0,80
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	1,42(3)	1,43(2)	1,47(1)	1,50(1)	1,48(4)	1,48(6)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,27	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
	A(%)	9,0(4)	8,2(1)	7,9(1)	6,6(2)	6,6(2)	5,9(3)
<b>Fe<sup>3+/2.5+</sup></b> <b>(3-2-3)</b>	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	-	-	0,49(1)	0,55(1)	0,57(1)	0,60(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	-	-	0,90(1)	1,03(1)	1,06(1)	1,15(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	-	0,26	0,26	0,26	0,26
	A(%)	-	-	15,4(1)	18,6(3)	19,6(2)	19,8(2)

$\delta_{IS}^*$  relativo ao Fe metálico.

Sítio		240 K	220 K	200 K	150 K	116 K	113 K
<b>Fe<sup>2+</sup></b> <b>(Fe1)</b>	$\delta_{IS}^*(\text{mm/s})$	1,13(1)	1,14(1)	1,16(1)	1,18(1)	1,20	1,22(1)
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	2,05(1)	2,10(1)	2,12	2,18	2,19	2,14(1)
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,29	0,27(1)	0,27	0,29	0,29	0,36(1)
	A(%)	53,2(2)	50,9	50,3	50,9	49,5	57,2(2)
<b>Fe<sup>2+</sup></b> <b>(Fe4)</b>	$\delta_{IS}^*(\text{mm/s})$	1,18(1)	1,20(1)	1,22(1)	1,22	1,24(1)	1,23
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	0,67(1)	0,69(1)	0,67(1)	0,68	0,65(1)	0,63(1)
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,28
	A(%)	13,1(1)	14,3(2)	14,2(2)	15,1(1)	15,1(2)	12,4(2)
<b>Fe<sup>3+</sup></b> <b>(3-2-3)</b>	$\delta_{IS}^*(\text{mm/s})$	0,38(1)	0,38(1)	0,37(1)	0,42	0,41	0,41
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	0,87(1)	0,89(1)	0,87	0,94	0,91	0,95(1)
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,28
	A(%)	7,9(1)	8,0(2)	8,5(2)	8,6(1)	9,2(2)	9,0(2)
<b>Fe<sup>2.5+</sup></b> <b>(3-2-3)</b>	$\delta_{IS}^*(\text{mm/s})$	0,80	0,83	0,84	0,82(1)	0,82(1)	0,80(1)
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	1,46(1)	1,25(1)	1,22(1)	1,20(1)	1,21(1)	1,22(1)
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25	0,27
	A(%)	5,7(2)	6,5(3)	7,4(3)	13,2	13,1	12,0
<b>Fe<sup>3+/2.5+</sup></b> <b>(3-2-3)</b>	$\delta_{IS}^*(\text{mm/s})$	0,63(1)	0,65(1)	0,66(1)	0,70	0,73	0,72
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	1,17(1)	1,19(1)	1,22(1)	1,20	1,23	1,30
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
	A(%)	20,0(2)	20,3(2)	19,5(2)	13,2	13,1	9,4

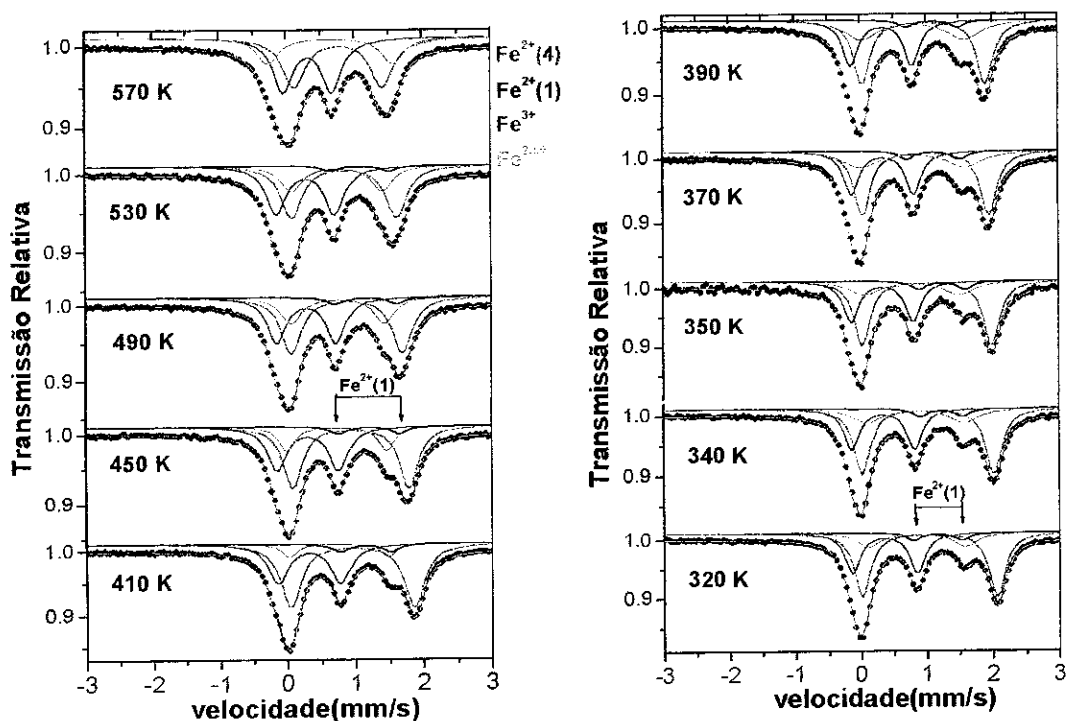
Da fig. 5.7 e da tabela 5.4, observamos que em T=320 K o espectro apresenta 4 sítios paramagnéticos (PM) não equivalentes: Dois sítios de Fe<sup>2+</sup> em configuração eletrônica de alto spin (S=2) nas posições cristalográficas independentes Fe1 e Fe4, com  $\delta_{IS} \sim 1,0$  mm/s para ambos e de  $\Delta E_Q \sim 2,0$  mm/s e 0,68 mm/s, respectivamente. Outro sítio de Fe<sup>3+</sup> em alto spin (S=5/2) com  $\delta_{IS} \sim 0,44$  mm/s e  $\Delta E_Q \sim 0,89$  mm/s e outro de valência intermediária com  $\delta_{IS} \sim 0,80$  mm/s  $\Delta E_Q \sim 1,40$  mm/s. Como nesta seção nos limitamos em apresentar somente os resultados dos ajustes, é necessário considerar a proposta de Swinnea e colaboradores



[1], onde os cátions de Fe de valência trivalente e intermediária estão associados ao processo de delocalização de carga nas posições Fe3-Fe2-Fe3.

Em  $T = 300\text{ K}$ , mais um sítio de Fe é incluído no ajuste dos espectros. Este sítio pela ordem de IS e QS ( $\delta_{IS} \sim 0,49\text{ mm/s}$  e  $\Delta E_Q \sim 0,90\text{ mm/s}$ ) está caracterizado como um sítio de  $\text{Fe}^{3+}$  em alto spin ( $S=5/2$ ). Para este sítio o IS, o QS e a área aumenta de forma significativa quando a temperatura diminui. Isto pode estar indicando que para  $T \leq 300\text{ K}$  aparece um novo sítio de Fe, de valência fracionária, produto de um processo de delocalização de carga na triades Fe3-Fe2-Fe3.

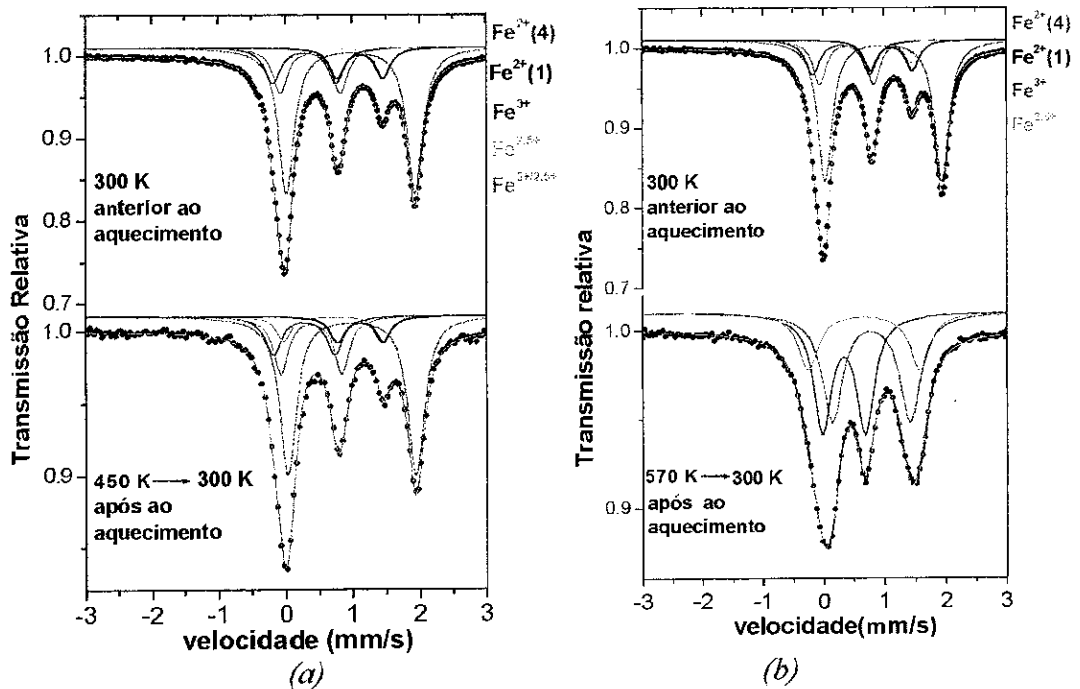
A figura 5.9 mostra os espectros Mössbauer para temperaturas  $T \geq 320\text{ K}$ , os quais foram medidos no fomo descrito na parte experimental (Cap.4).



*Figura 5.9 Espectros Mössbauer em função de temperatura para o terceiro modelo de ajuste. Observa-se a posição do  $\text{Fe}^{2+}(1)$  indicada com flechas.*

Os espectros acima de  $320\text{ K}$  foram ajustados com 4 sítios de Fe PM, os quais são caracterizados pela ordem de suas grandezas IS e QS como: sítio de  $\text{Fe}^{2+}(4)$  de spin alto (4 ~ posição Fe4),  $\text{Fe}^{2+}(1)$  de spin alto (1 ~ na posição Fe1),  $\text{Fe}^{3+}$  de spin alto e  $\text{Fe}^{2.5+}$  (nas

tríades Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>). Podemos observar ainda uma pequena fração do sítio de Fe<sup>2+</sup>(1) para temperaturas acima de 530 K. Isto poderia ser um indicativo de alguma transição no sistema, como por exemplo a decomposição estrutural da amostra. Com o fim de observar alguma mudança na estrutura da amostra, mediu-se espectros Mössbauer na temperatura ambiente após aquecer a amostra a 450 K e 570 K. As figuras 5.10(a) e 5.10(b) mostram os espectros Mössbauer da ludwigita do Fe na temperatura ambiente após aquecer a amostra a 450 K e 570 K, respectivamente.



**Figura 5.10** Espectros Mössbauer antes e após o aquecimento nas temperaturas de (a) 450 K e (b) 570 K. Observa-se a irreversibilidade do sistema para o segundo processo de aquecimento.

A tabela 5.5 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste com o terceiro modelo para os espectros Mössbauer a temperatura ambiente e aqueles obtidos após esquentar a amostra até 450 K e 570 K, respectivamente.

Da rápida comparação entre as figuras 5.10(a) e 5.10(b), podemos observar que o sistema deixa de ser reversível para o segundo processo, que consistiu em aquecer a amostra até 570 K e logo deixar ela esfriar a 300 K para medir um espectro. Do mesmo modo, os resultados na tabela 5.5 confirmam esta observação. Isto é um indicativo de que o

sistema conserva todas suas propriedades estruturais até 450 K, enquanto que, para temperaturas acima deste ponto o sistema não é mais reversível. Porém poderíamos confiar nas medidas feitas até a temperatura de 450 K.

*Tabela 5.5 Parâmetros hiperfinos da ludwigita de Fe com o terceiro modelo de ajuste, para dois processos de aquecimento.*

			I Processo	II Processo
Sítio		300 K	450 K → 300 K	570 K → 300 K
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe1)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	1,09(1)	1,10(1)	0,88(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	1,92(1)	1,91(1)	1,32(2)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,28	0,29	0,33
	A(%)	53,3(1)	54,2(3)	27,9
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe4)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	1,23(1)	1,23(1)	1,16
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,68(1)	0,67	0,77
	$\Gamma$ (mm/s)	0,26	0,26	0,26
	A(%)	10,4(1)	8,0(3)	2,5
<b>Fe<sup>3+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,40(1)	0,39(1)	0,35(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,95(1)	0,92(1)	0,77(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,28	0,28	0,33
	A(%)	13,0(1)	12,6	38,2(3)
<b>Fe<sup>2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,80(1)	0,82(1)	0,77(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	1,47(1)	1,48	1,20(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,26	0,25	0,34
	A(%)	7,9(1)	7,5	31,5
<b>Fe<sup>3+/2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,49(1)	0,50(1)	-
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,90(1)	0,91(1)	-
	$\Gamma$ (mm/s)	0,26	0,26	-
	A(%)	15,4(1)	17,6(3)	-

$\delta_{IS}^*$  relativo ao Fe metálico.

A tabela 5.6 mostra os valores os parâmetros hiperfinos da ludwigita para o terceiro modelo de ajuste, entre o intervalo de temperaturas  $320\text{K} \leq T \leq 570\text{K}$ .

*Tabela 5.6 Parâmetros hiperfinos da ludwigita de Fe com o terceiro modelo de ajuste, para temperaturas entre 320K e 570K.*

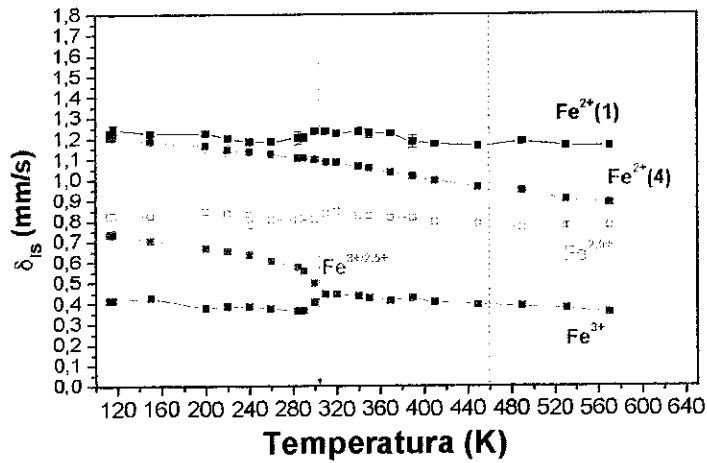
Sítio		570 K	530 K	490 K	450 K	410 K	390 K
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe1)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,88(1)	0,90	0,94(1)	0,96(1)	0,99(1)	0,11(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	1,32(2)	1,39(1)	1,46(1)	1,55(1)	1,66(1)	1,70(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,33	0,33	0,30	0,31	0,31	0,31
	A(%)	27,9	41,4	45,5(4)	50,4	52,2(3)	52,6(5)
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe4)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	1,16	1,16	1,18	1,16	1,17(1)	1,18(3)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,77	0,76	0,72	0,72	0,69	0,68
	$\Gamma$ (mm/s)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
	A(%)	2,5	3,2	4,3(3)	4,4	5,2(3)	5,6(2)
<b>Fe<sup>3+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,35(1)	0,37(1)	0,38(1)	0,39(1)	0,40(1)	0,42(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,77(1)	0,78(1)	0,80(1)	0,83(1)	0,85(1)	0,86(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,33	0,32	0,30	0,30	0,31	0,33(1)
	A(%)	38,2(3)	36,0(3)	34,1(3)	33,0(2)	32,1(3)	33,1(4)
<b>Fe<sup>2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,77(1)	0,77(1)	0,76(1)	0,78(1)	0,79(1)	0,81(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	1,20(1)	1,23(1)	1,27(1)	1,31(1)	1,35(1)	1,38(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,34	0,31(1)	0,26	0,26	0,26	0,26
	A(%)	31,5	19,5(4)	16,0(4)	12,4(4)	10,4(4)	8,7(4)
<b>Fe<sup>3+/2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	-	-	-	-	-	-
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	-	-	-	-	-	-
	$\Gamma$ (mm/s)	-	-	-	-	-	-
	A(%)	-	-	-	-	-	-

$\delta_{IS}^*$  relativo ao Fe metálico.

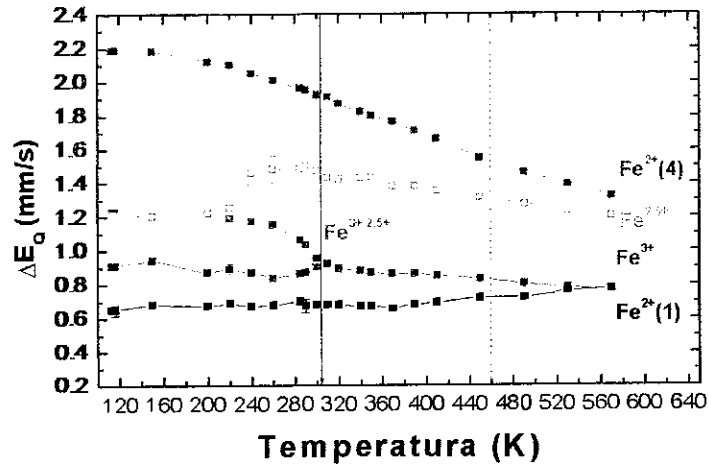
Sítio		370 K	350 K	340 K	320 K
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe1)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	1,03(1)	1,05(1)	1,06(1)	1,08(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	1,76(1)	1,80(1)	1,82(1)	1,87(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,30	0,29	0,30	0,30(1)
	A(%)	52,7(3)	52,2(7)	53,3(3)	53,6(5)
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe4)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	1,22(1)	1,22(1)	1,23(2)	1,22(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,66(2)	0,67	0,67	0,68
	$\Gamma$ (mm/s)	0,26	0,26	0,27	0,26
	A(%)	6,2(3)	6,8(6)	6,7	6,5
<b>Fe<sup>3+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,41(1)	0,42(1)	0,43(1)	0,44(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	0,86(1)	0,87(1)	0,88(1)	0,89(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,29	0,29	0,29	0,29
	A(%)	31,5(3)	31,7(6)	30,7(3)	30,9(3)
<b>Fe<sup>2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	0,81(1)	0,82(1)	0,82(1)	0,84(1)
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	1,38(1)	1,43	1,43(2)	1,42(3)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,26	0,26	0,26	0,27
	A(%)	9,6(3)	9,3(6)	9,3(3)	9,0(4)
<b>Fe<sup>3+/2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$ (mm/s)	-	-	-	-
	$\Delta E_Q$ (mm/s)	-	-	-	-
	$\Gamma$ (mm/s)	-	-	-	-
	A(%)	-	-	-	-

$\delta_{IS}^*$  relativo ao Fe metálico.

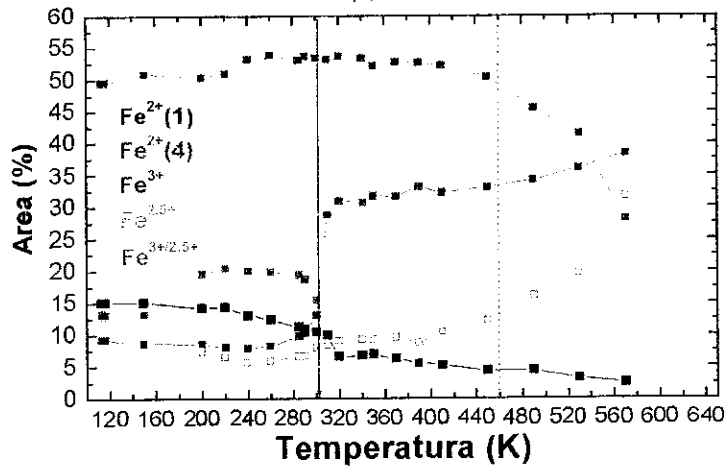
Os valores dos parâmetros hiperfinos (IS, QS e A(%)) da tabela 5.6 forem plotados em função da temperatura. A figura 5.11 mostra a dependência com a temperatura do IS, QS e a área percentual de cada sítio de Fe, para o intervalo de temperaturas acima de 116K. A linha pontilhada (T=460K) define o limite de confiabilidade dos dados obtidos no ajuste, posto que a amostra se decompõe acima dessa temperatura.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11 Parâmetros Mössbauer em função da temperatura obtidos no terceiro modelo de ajuste. (a) Deslocamento isomérico. (b) Desdobramento quadrupolar. (c) Área relativa percentual. A linha pontilhada mostra o limite de confiabilidade das medidas.

Na fig. 5.11 (a) podemos ver uma dependência bem comportada do IS com a temperatura para todos íons de Fe. Uma dependência marcada é observada no sítio  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe4})$  na configuração eletrônica de alto spin ( $S=5/2$ ), enquanto que, o IS do outro sítio de  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe1})$  é quase constante, sendo este comportamento pouco esperado. A dependência do IS com a temperatura para compostos do Fe (com fonte e absorvedor a temperaturas diferentes) é usualmente atribuído ao deslocamento Doppler de segunda ordem, o qual é uma função da dinâmica da rede do composto [17]. No presente caso, este argumento poderia ser tomado válido para explicar o aumento do IS quando a diminuição da temperatura. Outro fato interessante observado na fig. 5.11(a) é a pequena variação experimentada pelo IS do  $\text{Fe}^{3+}$  a favor do  $\text{Fe}^{3+/2.5+}$  na temperatura  $T=300\text{ K}$ . Isto poderia estar associado ao início de um processo de localização de carga nesta temperatura.

A fig. 5.11 (b) mostra uma dependência importante do QS com a temperatura para o sítio do  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe4})$  em configuração de alto spin, enquanto que, o QS do  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe1})$  tem um comportamento quase constante com a temperatura. É bem conhecido para compostos ferrosos de alto spin que o QS aumenta à medida que a temperatura diminui. Neste caso, este argumento seria válido para explicar este comportamento com a temperatura. Outro fato interessante observado está no QS do  $\text{Fe}^{2.5+}$ , o qual tem um comportamento intermediário em comparação com os sítios do  $\text{Fe}^{2+}(4)$  e  $\text{Fe}^{3+}$  tal como seria esperado para o caso de um sítio de valência intermediária. Observa-se, também, uma ligeira mudança do QS do  $\text{Fe}^{3+}$  em  $T=300\text{ K}$  a favor da aparição do  $\text{Fe}^{3+/2.5+}$ , enquanto que, o sítio do  $\text{Fe}^{2.5+}$  experimenta uma ligeira mudança em  $T \sim 220\text{ K}$ , temperatura abaixo da qual ela aproxima-se a valores do outro QS do  $\text{Fe}^{3+/2.5+}$ . Estas mudanças do QS poderiam ser atribuídas a processos de localização de carga.

A fig. 5.11 (c) fornece informação importante destas análises, posto que ela representa as áreas percentuais de absorção dos íons do Fe em função da temperatura. Podemos observar dois fatos interessante neste desenho. O primeiro é aquilo anteriormente comentado, a localização de carga em  $T=300\text{ K}$ . Este fato pode-se justificar pela diminuição drástica da área do íon de  $\text{Fe}^{3+}$  de  $\sim 30\%$  à  $\sim 12\%$  em favor da aparição do novo ion  $\text{Fe}^{3+/2.5+}$  com uma área  $\sim 18\%$ . Um segundo fato, observa-se para temperaturas acima de  $300\text{ K}$ . Após  $300\text{ K}$ , as áreas de ambos íons de  $\text{Fe}^{2+}(4)$  e  $\text{Fe}^{2+}(1)$  diminuem em enquanto

que, as áreas do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2.5+}$  aumentam. Estas mudanças observadas nas áreas podem ser atribuídas a uma localização de carga no sistema.

De acordo com o terceiro modelo de ajuste existiriam duas regiões definidas, uma anterior e outra posterior a  $T=300\text{K}$ . A primeira, anterior a  $300\text{K}$  que inclui o fenômeno de salto eletrônico nos íons  $\text{Fe}^{2.5+}$  e uma delocalização de carga acontecida entre os íons do Fe localizados nas triades 3-2-3. Isto tem sido observado em outros sistemas, como por exemplo o  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  [24]. Uma segunda, após de  $T=300\text{K}$ , que apresenta uma localização de carga justificada pela perda de elétrons nos íons de  $\text{Fe}^{2+}$ .

O modelo deixa de ser válido pela seguinte razão que será explicada a seguir. Partindo que existem 8 elétrons para ser distribuídos em 12 sítios da célula unitária e assumindo um *background* de  $\text{Fe}^{3+}$ , então o máximo de  $\text{Fe}^{2+}$  é igual a  $8/12$  (ou 66 %) de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ , onde ( $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ). O sítio Fe4 tem valência  $\text{Fe}^{2+}$  (este sítio é isolado), ele corresponde a 50 % dos 8 elétrons disponíveis (4 elétrons) ou 33 % do total de Fe. De acordo ao anterior teríamos 33 % de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  no sítio Fe4 e 33% para os outros sítios. O sítio Fe1 pega no máximo 16 % do  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ . Neste caso o  $\text{Fe}^{2.5+}$  pega no máximo  $16\% \times 2 = 32\%$ . Tendo um *background* do  $\text{Fe}^{3+}$ , o  $\text{Fe}^{3+}$  pegaria  $(100\% \text{ (total)} - 33\% (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe4}) - 16\% (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe1}) - 32\% (\text{Fe}^{2.5+}) = 19\%$ .

**(\*)Resumindo, a estimativa anterior feita para distribuir elétrons na célula leva a uma restrição das áreas que deve obedecer cada sítio do Fe:  $\text{Fe}^{2+}$  (total) ~ 50 %,  $\text{Fe}^{2.5+}$ (total) ~32 %,  $\text{Fe}^{3+}$ (total) ~18 %.**

A figura 5.12 mostra a dependência com a temperatura da área de absorção para cada tipo de cátion de Fe, obtida pelo ajuste dos espectros Mössbauer segundo o terceiro modelo. Observa-se rapidamente que as áreas não guardam a relação esperada pelo cálculo anterior (\*). Isto poderia ser tomado como um forte argumento para descartar este terceiro modelo.



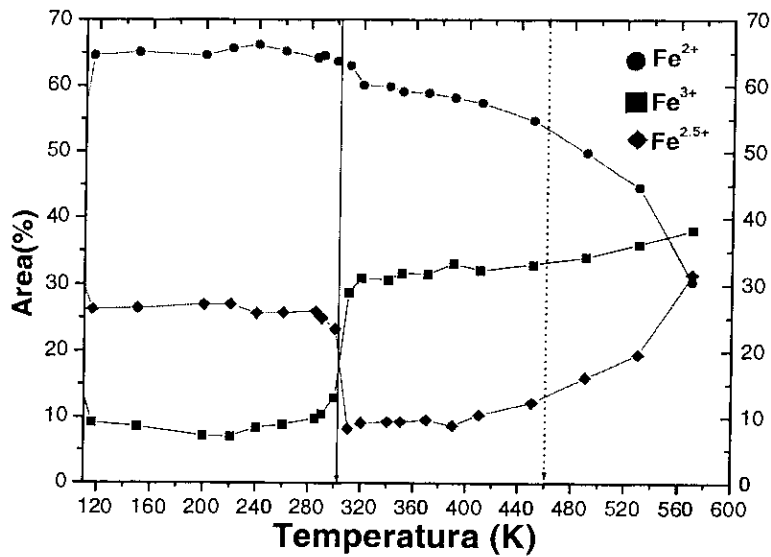


Figura 5.12 Área de absorção em função da temperatura para cada íon de Fe de valência determinada obtidos segundo o terceiro modelo.

### 5.5 Quarto modelo de Ajuste. Ajuste com dubletos simétricos. Segunda tentativa de incluir o Fe<sup>2+</sup> (Fe1).

Pela forma do espectro experimental existem só duas possibilidades de incluir o sítio do Fe<sup>2+</sup> na posição Fe1 (Fe<sup>2+</sup>(1)). A primeira foi discutida na seção anterior. A segunda é abordada nesta seção e tem argumentos suficientes para ser tomada válida. Nesta abordagem, como na anterior, se considera o fato de que o sistema apresenta fenômenos de salto eletrônico ou delocalização de carga, ou talvez ambos efeitos, no entorno das triades Fe3-Fe2-Fe3. Partindo do espectro a temperatura ambiente (300 K), a carga dos íons de Fe no sistema teria que ser distribuída da seguinte forma: dois sítios do Fe<sup>2+</sup> nas posições cristalograficamente independentes Fe1 e Fe4, dois sítios do Fe<sup>3+</sup> e um sítio de valência intermediária Fe<sup>2.5+</sup> nas triades Fe3-Fe2-Fe3..

A fig. 5.13 mostra os espectros da ludwigita do Fe em função da temperatura ajustados com o quarto modelo. O intervalo de temperaturas está entre  $116 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ . Observa-se a posição que toma o subespectro do Fe<sup>2+</sup>(1) em comparação ao observado no terceiro modelo (ver fig. 5.9). Da mesma maneira, o alargamento da linha, sinalizada com a flecha, é observada em 300 K. Este fato permite ajustar com mais um sítio nas temperaturas abaixo de 300 K.

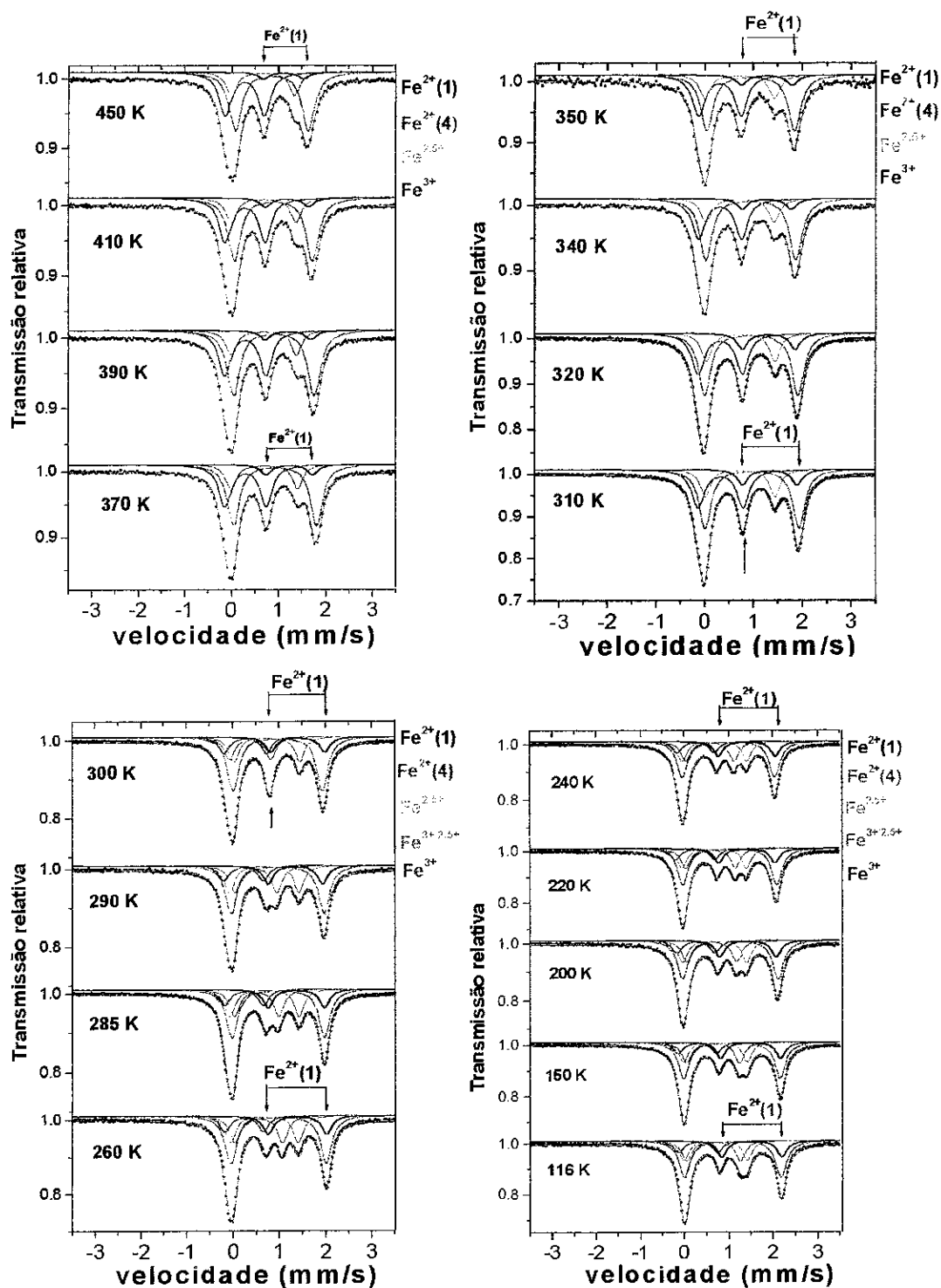


Figura 5.13 Espectros Mössbauer da ludwigita de Fe em função da temperatura ajustados com o quarto modelo. Observa-se a posição do  $\text{Fe}^{2+}(1)$  indicado pelas setas.

Da rápida comparação, observamos que a curva teórica ajusta bem os espectros experimentais, indicando que o algoritmo matemático empregado é consistente. A tabela 5.7 mostra os valores os parâmetros hiperfinos da ludwigita para o quarto modelo de ajuste entre a faixa de temperaturas  $116\text{K} \leq T \leq 450\text{K}$ .

**Tabela 5.7 Valores dos parâmetros hiperfinos da ludwigita em função da temperatura obtidos pelo o quarto modelo de ajuste.**

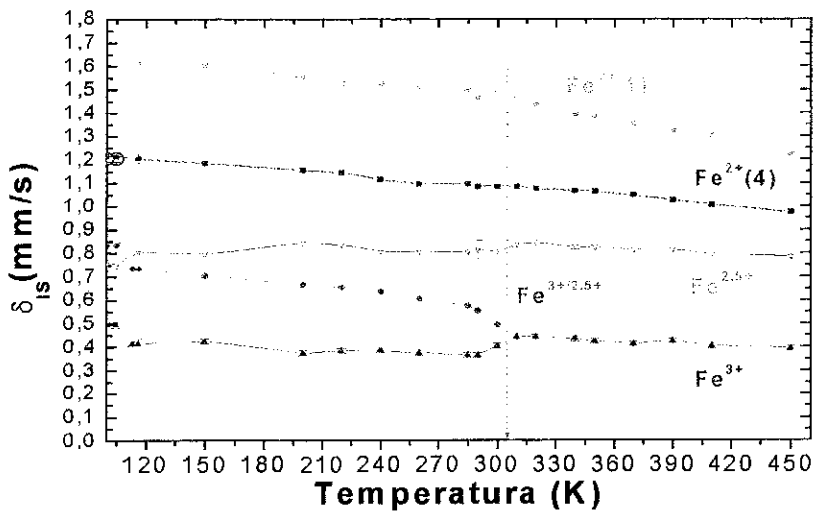
Sítio	(mm/s)	450 K	410 K	390 K	370 K	350 K	340 K	320 K	310 K	300 K
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe4)	$\delta_{IS}^*$	0,97(1)	1,00(1)	1,02(1)	1,04(1)	1,06(1)	1,06(1)	1,071)	1,08(1)	1,08(1)
	$\Delta E_Q$	1,55(1)	1,67(1)	1,71(1)	1,76(1)	1,81(1)	1,85(1)	1,91(1)	1,92(1)	1,95(1)
	$\Gamma$	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,30	0,29	0,29
	A(%)	46,4(2)	46,7(3)	47,2(3)	45,6(4)	44,1(8)	46,3(3)	43,3(2)	43,2(1)	43,5(1)
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe1)	$\delta_{IS}^*$	1,22(1)	1,30(1)	1,32(2)	1,35(2)	1,38(1)	1,39(1)	1,43(1)	1,46(1)	1,48(1)
	$\Delta E_Q$	0,87(8)	0,92(3)	0,98(2)	0,99(3)	1,03	1,01(2)	1,08(2)	1,11(1)	1,09(2)
	$\Gamma$	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
	A(%)	4,4(3)	5,6(3)	5,5(2)	6,6(3)	7,0(6)	6,9(3)	9,9(1)	10,0(1)	10,6(1)
<b>Fe<sup>3+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$	0,40(1)	0,40(1)	0,41(1)	0,42(1)	0,43(1)	0,43(1)	0,44(1)	0,44(1)	0,39(1)
	$\Delta E_Q$	0,83(1)	0,84(1)	0,87(1)	0,87(1)	0,89(2)	0,89(1)	0,91(1)	0,92(1)	0,91
	$\Gamma$	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,25
	A(%)	33,6(3)	32,2(3)	32,2(2)	32,2(3)	32,8(6)	31,3(3)	29,9(1)	29,5(1)	12,0
<b>Fe<sup>2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$	0,79(1)	0,80(1)	0,81(1)	0,82(1)	0,83(1)	0,84(1)	0,85(1)	0,84(1)	0,86(1)
	$\Delta E_Q$	1,34(1)	1,37(1)	1,39(1)	1,41(1)	1,43	1,40(1)	1,41(1)	1,43(1)	1,43(6)
	$\Gamma$	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25
	A(%)	15,6	15,5	15,1(3)	15,1(3)	16,1(7)	15,5(2)	16,7(1)	17,2(1)	17,7(1)
<b>Fe<sup>3+/2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,49(1)
	$\Delta E_Q$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,88(1)
	$\Gamma$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,26
	A(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	16,2(1)

$\delta_{IS}^*$  relativo ao Fe metálico.

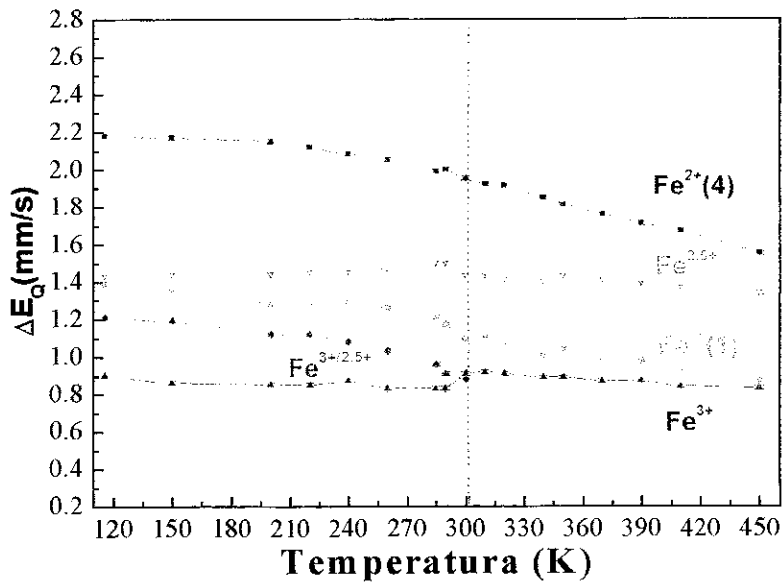
Sítio	(mm/s)	290 K	285 K	260 K	240 K	220 K	200 K	150 K	116 K
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe4)	$\delta_{IS}^*$	1,08(2)	1,09(1)	1,09(1)	1,11(1)	1,14(1)	1,15(1)	1,18(1)	1,20(1)
	$\Delta E_Q$	2,00(1)	1,99(1)	2,05(3)	2,08(2)	2,12(3)	2,15(3)	2,17(2)	2,18
	$\Gamma$	0,29	0,29	0,29	0,29	0,28	0,29	0,29	0,29
	A(%)	38,1	38,2	38,0	38,0	38,2	37,7	37,8(2)	37,9
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (Fe1)	$\delta_{IS}^*$	1,46(1)	1,49(1)	1,50(1)	1,52(1)	1,52(1)	1,55(1)	1,60(1)	1,59(2)
	$\Delta E_Q$	1,17(1)	1,21(1)	1,26(1)	1,29(1)	1,28(1)	1,28(1)	1,36(1)	1,39
	$\Gamma$	0,26	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	A(%)	13,0(1)	12,8(1)	13,0	13,3(1)	13,4	13,8(1)	14,4(1)	13,8
<b>Fe<sup>3+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$	0,35(1)	0,35(1)	0,36(1)	0,36(1)	0,36(1)	0,38(1)	0,40(1)	0,42
	$\Delta E_Q$	0,85(1)	0,83(1)	0,83(1)	0,83(1)	0,87(1)	0,85(1)	0,86(1)	0,90
	$\Gamma$	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
	A(%)	10,7(3)	11,1	11,0	11,0	10,8	10,9	10,4	11,1
<b>Fe<sup>2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$	0,81(1)	0,80(1)	0,80(2)	0,80(1)	0,79(2)	0,80(2)	0,81(1)	0,82(3)
	$\Delta E_Q$	1,50	1,50(1)	1,47(4)	1,45(3)	1,45(3)	1,44(4)	1,44(3)	1,43
	$\Gamma$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	A(%)	18,9	18,8	18,5(2)	18,5(1)	18,5	18,8(3)	18,0(2)	16,9
<b>Fe<sup>3+2.5+</sup></b> (3-2-3)	$\delta_{IS}^*$	0,62(1)	0,63(1)	0,67(1)	0,69(1)	0,70(1)	0,73(1)	0,75(1)	0,77(1)
	$\Delta E_Q$	0,91(1)	0,96(1)	1,03(1)	1,08(1)	1,12(1)	1,12(1)	1,19(1)	1,21
	$\Gamma$	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
	A(%)	19,3(3)	19,1(1)	19,4(2)	19,2(1)	19,0	19,5(2)	19,5(2)	20,3

$\delta_{IS}^*$  relativo ao Fe metálico.

A figura 5.14 mostra a dependência do deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) com a temperatura para o quarto modelo de ajuste. Estes resultados serão explicados com mais detalhes no cap. 6 (discussão dos resultados). Além disso, estes resultados não são influenciados pela consideração do efeito da espessura grossa da amostra, discutido na parte experimental (cap. 4). Um comportamento esperado com a temperatura das grandezas IS e QS, para os diferentes íons de Fe, é observado na fig. 5.14.



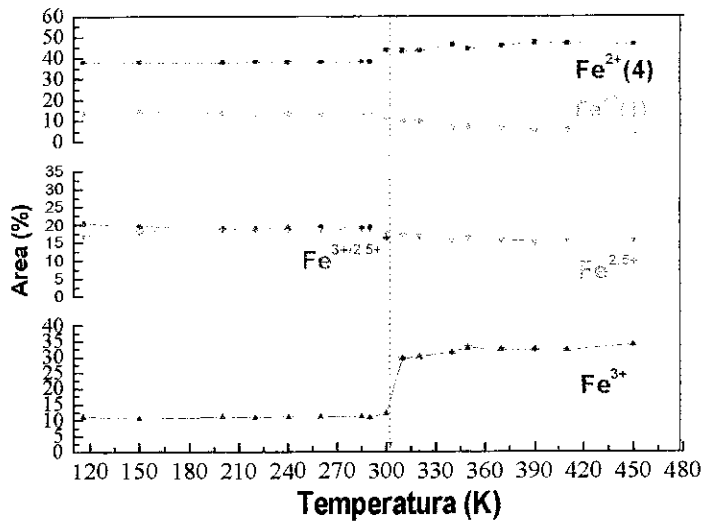
(a)



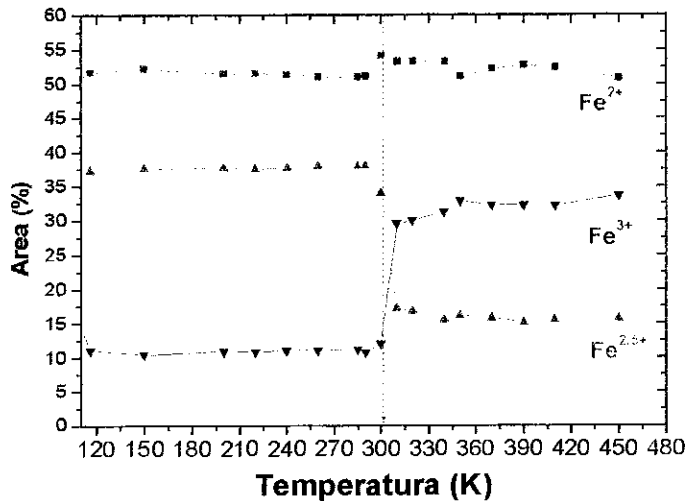
(b)

Figura 5.14 (a) Deslocamento isomérico em função da temperatura, (b) Desdobramento quadrupolar em função da temperatura.

A figura 5.15 mostra a dependência com a temperatura das áreas dos sítios de Fe, assim como, para cada íon de uma valência determinada.



(a)



(b)

Figura 5.15 Dependência com a temperatura das áreas. (a) Áreas relativas dos diferentes sítios do Fe e, (b) área dos íons de Fe de uma valência determinada.

A figura 5.15 (a) mostra um pequeno aumento na área do sítio do  $\text{Fe}^{2+}(4)$  acima de  $T \sim 300$  K, enquanto que, a área do  $\text{Fe}^{2+}(1)$  diminui progressivamente. Este comportamento destas duas áreas mantém constante a área total do íon  $\text{Fe}^{2+} \sim 50\%$  em toda a região de temperatura, tal como aprecia-se na figura 5.15 (b). Assim mesmo, uma diminuição drástica no sítio do  $\text{Fe}^{3+}$  a favor da aparição do  $\text{Fe}^{3+/2.5+}$  é observada na figura 5.15 (a). A mesma mudança é observada na figura 5.15 (b) aonde o  $\text{Fe}^{3+}$  diminui de 33% a 13%, em compensação de um aumento do  $\text{Fe}^{2.5+}$  de 15% a 35%. Isto poderia ser um indicativo de uma localização da carga abaixo de  $T \sim 300$  K.

Os resultados deste último modelo explicam muito bem as transições que acontecem no sistema, além de manter a relação esperada entre as áreas dos íons do Fe predita num cálculo anterior (\*). No entanto, os resultados com relação às áreas dos sítios da cada ion de Fe são modificados pela consideração do efeito da espessura grossa da amostra. O efeito da espessura grossa da amostra proporciona no espectro um sítio fictício de Fe ( $Fe^{??}$ ), que na presente seção cremos que corresponderia ao sítio de  $Fe^{2+}(1)$ . Na realidade, este sítio desaparece totalmente para uma espessura crítica da amostra, como é discutido no cap. 4. As correções sobre as áreas de cada sítio de Fe pelo efeito de espessura da amostra são apresentados no cap. 6.

## 5.6 Ajuste a baixas temperaturas.

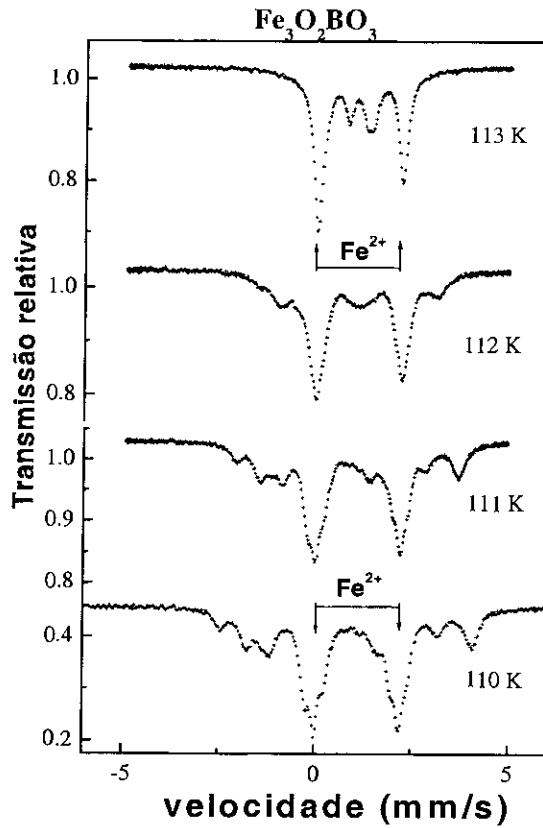
### 5.6.1 Primeiro modelo.

Nesta seção discutiremos uma das duas tentativas de ajuste dos espectros da ludwigita de Fe a baixa temperatura, quer dizer, abaixo da temperatura de Néel ( $T_N \sim 112K$ ). A discussão respeito a os mecanismos que mediam a ordem magnética no sistema será abordado no próximo capítulo.

A primeira abordagem consiste em considerar os sítios de Fe PM acima de  $T_N$  desdobrando-se por debaixo da temperatura de Néel devido ao ordenamento magnético local dos sítios. A fig. 5.16 mostra os espectros experimentais da ludwigita de Fe entorno de  $T_N$ .

Observa-se da rápida comparação na fig. 5.16 que, a forma do espectro a 112K é diferente daquele a 113 K. Esta simples inspeção sobre a clara mudança do espectro Mössbauer leva a definir a Temperatura de Néel,  $T_N \sim 112K$ , em acordo com a referencia [2]. Assim mesmo, um alargamento da linha dos espectros debaixo de  $T_N$  é observado. Este comportamento dos espectros quando a temperatura diminui é característico em sistemas que encontram-se em relaxação magnética. No presente caso, este argumento poderia se tomado válido para explicar as mudanças na forma dos espectros debaixo de  $T_N$ . O algoritmo matemático para ajustar espectros Mössbauer que apresentam relaxação são muito complicados, mais devido a que nós estamos interessados no estudo do

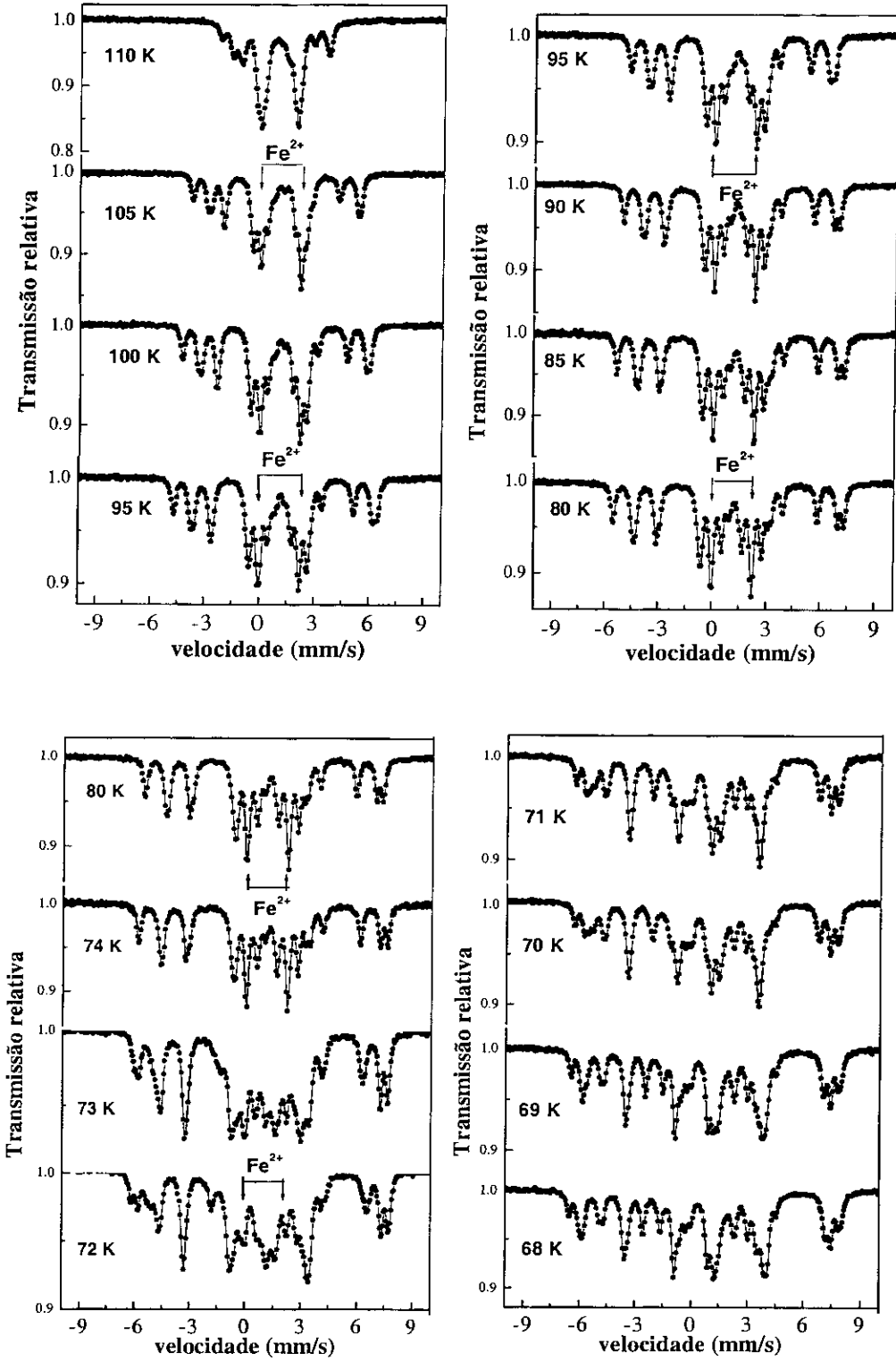
comportamento magnético local da estrutura, os ajustes são feitos a partir de 105 K, temperatura por debaixo da qual o sistema apresenta um ordenamento magnético estável.

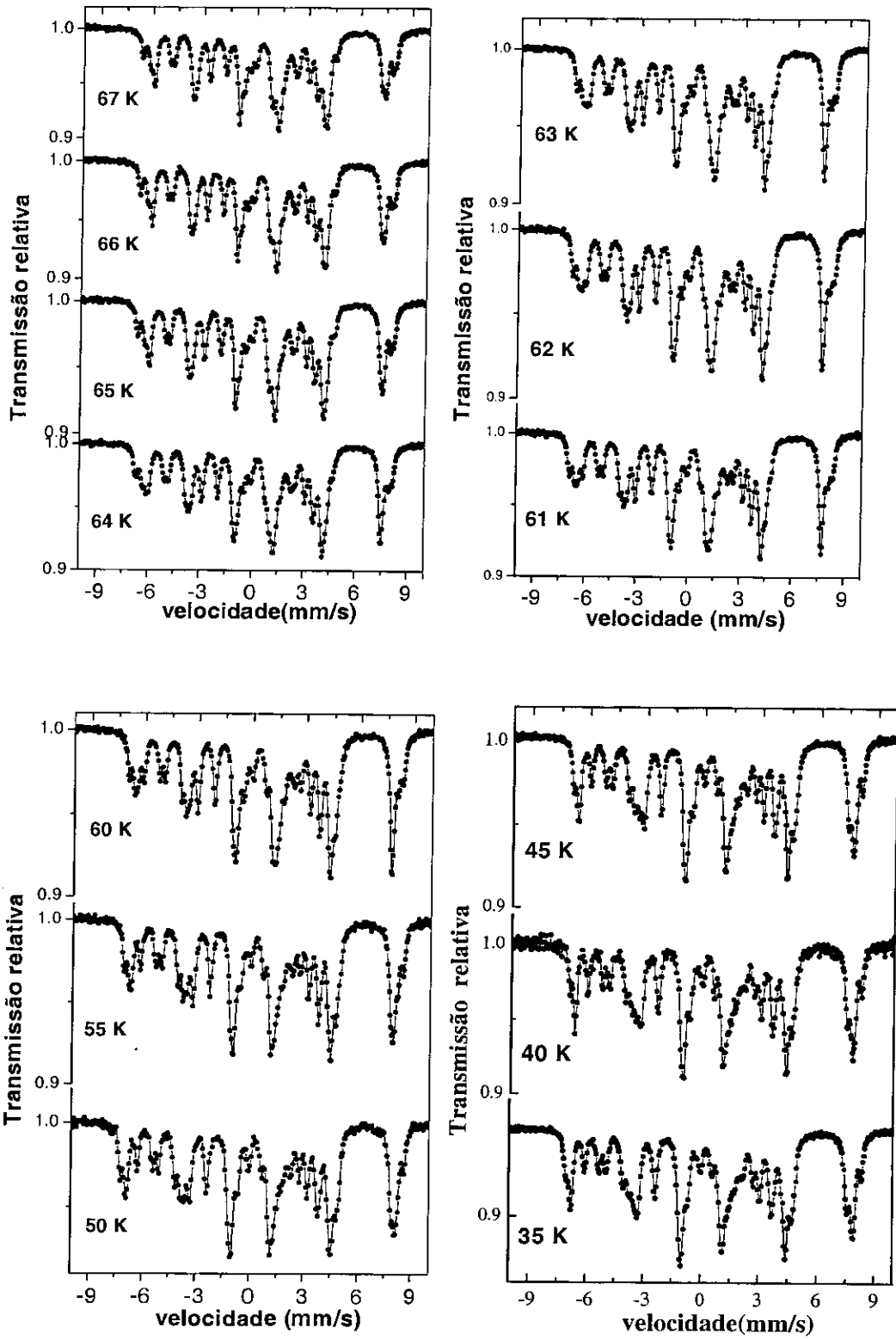


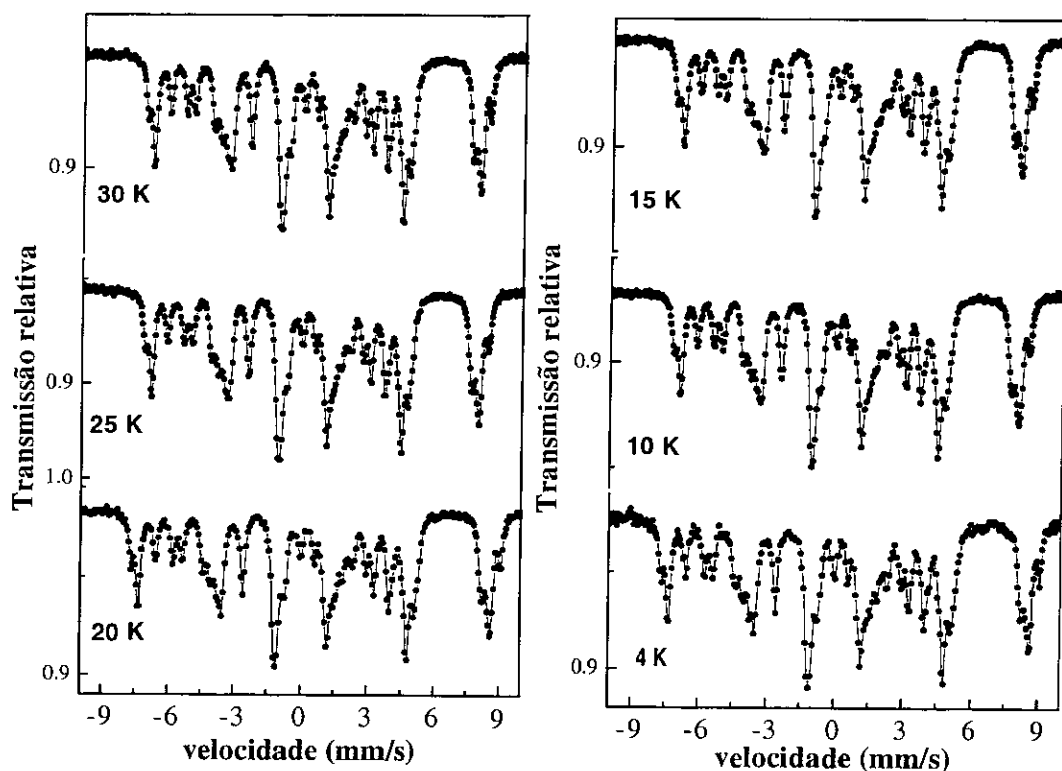
*Figura 5.16 Dependência com a temperatura dos espectros Mössbauer da ludwigita do Fe em torno do  $T_N \sim 112$  K.*

Outro aspecto importante que podemos observar na figura 5.16 é a presença do  $\text{Fe}^{2+}$  ainda no estado paramagnético. Isto permite utilizar um modelo a baixas temperaturas, considerando os sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2.5+}$  como os primeiros em ordenar-se. Aliás pela forte interação quadrupolar que apresenta a configuração eletrônica dos sítios do Fe a altas temperaturas,  $T > T_N$ , é possível supor a presença de interações combinadas para os espectros Mössbauer a baixa temperaturas. A figura 5.17 mostra a dependência dos espectros Mössbauer com a temperatura no intervalo de baixas temperaturas ( $T < T_N$ ) e permite observar a complexidade dos espectros experimentais.



*Figura 5.17 a*

*Figura 5.17 b*



*Figura 5.17c Espectros Mössbauer experimentais da ludwigita do Fe em função da temperatura para  $T < T_N$ .*

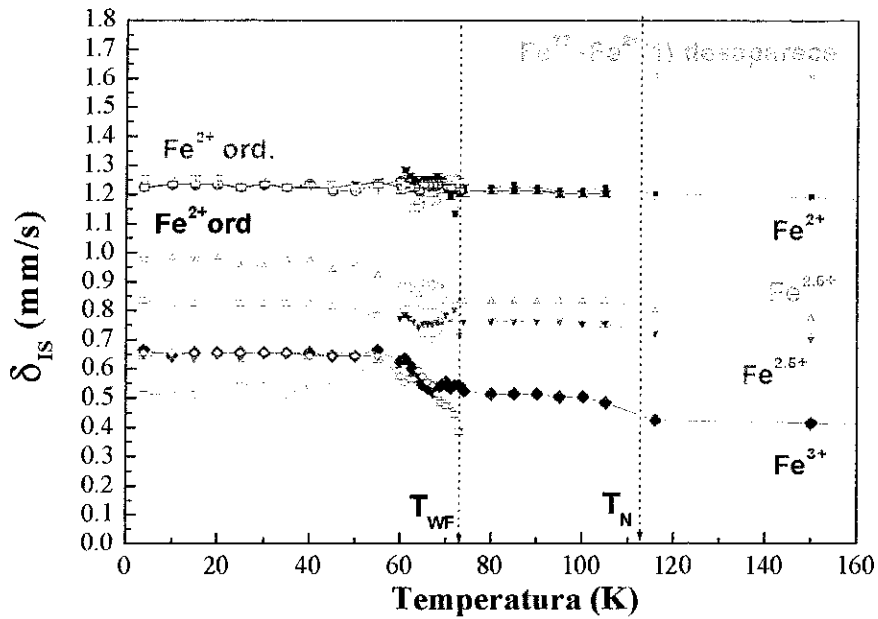
A fig. 5.17 mostra que a complexidade dos espectros Mössbauer é maior quando a temperatura diminui. Da simples inspeção da fig. 5.17 podemos observar que uma fração do  $\text{Fe}^{2+}$  permanece em estado paramagnético até  $T \sim 74$  K. Abaixo de  $T \sim 73$  K, a forma dos espectros experimentam uma clara mudança, mostrando um desdobramento diferente do aquele em  $T \sim 112$  K. Isto poderia ser tomado como indicativo de um segunda transição de ordem magnética. Porém, em comparação com espectros em  $74 \text{ K} \leq T \leq T_N$ , se precisaria de mais alguns sítios do Fe para ajustar os espectros nas temperaturas abaixo de  $T \sim 73$  K. Além disso, pela assimetria observada nas separações das linhas do espectro, sítios do Fe com interações hiperfinas combinadas são necessários para ajustar os espectros para  $T < T_N$ .

O algoritmo matemático no primeiro modelo para o ajuste dos espectros Mössbauer abaixo de  $T_N$ , considera todos os parâmetros hiperfinos livres no ajuste. No intervalo de temperaturas entre 74 K e 105 K, o ajuste dos espectros é feito utilizando 5 sítios de Fe não

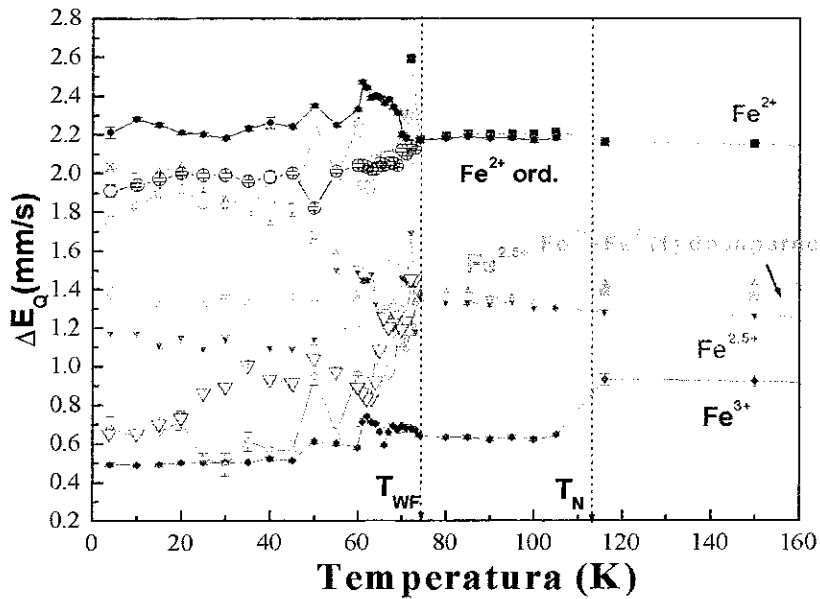
equivalentes, enquanto que, para o intervalo  $4\text{K} < T < 73\text{K}$ , utilizarem-se 9 sítios de Fe não equivalentes. Pela qualidade do ajuste, o algoritmo matemático proposto neste modelo é consistente, mas isto não implica que o modelo utilizado seja compatível com a física envolvida no sistema. Os ajustes dos espectros Mössbauer, quer dizer, sub-espectros e espectro resultante, são mostrados no próximo capítulo. No entanto, é importante conhecer a dependência dos parâmetros hiperfinos dos sítios do Fe com a temperatura, para este primeiro modelo proposto.

A figura 5.18 mostra a dependência do deslocamento isomérico ( $IS \sim \delta_{IS}$ ) e do desdobramento quadrupolar ( $QS \sim \Delta E_Q$ ) com a temperatura para  $T < T_N$ . Na figura 5.18 (a) observa-se um comportamento esperado com a temperatura do IS para os sítios de  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2.5+}$  e  $Fe^{2+}$ . Tendo em conta a discussão da parte experimental, o efeito da espessura grossa da amostra não influencia aos resultados dos ajustes para baixas temperaturas. Isto é observado na fig. 5.18 como um desaparecimento do sítio do Fe fictício ( $Fe^{2+}$ ), o qual foi suposto como o sítio de  $Fe^{2+}(1)$  para espessuras da amostra grossas (ver cap. 4 e seções 5.4 e 5.5). A figura 5.18 (b) mostra o comportamento do QS com a temperatura esperado para os sítios do  $Fe^{2+}$  (4) e os de  $Fe^{2.5+}$ , enquanto que, o QS do sítio de  $Fe^{3+}$  diminui drasticamente. Em ambas figuras, 5.18 (a) e 5.18 (b), observa-se um comportamento pouco esperado do IS e QS com a temperatura para  $T < T_{WF}$  ( $\sim 73\text{K}$ ). Este último poderia ser tomado como argumento para definir uma segunda temperatura de ordem, alias de refazer os ajustes para  $T < T_{WF}$ .

A segunda transição de ordem magnética, em  $T_{WF}$ , pode ser observada na figura 5.19. A figura 5.19 (a) mostra a dependência do campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) com a temperatura, obtida pelos ajustes dos espectros Mössbauer para  $T < T_N$ , enquanto que, a figura 5.19 (b) mostra a dependência com a temperatura do ângulo  $\theta$  (ângulo que faz o eixo principal do gradiente de campo elétrico (EFG) com o eixo do  $B_{hf}$ ).



(a)



(b)

Figura 5.18. Parâmetros hiperfinos em função da temperatura para  $T < T_N$ . (a) Deslocamento isomérico relativo ao Fe- $\alpha$ . (b) Desdobramento quadrupolar. Observa-se uma segunda temperatura de ordem em  $T_{WF} \sim 73$  K.

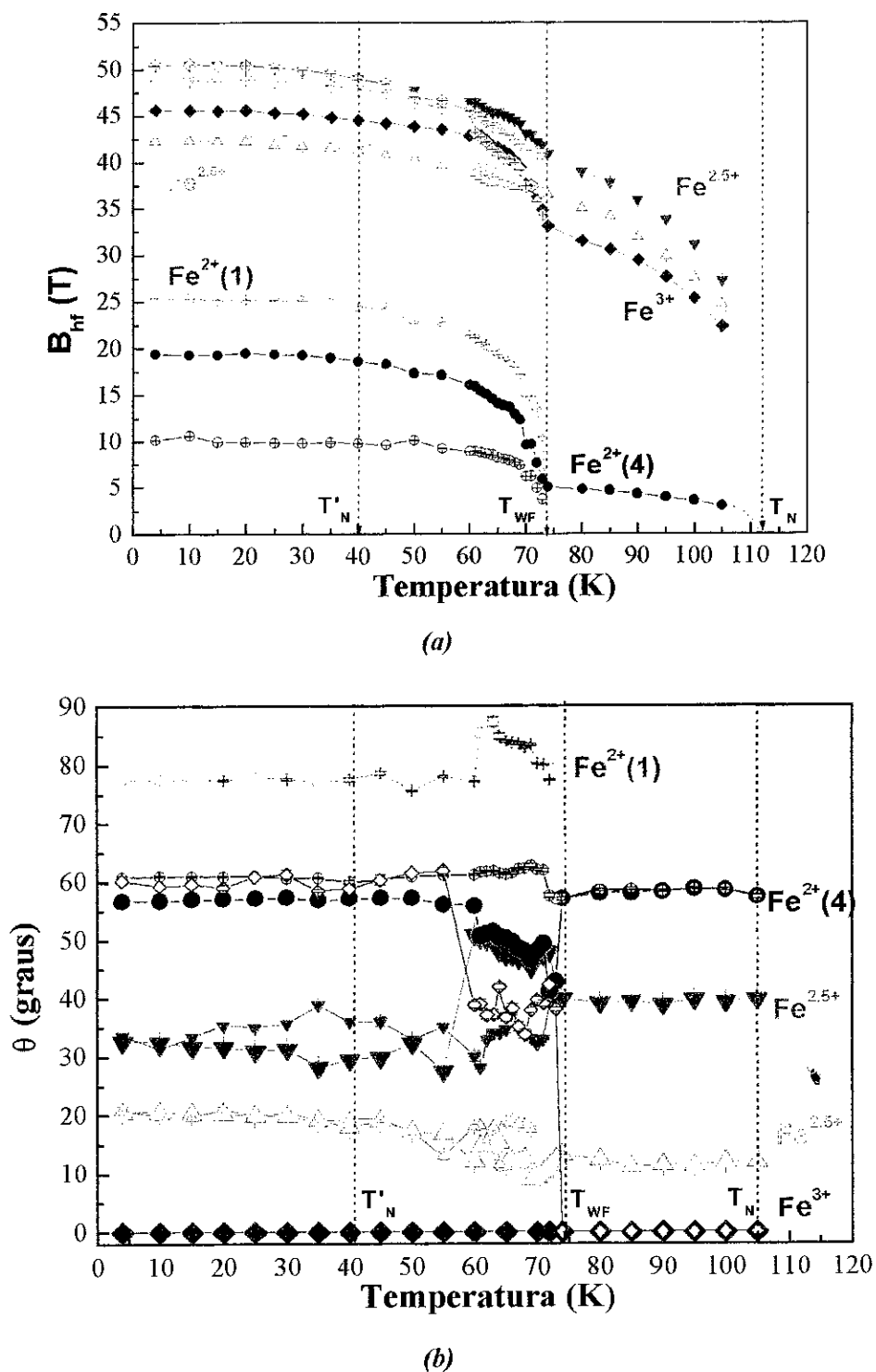


Figura 5.19. (a) Campo magnético hiperfino em função da temperatura obtida na primeira tentativa de ajuste dos espectros Mössbauer para  $T < T'_N$ . (b) Dependência do ângulo  $\theta$  com a temperatura.  $T'_N$  é a temperatura de antiferromagnetismo reentrante encontrada nas medidas de magnetização [2].

Devido às excitações térmicas dos spins atômicos, o campo hiperfino de um sítio Mössbauer diminui à medida que a temperatura  $T$  aumenta e alcança o valor de zero na temperatura de transição  $T_N$  de ordem-desordem magnética [25]. Este argumento poderia ser tomado em conta para definir a temperatura de Néel  $T_N \sim 112\text{K}$  no sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Isto está em bom acordo com a simples inspeção da mudança dos espectros discutido acima e na referencia [2]. Assim mesmo, observa-se que os sítios do  $\text{Fe}^{2.5+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  possuem um campo hiperfino maior que os sítios do  $\text{Fe}^{2+}$ , tal como era de ser esperado. Um comportamento menos esperado é observado abaixo de  $T_{WF} \sim 73\text{K}$ , onde os sítios do Fe se desdobram em duas componentes e dão origem a duas curvas de  $B_{hf}$  bem definidas. Este comportamento poderia servir para definir uma segunda temperatura de transição de ordem magnética em  $T_{WF}$ . Da mesma forma, observa-se um separação das curvas de  $B_{hf}$  mais diferenciada nas frações dos sítios  $\text{Fe}^{2+}$  em comparação com os sítios do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2.5+}$ . Todas as curvas  $B_{hf}(T)$  saturam na temperatura  $T'_N \sim 40\text{K}$ . Este comportamento do campo hiperfino com a temperatura na região  $T'_N < T < T_{WF}$  está em bom acordo com as medidas de magnetização *dc* reportadas no mesmo sistema na referencia [3], e estaria associada a um ferromagnetismo fraco, o qual será discutido no próximo capítulo.

A informação fornecida pela figura 5.19 (b) está correlacionada com aquilo observado nas figuras 5.18 (b) e 5.19 (a). Podemos observar que abaixo de  $T_N$ , o sítio de  $\text{Fe}^{3+}$  se ordena localmente com um campo hiperfino paralelo ao eixo principal do EFG ( $\theta \sim 0^\circ$ ), entanto que o resto dos sítios se ordenam com ângulos diferentes de zero. Para  $T < T_{WF}$ , a fração de  $\text{Fe}^{2+}(1)$  que ainda ficava paramagnético posterior a  $T_N$ , ordena-se localmente com um campo hiperfino quase perpendicular ao eixo principal do EFG, enquanto que, o sítio de  $\text{Fe}^{2+}(4)$  ordena-se com o ângulo magico ( $\theta \sim 56^\circ$ ) [17]. Assim mesmo, uma variação com a temperatura dos ângulos, sem sentido físico, é observada para todos os sítios do Fe na região de temperaturas  $40\text{K} < T < 73\text{K}$ . Abaixo de  $40\text{K}$ , os campos magnéticos hiperfinos de todos os sítios alcançam direções estáveis.

Resumindo, na fig. 5.18, as frações dos sítios de Fe apresentam IS e QS diferentes, e a fig. 5.19 (b) mostra uma dependência com a temperatura do ângulo, sem sentido físico,

para  $T < T_{WF}$ . Isto pode indicar que o modelo teria que ser refeito com o fim de conseguir uma interpretação física mais consistente.

### 5.6.2 Segundo modelo.

Nesta segunda abordagem consideramos a correlação que existe entre o desdobramento quadrupolar e o ângulo  $\theta$  (ângulo que faz a direção do campo hiperfino com o eixo principal do EFG) para ajustes dos espectros abaixo de  $T_N$ . Além disso, considera-se que as frações dos sítios originados logo da segunda transição de ordem ( $T \leq 73K$ ) representem os mesmos sítios, com os mesmos valores de IS e QS para  $T > T_N$ .

Lembrando para um sítio com interação combinada, onde a interação quadrupolar é muito menor que a interação magnética, uma expressão que correlaciona o desdobramento quadrupolar e o ângulo é dada por:

$$\Delta\varepsilon = \Delta E_Q \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (5.1)$$

onde  $\Delta E_Q$  é o desdobramento quadrupolar,  $\theta$  é o ângulo que forma a direção do campo magnético hiperfino e o eixo principal do EFG, e  $\Delta\varepsilon$  é conhecido como o deslocamento quadrupolar (em inglês quadrupole shift) [26].

A expressão 5.1 poderia ser calculada em boa aproximação para os sítios do  $Fe^{3+}$ , ou talvez o  $Fe^{2.5+}$ , onde a interação quadrupolar é muito fraca em comparação com interação magnética. Como é conhecido a grandeza  $\Delta\varepsilon$  dá uma medida das separações entre as linhas extremas do espectro quando apresenta-se interação combinada. Neste sentido, para manter constante  $\Delta\varepsilon$  em (5.1) é necessário fixar ou  $\Delta E_Q$  ou  $\theta$  no ajuste. Posto que, acima de  $T_N$  foram já estimados os valores de  $\Delta E_Q$ , então, foi mais conveniente fixar  $\Delta E_Q$  e deixar livre para o ajuste a grandeza  $\theta$ .

Outro problema surge ao considerar o ângulo apropriado que se deveria propor na rotina do ajuste. Na realidade, este problema diminui de complexidade devido ao fato que



já conhecemos o valor de  $\Delta\varepsilon$  pelo anterior ajuste, quer dizer, os valores de  $\Delta E_Q$  e  $\theta$  (ver figuras 5.18(b) e 5.19). Assim, nós temos de acordo com os dois modelos:

$$(\Delta\varepsilon)_1 = (\Delta\varepsilon)_2$$

$$\theta_2 = \cos^{-1} \left\{ \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta E_{\varrho 1}}{\Delta E_{\varrho 2}} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + 1 \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (5.2)$$

onde as grandezas com os sub-índices 1 e 2 estão referidas ao primeiro e segundo modelo, respectivamente.

Os resultados e discussão destes ajustes são apresentados no capítulo seguinte.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. S. Swinnea and H. Steinfink. *Am. Mineral.* **68**, 827 (1983).
- [2] R. B. Guimarães , M. Mir. J. C. Fernandes, and M. A. Continentino. *Phys. Rev. B* **60**, 6617 (1999).
- [3] J.C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A Continentino. *Phys. Rev. B* **58**, 257 (1998).
- [4] J. Larrea J. , D. Sánchez, E. M. Baggio-Saitovitch to be published.
- [5] Stone, A. J., Augard, H. J., and Fenger, J. MOSSPEC. Program for Resolving Mössbauer Spectra. Publications Danish Atomic Energy Commission. Riso-M-1348. (1971).
- [6] V. I. Goldanskii, E. F. Makarov and V. V. Khrapov. *Phys. Lett.* **3**, 7 (1963);
- [7] A. Vértes, L. Korecz and K. Burger. *Mössbauer Spectroscopy* (1979).
- [8] S. Morup. *Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy*. 1981.
- [9] O. Leupold, A. Bernhard, E. Gerdau, J. Jäschke, H. D. Rüter, Yu. Shvydko, H. de Waard, E. E. Alp, P. Hession, M. Hu, W. Sturhahn, J. Sutter, T. Toellner, A I. Chumakov, J. Metge and R. Rüffer. *Hyp. Interact.* **113**, 81-95 (1998).
- [10] Leonard Spinu, Alexandre Stancu. *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 106-114, (1998).
- [11] M. Blume. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 4, 96-98 (1965).
- [12] A. J. F. Boyle and J. R. Gabriel. *Phys. Lett.* **19**, 6, 451-452 (1965).
- [13] B. C. Van Zorge, W. J. Caspers, and A J. Dekker. *Phys. Stat. Sol.* **18**, 761 (1966).

- [14] E. Bradford and W. Marshall. Proc. Phys. Soc. **87**, 731-747 (1966).
- [15] M. Blue and J. A. Tjon. Phys. Rev. **165**, 446-456 (1967).
- [16] J. A. Tjon and M. Blume. Phys. Rev. **165**, 2, 456-461 (1968).
- [17] T. C. Gibb. Principles of Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall. (1976).
- [18] R. Ingalls. Phys. Rev. **133**, 3A (1964).
- [19] T. C. Gibb. J. Chem. Soc., 1439 (1968).
- [20] R. M. Golding and H. J. Whitfield. Mol. Physics. **12**, 1, 13 (1967).
- [21] R. M. Golding. Mol. Physics. **12**, 1, 13-23 (1967).
- [22] U. Gonser. Top. Appl. Phys. Mössbauer Spectroscopy. (1975)
- [23] N. N. Greenwood and T. C Gibb. Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall Ltd. London (1971).
- [24] J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. Greneche, R. J. Cernik, J. F. Clarke & D. A. Perkins. Nature **396**, 655-658 (1998).
- [25] Robert E. Vandenberghe and Eddy De Grave. Mössbauer Spectroscopy Appl. Inor. Chem. **3**, 59 (1989)
- [26] V. I. Goldanskii and R. H. Herber. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Academic Press New York and London (1968).

## CAPÍTULO 6

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO COMPOSTO $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

#### 6.1 Medidas por espectroscopia Mössbauer a altas temperaturas no composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .

Nesta primeira seção, nós apresentaremos e discutiremos os resultados da análise dos espectros Mössbauer para temperaturas maiores do que a temperatura de Néel ( $T > T_N$ ).

##### 6.1.1 Delocalização de carga no sistema $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .

A fig. 6.1 mostra os espectros Mössbauer e seus respectivos ajustes (envolvente) para  $T > 112$  K.

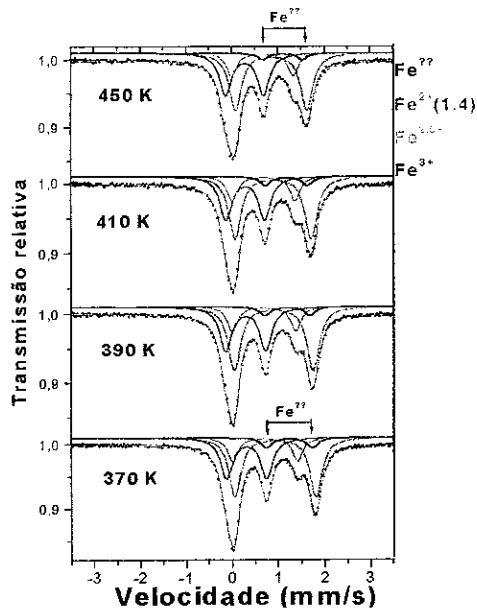


Fig. 6.1a

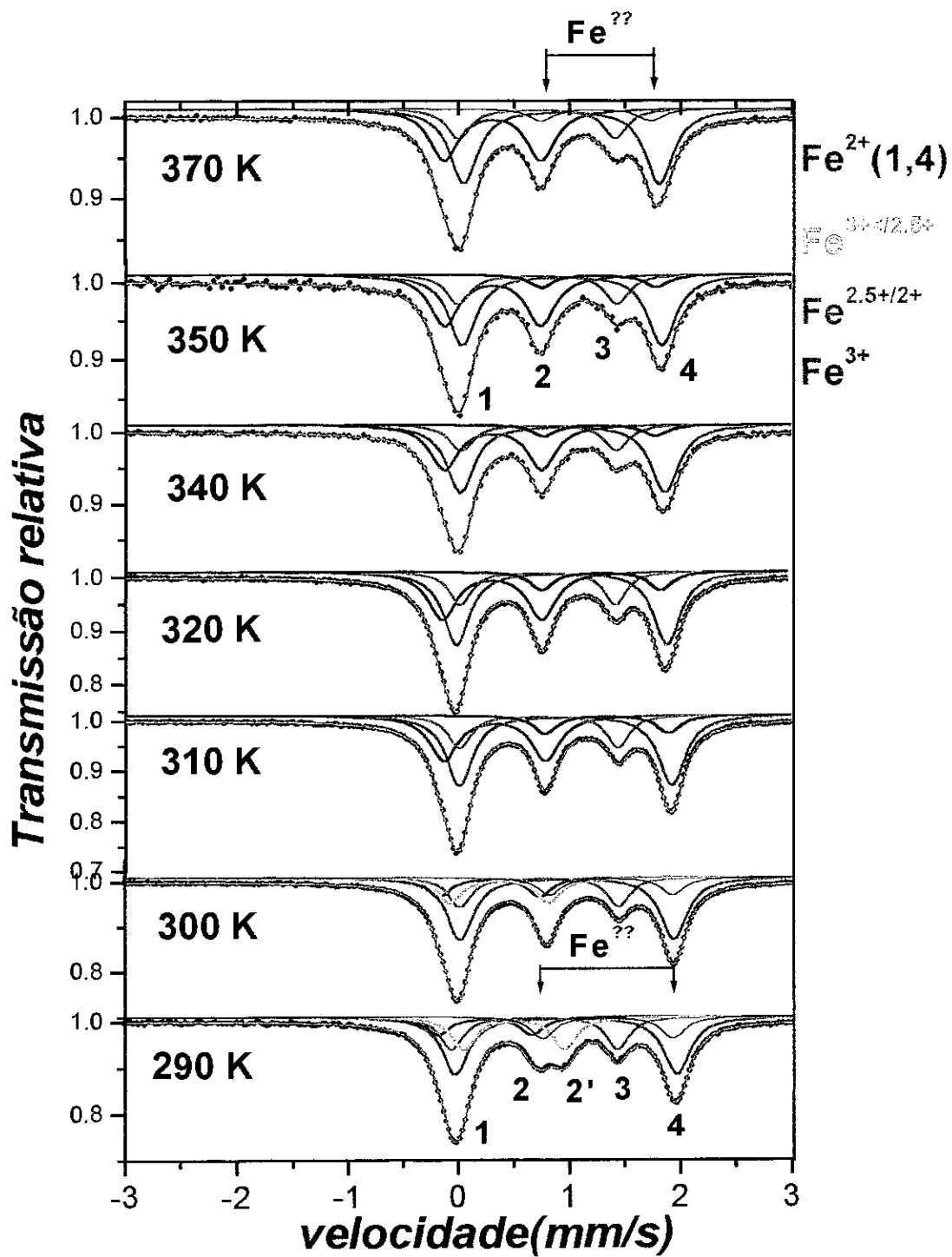


Fig. 6.1b

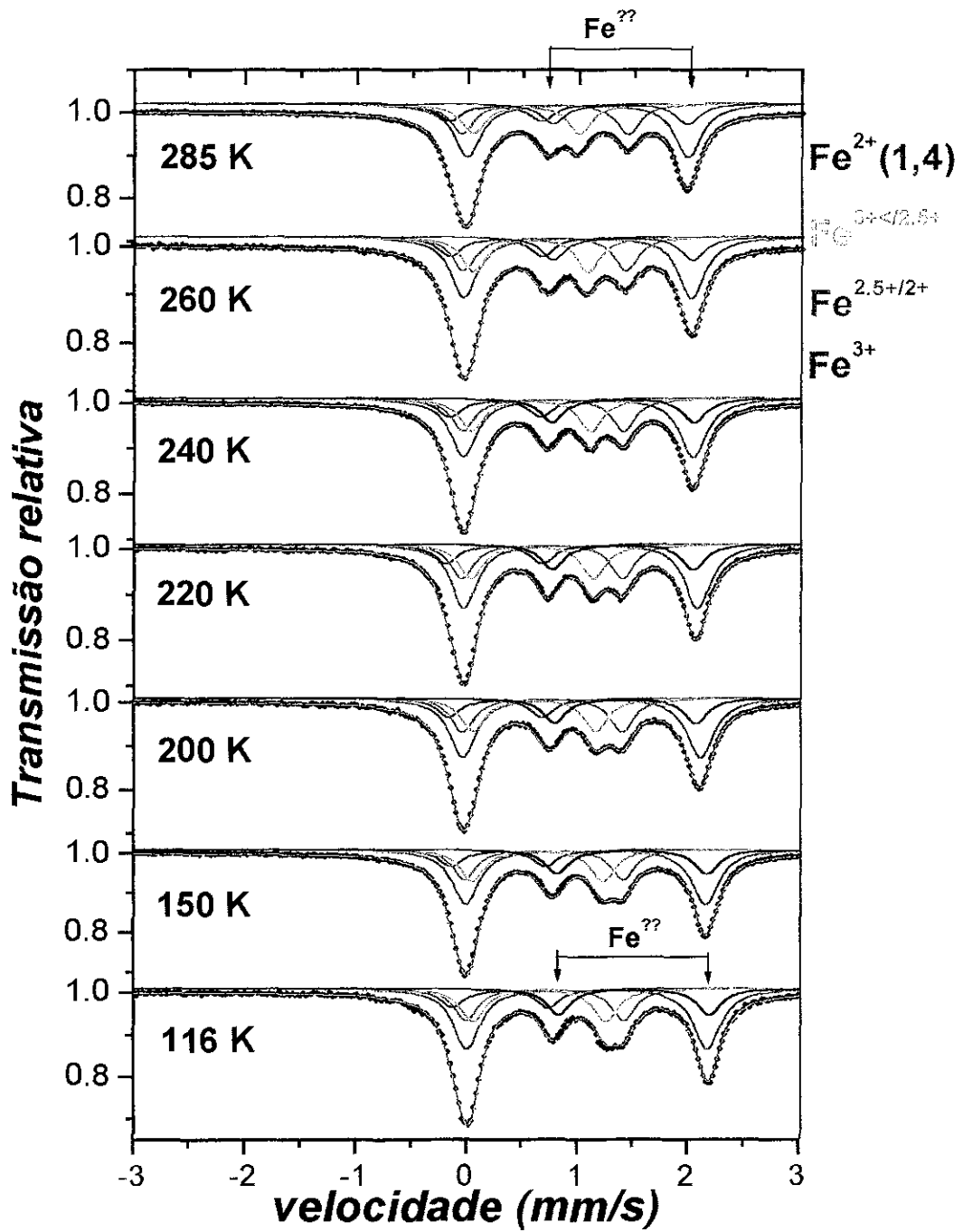


Figura 6.1c Espectros Mössbauer em função da temperatura para o composto  $Fe_3O_2BO_3$ , na fase paramagnética  $T > T_N$ .

No capítulo 4 referente à parte experimental, se mostrou que o efeito da espessura da amostra se manifesta só nas áreas relativas dos sítios. Assim, considerando a discussão do capítulo anterior e o efeito de espessura, o melhor modelo de ajuste para os espectros Mössbauer à temperatura ambiente (300 K) consiste de 4 dubletos simétricos. Para temperaturas acima de 300 K, os ajustes foram feitos considerando somente 3 dubletos simétricos, tal como pode-se ver na fig. 6.1a e na tabela 6.1. Cada um destes dubletos representa um sítio de Fe em estado paramagnético. A caracterização de cada um deles está melhor definida em função de seu deslocamento isomérico ( $IS \sim \delta_{IS}$ ), posto que o IS é mais sensível ao estado de oxidação do Fe do que o desdobramento quadrupolar ( $QS \sim \Delta E_Q$ ) [1]

Para nossa discussão, os sítios com  $IS \sim 1,00$  mm/s e  $QS \sim 2,00$  mm/s podem ser associados ao  $Fe^{2+}$ , enquanto que, os sítios com  $IS \sim 0,4$  mm/s e  $QS < 1,00$  mm/s ao  $Fe^{3+}$ . Sítios de Fe com valores de IS e QS intermediários entre o  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  são associados a Fe de valência intermediária,  $Fe^{2.5+}$ . A tabela 6.1 mostra os valores dos parâmetros hiperfinos em função da temperatura, para  $T > 112$  K, onde o IS está dado em relação ao Fe- $\alpha$ .

**Tabela 6.1** Parâmetros hiperfinos do  $Fe_3O_2BO_3$  em função da temperatura, com  $T > 112$  K. O valor entre parênteses corresponde ao erro do ajuste.

Peaks	Sítio	Mössb. Parameter (mm/s)	450 K	410 K	390 K	370 K	350 K	340 K
1-4	$Fe^{2+}$ (1,4)	$\delta_{IS}^*$	0.97(1)	1.00(1)	1.02(1)	1.04(1)	1.06(1)	1.06(1)
		$\Delta E_Q$	1.55(1)	1.67(1)	1.71(2)	1.76(1)	1.81(1)	1.85(1)
		$\Gamma$	0.31(1)	0.31(1)	0.30(1)	0.30(1)	0.30(1)	0.30(1)
		A(%)	46.4(2)	46.7(3)	47.2(5)	45.6(4)	44.1(2)	46.3(3)
1-2	$Fe^{3+}$	$\delta_{IS}^*$	0.40(1)	0.40(1)	0.41(1)	0.42(3)	0.43(1)	0.43(2)
		$\Delta E_Q$	0.83(1)	0.84(1)	0.87(1)	0.87(1)	0.89(2)	0.89(1)
		$\Gamma$	0.31(1)	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
		A(%)	33.6(1)	32.2(1)	32.2	32.2(3)	32.8(6)	31.3(3)
1-3	$Fe^{2.5+}$	$\delta_{IS}^*$	0.79(1)	0.80(1)	0.81(1)	0.82(1)	0.83(1)	0.84(1)
		$\Delta E_Q$	1.34(1)	1.37(1)	1.39(1)	1.41(1)	1.43(1)	1.40(1)
		$\Gamma$	0.26(1)	0.26	0.26(1)	0.26(1)	0.26(1)	0.26
		A(%)	15.6(3)	15.5(1)	15.1(3)	15.7(4)	16.1(3)	15.5(2)
2-2'	$Fe^{3+<}$	$\delta_{IS}^*$	-	-	-	-	-	-
		$\Delta E_Q$	-	-	-	-	-	-
		$\Gamma$	-	-	-	-	-	-
		A(%)	-	-	-	-	-	-
2-4	$Fe^{??}$	$\delta_{IS}^*$	1.22(1)	1.30(1)	1.33(1)	1.35(1)	1.38(2)	1.39(2)
		$\Delta E_Q$	0.87(2)	0.92(3)	0.98(3)	0.99(3)	1.04	1.01(3)
		$\Gamma$	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
		A(%)	4.4(1)	5.6(1)	5.5(2)	6.6(2)	7.0(3)	6.9(2)



Peaks	Sitio	Mössb. Parameter (mm/s)	320 K	310 K	300 K	290 K	285 K	260 K
1-4	Fe <sup>2+</sup> (1,4)	$\delta_{IS}^*$	1.07(1)	1.08(1)	1.08(1)	1.08(2)	1.09(1)	1.09(1)
		$\Delta E_Q$	1.91(1)	1.92(1)	1.95(2)	2.00(1)	1.99(1)	2.05(3)
		$\Gamma$	0.29(1)	0.29(1)	0.29(1)	0.29(1)	0.29	0.29
		A(%)	43.3(4)	43.2(2)	43.5(5)	38.1(4)	38.2(2)	38.0(3)
1-2	Fe <sup>3+</sup>	$\delta_{IS}^*$	0.44(1)	0.44(1)	-	-	-	-
		$\Delta E_Q$	0.91(1)	0.92(2)	-	-	-	-
		$\Gamma$	0.31(1)	0.31	-	-	-	-
		A(%)	29.9(1)	29.5(1)	-	-	-	-
1-3	Fe <sup>2.5+</sup>	$\delta_{IS}^*$	0.85(1)	0.84(1)	0.86(1)	0.81(1)	0.80(1)	0.79(1)
		$\Delta E_Q$	1.41(1)	1.43(1)	1.43(1)	1.50(1)	1.50(1)	1.47(4)
		$\Gamma$	0.25(1)	0.25	0.25	0.25	0.25(1)	0.25
		A(%)	16.7(3)	17.2(1)	17.7(1)	18.9(4)	18.8(3)	18.5(2)
2-2'	Fe <sup>3+&lt;</sup>	$\delta_{IS}^*$	-	-	0.49(3)	0.62(1)	0.63(1)	0.67(1)
		$\Delta E_Q$	-	-	0.88(2)	0.91(1)	0.96(1)	1.03(1)
		$\Gamma$	-	-	0.26(2)	0.26(1)	0.26(1)	0.26
		A(%)	-	-	16.2(2)	19.3(8)	19.1(1)	19.4(2)
1-2	Fe <sup>3+&gt;</sup>	$\delta_{IS}^*$	-	-	0.39(3)	0.35(1)	0.35(1)	0.36(1)
		$\Delta E_Q$	-	-	0.91(2)	0.85(1)	0.83(1)	0.83(1)
		$\Gamma$	-	-	0.26	0.26(1)	0.26(1)	0.26
		A(%)	-	-	12.0(2)	10.7(8)	11.1(3)	11.0
2-4	Fe <sup>??</sup>	$\delta_{IS}^*$	1.43(1)	1.46(1)	1.48(1)	1.46(1)	1.49(1)	1.50(1)
		$\Delta E_Q$	1.08(2)	1.11(3)	1.16(3)	1.17(1)	1.21(1)	1.26(1)
		$\Gamma$	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
		A(%)	9.9(1)	10.0(1)	11.0(2)	13.0(1)	12.8(3)	13.0(2)

Peaks	Sitio	Mössb. Parameter (mm/s)	240 K	220 K	200 K	150 K	116 K	113 K
1-4	Fe <sup>2+</sup> (1,4)	$\delta_{IS}^*$	1.11(1)	1.14(3)	1.15(1)	1.18(1)	1.20(2)	1.21(1)
		$\Delta E_Q$	2.08(2)	2.12(5)	2.15(3)	2.17(2)	2.18(2)	2.16
		$\Gamma$	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.33(1)
		A(%)	38.0(2)	38.2(2)	37.7(3)	37.8(1)	37.9(2)	43.5(3)
1-3	Fe <sup>2.5+</sup>	$\delta_{IS}^*$	0.79(1)	0.79(2)	0.80(2)	0.81(1)	0.82(3)	0.82(1)
		$\Delta E_Q$	1.47(2)	1.45(9)	1.44(3)	1.44(3)	1.43(6)	1.39
		$\Gamma$	0.25(1)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.32(1)
		A(%)	17.6(4)	18.5(3)	18.8(4)	16.9(7)	16.9(7)	18.4(4)
2-2'	Fe <sup>3&lt;</sup>	$\delta_{IS}^*$	0.69(1)	0.70(1)	0.73(1)	0.75(1)	0.77(1)	0.75(1)
		$\Delta E_Q$	1.08(1)	1.12(1)	1.12(1)	1.19(1)	1.21(1)	1.26
		$\Gamma$	0.26	0.26	0.26(1)	0.26	0.26	0.31(2)
		A(%)	19.2(1)	19.0(2)	18.8(9)	19.5(2)	20.3(7)	17.9
1-2	Fe <sup>3+&gt;</sup>	$\delta_{IS}^*$	0.36(1)	0.36(1)	0.38(1)	0.40(1)	0.42(1)	0.39(1)
		$\Delta E_Q$	0.83(1)	0.87(1)	0.85(1)	0.86(1)	0.90(1)	0.95(1)
		$\Gamma$	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.30
		A(%)	11.0(4)	10.8	10.9(4)	10.4(4)	11.1	10.0(4)
2-4	Fe <sup>??</sup>	$\delta_{IS}^*$	1.52(4)	1.52(1)	1.55(2)	1.60(1)	1.61(1)	1.60(1)
		$\Delta E_Q$	1.29(7)	1.28(2)	1.28(4)	1.36(1)	1.39(4)	1.37(1)
		$\Gamma$	0.25	0.25(1)	0.25	0.25	0.25	0.26
		A(%)	13.3(1)	13.4(2)	13.8(2)	14.4(1)	13.8(2)	10.2

Uma importante informação sobre a distribuição de carga nos sítios octaédricos é dada pela espectroscopia Mössbauer. A tabela 6.1 mostra um sítio de  $\text{Fe}^{2+}$  em configuração eletrônica de alto spin  $S=2$ ,  $\delta_{\text{IS}} \sim 1,00\text{mm/s}$  e  $\Delta E_{\text{Q}} \sim 2,00\text{ mm/s}$ , onde a área relativa deste sítio  $\sim 50\%$  (considerando a correção por efeito de espessura). Um sítio de  $\text{Fe}^{3+}$ , em alto spin  $S=5/2$  ( $\delta_{\text{IS}} \sim 0,4\text{mm/s}$  e  $\Delta E_{\text{Q}} \sim 0,90\text{ mm/s}$ ) é observado para temperaturas acima de 300 K, sendo a área relativa deste sítio da ordem de  $\sim 35\%$  (considerando a correção da espessura). Para temperaturas abaixo dos 300 K, este sítio de  $\text{Fe}^{3+}$  desdobra-se em duas frações, cada uma delas denominadas por  $\text{Fe}^{3+>}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  com menor valor de IS,  $\delta_{\text{IS}} \leq 0,4\text{mm/s}$ ) e  $\text{Fe}^{3+<}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  com maior valor de IS, ( $\delta_{\text{IS}} > 0,4\text{mm/s}$ )). Além disso, um sítio de Fe com valores intermediários de IS e QS entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  é observado para toda a faixa de temperaturas. Tal como foi postulado, este sítio estaria associado a um Fe de valência intermediária, e na temperatura ambiente, ele apresenta uma área relativa de  $\sim 15\%$  (considerando a correção da espessura).

A fig. 6.2 mostra o IS em função da temperatura para a faixa entre 113 K e 450 K. Podemos ver na fig. 6.2 um clara dependência do IS dos sítios do Fe com a temperatura, sendo esta dependência crescente à medida que a temperatura diminui. Este comportamento é mais evidente no  $\text{Fe}^{2+}$  e poderia ser associado ao efeito Doppler de segunda ordem [7]. Algo interessante a notar é a pequena variação do IS do sítio de valência intermediária  $\text{Fe}^{2.5+}$  com a temperatura, o qual guarda relação com as linhas fixas 1-3 nos espectros mostrados na fig. 6.1b. Outro aspecto importante que se desprende da fig. 6.2 é a convergência em  $T \sim 300\text{ K}$  dos sítios de Fe denominados como  $\text{Fe}^{3+>}$  e  $\text{Fe}^{3+<}$  a um sítio único de  $\text{Fe}^{3+}$ . Isto poderia ser um indicativo de um re-arranjo de carga na estrutura à temperatura ambiente. Gráficos de QS e da área relativa vs. temperatura servem para correlacionar os resultados obtidos na fig. 6.2.

A figura 6.3 mostra a dependência com a temperatura do desdobramento quadrupolar (QS), enquanto que, a figura 6.4 mostra a área relativa em função da temperatura. Ambas figuras correspondem à fase paramagnética, quer dizer,  $T > 112\text{ K}$  [13,14].

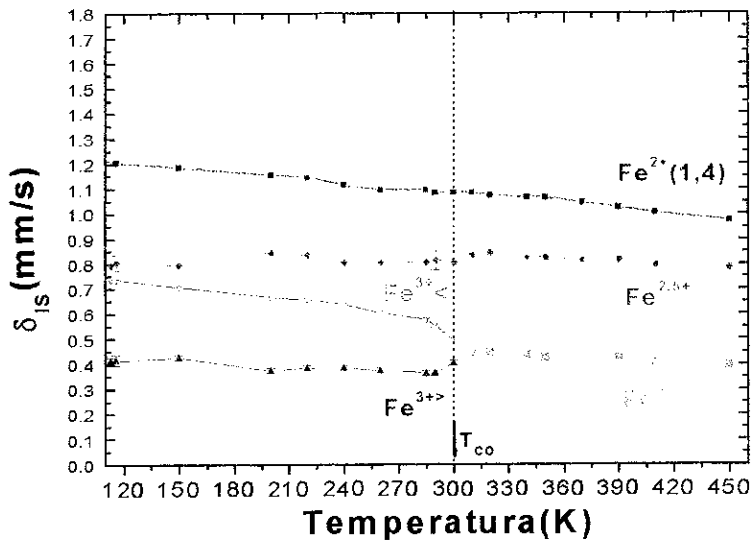


Figura 6.2 Deslocamento isomérico em função da temperatura na faixa de altas temperaturas,  $T > 112$  K. CO ~ Ordenamento de carga (charge ordering).

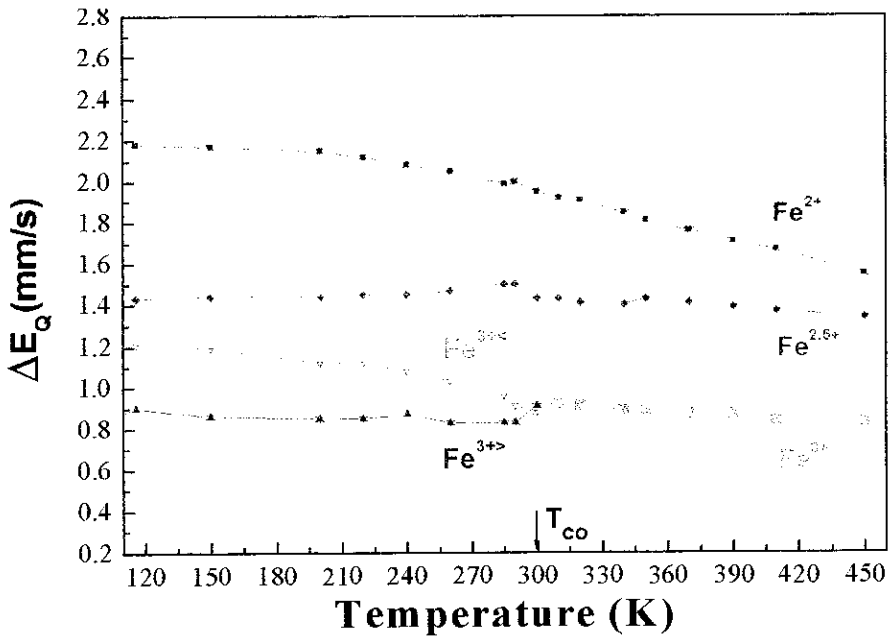


Figura 6.3 Desdobramento quadrupolar em função da temperatura, na faixa paramagnética,  $T > 112$  K.

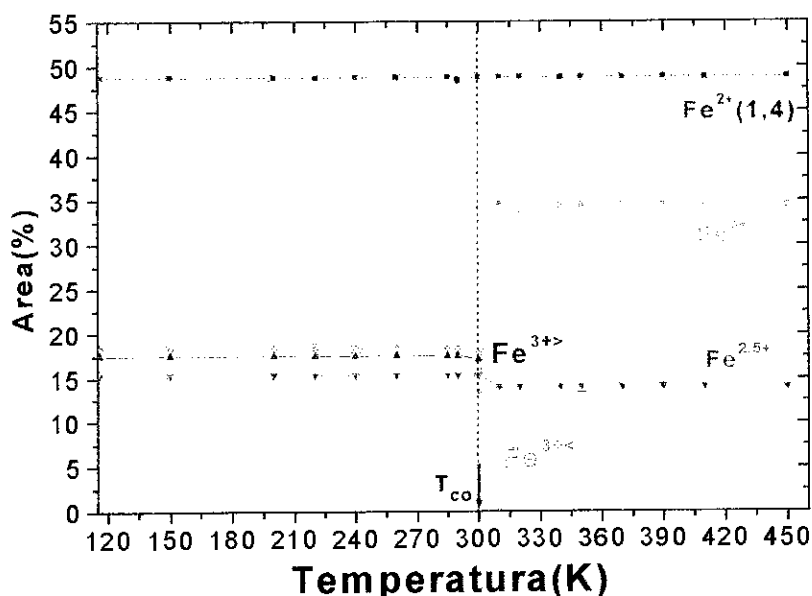


Figura 6.4 Área relativa do espectro Mössbauer em função da temperatura, na fase paramagnética, considerando a correção por efeito de espessura discutida na seção 4.2.5.

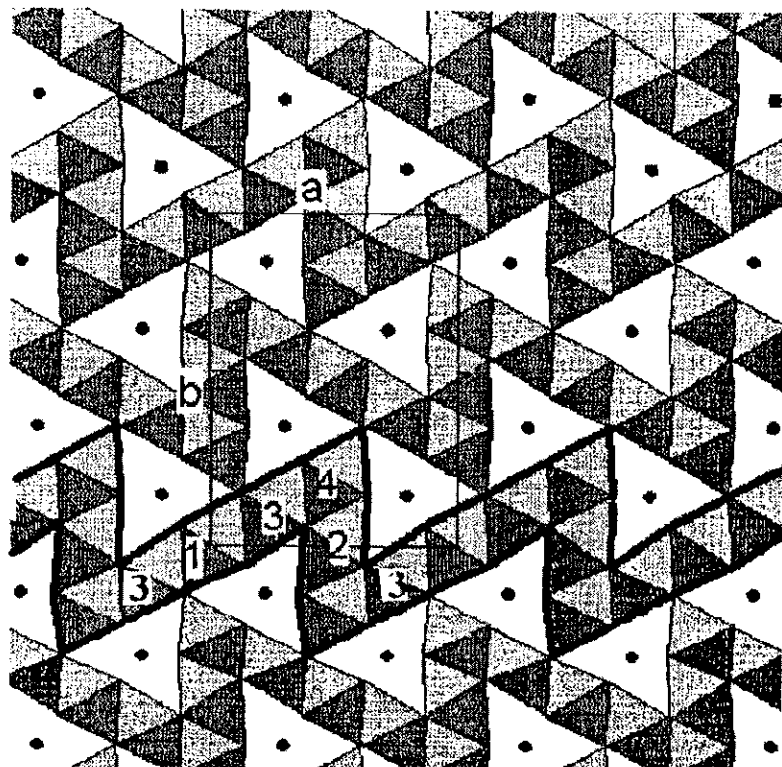
Na fig. 6.3, o QS dos sítios de Fe mostram uma dependência com a temperatura similar àquela apresentada na fig 5.4, para o caso do IS. Pode-se ver um aumento do QS do  $\text{Fe}^{2+}$  quando a temperatura diminui, que é o comportamento característico dos compostos ferrosos de alto spin [7,10,11,12]. Este critério poderia ser adotado para explicar o comportamento do QS com a temperatura do sítio  $\text{Fe}^{2+}$  na posição Fe4. É conhecido que para átomos que experimentam a presença de um gradiente de campo elétrico (EFG), existe uma contribuição ao EFG pelos elétrons de valência do átomo ( $V_{ZZval}$ ) em questão, onde para o caso do  $\text{Fe}^{2+}$  a distribuição de elétrons de valência é assimétrica. Este último, pode mudar significativamente com a temperatura dado que, para determinadas configurações eletrônicas a população de orbitais depende fortemente da temperatura. Este critério pode ser utilizado para explicar o comportamento do QS do  $\text{Fe}^{2+}$  com a temperatura, uma vez que o  $\text{Fe}^{2+}$ , com configuração  $3d^6$ , apresenta uma contribuição importante de seu  $V_{ZZval}$  ao EFG. Da mesma maneira, uma clara convergência do QS dos sítios  $\text{Fe}^{3+>}$  e  $\text{Fe}^{3+<}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  é observada à temperatura ambiente. Isto poderia ser um indicativo de que um ordenamento de carga estaria acontecendo nessa temperatura em alguma parte da estrutura. No entanto, o sítio de valência intermediária,  $\text{Fe}^{2.5+}$ , mantém seu QS constante em toda a faixa de temperaturas, estando em relação com as linhas fixas 1-3 da fig 6.1.

Os resultados mais interessantes se obtêm da dependência com a temperatura das áreas percentuais dos sítios do Fe, observado na fig. 6.4 já considerando a correção nas áreas pelo efeito da espessura da amostra comentado na parte experimental. O fato mais importante é observado à temperatura ambiente,  $T \sim 300$  K, onde os sítios  $Fe^{3+>}$  e  $Fe^{3+<}$  desaparecem em favor do aparecimento do sítio de  $Fe^{3+}$ . Isto é um forte indicativo de que, o tipo de ordenamento de carga é uma delocalização de carga acontecendo em alguma região da estrutura para a temperatura  $T_{ED} \sim 300$  K. Swinea e colaboradores reportaram resultados similares na ludwigita de Fe, explicando seus dados em função das interações de troca de elétrons que acontecem para os íons de Fe metálicos a distâncias interatômicas  $< 3 \text{ \AA}$  [13].

Para o sítio de  $Fe^{2+}$ , a área aproximadamente constante alcança um valor de  $\sim 50\%$  da área total. Cálculos teóricos sinalizam que a carga distribuída nos sítios 1 e 4 da célula unitária da ludwigita de Fe é preferencialmente divalente [14]. Isto poderia ser tomado como argumento para associar este  $Fe^{2+}$  aos sítios 1 e 4 da estrutura. Apesar de que os sítios de  $Fe^{2+(1)}$  e  $Fe^{2+(4)}$  possuem parâmetros hiperfinos muito próximos na região paramagnética, eles na verdade, representam sítios cristalograficamente independentes (ver fig. 6.5 ou ref. [8]). Observando a fig. 6.5, correspondente à célula unitária do  $Fe_2O_2BO_3$ , o sítio 1 está presente duas vezes, enquanto que, o sítio 4 está presente quatro vezes. Tendo um total de 12 sítios na célula unitária, a área correspondente ao  $Fe^{2+(1)}$  é  $\sim 2/12 \sim 16,7\%$ , enquanto que, o  $Fe^{2+(4)}$  é  $\sim 4/12 \sim 33,3\%$ . Tendo em conta este cálculo estequiométrico, a soma do  $Fe^{2+(1)} + Fe^{2+(4)} \sim Fe^{2+(1,4)} = 50\%$ , o qual guarda relação com a área do dubleto maior,  $Fe^{2+(1,4)}$ , proposto em nossos ajustes dos espectros Mössbauer.

Da mesma maneira, os cálculos realizados nas ref. [13,14] propõem que as posições cristalográficas 2 e 3 na ludwigita do Fe sejam ocupadas por sítios de Fe de valência intermediária. É bem conhecido que o sítio 2 está presente duas vezes na célula unitária, enquanto que, o sítio 3 está presente quatro vezes. Correlacionando dados com um simples cálculo estequiométrico, e tendo um *background* de  $Fe^{3+}$ , a posição em 3 seria preferencialmente trivalente com uma área  $\sim 4/12 \sim 34\%$ . O sítio 2 seria divalente correspondendo-lhe uma área de  $2/12 \sim 16\%$ . Como se verá mais adiante, o fato que a distância interatômica entre os íons de Fe nas posições 2 e 3,  $d_{23}$ , ser menor do que  $3 \text{ \AA}$ , aumenta a probabilidade de ocorrência do *salto eletrônico* nas triades 3-2-3 [2,3]. Porém,

espera-se observar um sítio de valência intermediária,  $\text{Fe}^{2.5+}$ , nos espectros Mössbauer com uma área não maior do que 16%. No presente caso, a fig. 6.4 mostra uma concordância de nossos resultados e a distribuição de carga permitida entre os íons de Fe da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .



*Figura 6.5 Estrutura da ludwigita de Fe, mostrando o plano a-b, perpendicular ao eixo c. Os quatro sítios cristalograficamente diferentes são ocupados por íons de Fe [8].*

Compostos com valência mista contém íons metálicos de transição, onde acontece a troca de elétrons (“electron exchange”~EE). A troca de elétrons consiste numa flutuação dinâmica da densidade eletrônica entre cátions vizinhos e depende da natureza dos átomos que participam no processo, seus estados de valência, a vizinhança do átomo ligante e da estrutura do composto químico formado [2,3,4,5].

É conhecido [4] que quando a distância entre  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  é  $< 3\text{Å}$  e existe uma geometria apropriada; a superposição direta pode acontecer entre os orbitais  $d$ . A transferência da densidade eletrônica pode se dar pela participação dos orbitais  $2p$  do oxigênio – interação de dupla troca de Zener, como tem sido postulado na magnetita [5].

Dos cálculos da mecânica quântica sobre a delocalização dos elétrons [6] sabe-se que só na presença de cátions adjacentes de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  localizados em octaedros completamente simétricos, um elétron  $3d^6$  do  $\text{Fe}^{2+}$  delocaliza-se com o mesmo grau de liberdade entre ambos sítios vizinhos levando a uma carga formal  $\text{Fe}^{2.5+}$ .

A frequência de relaxação, o número e grau de participação dos pares de íons e, a energia térmica ou ativação ótica, são características da troca de elétrons.

A troca de elétrons pode ser iniciada por energia térmica ou fotônica. A delocalização de elétrons (DE), termicamente ativada, é observada pela espectroscopia Mössbauer [6].

A presença do EE entre os íons de Fe de diferentes valências  $\text{Fe}^{2+}(3d^6) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(3d^5)$ , afeta os parâmetros e os tipos dos espectros Mössbauer. Existem muitas possibilidades de flutuação de valência, estas dependem da relação entre o tempo de relaxação do elétron em EE ( $\tau_{EE}$ ) e o tempo de vida média do estado excitado Mössbauer do  $\text{Fe}^{57}$  (vida média nuclear em 14.4 keV,  $\tau_L = 1.4 \times 10^{-7}$  s). Quando  $\tau_{EE} \gg \tau_L$ , as componentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  encontram-se no espectro em forma individual. Quando  $\tau_{EE} \ll \tau_L$ , observa-se no espectro uma componente com valores de parâmetros hiperfinos entre íons ferrosos e férricos, quer dizer composto com valência intermediária. Nestes dois casos se assume que as forma das linhas para ajuste se aproximam a uma Lorentziana. Quando  $\tau_{EE} \approx \tau_L$ , espera-se um alargamento pronunciado das linhas numa forma não Lorentziana.

Como tem sido discutido acima, as posições 1 e 4 são ocupadas por  $\text{Fe}^{2+}$  e situam-se nos centros dos octaedros distorcidos, sendo a distorção mais pronunciada na zona equatorial, onde a distância relativa Fe-O é maior. As longas ligações Fe-O nos octaedros de 1 e 4, são devidas à repulsão eletrostática do elétron adicional no orbital  $t_{2g}$  [13]. O fato destes sítios encontrarem-se em octaedros distorcidos, justifica o valor de seu QS, o qual é maior do que aqueles octaedros com maior simetria ocupados pelos sítios 2 e 3. As áreas percentuais destes sítios extraídos da análise dos espectros Mössbauer (~50%) guarda relação com a distribuição de carga entre estes dois sítios, o 1 e o 4.



As distâncias entre os íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , situados nos octaedros distorcidos 1 e 4 ( $\sim\text{Fe}^{2+}(1,4)$ ) e seus vizinhos trivalentes, sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  em 3 ( $\sim\text{Fe}^{3+}(3)$ ), são maiores do que  $3,10 \text{ \AA}$  [13]. Este fato impede o fenômeno de *salto eletrônico* entre  $\text{Fe}^{2+}(1,4) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(3)$ , dado que este aconteceria apenas, se a distância de separação entre eles fosse  $< 3 \text{ \AA}$  [3]. Desta forma, os sítios de  $\text{Fe}^{2+}(1,4)$  podem ser considerados independentes no processo de EE. Isto justifica o comportamento esperado com a temperatura do IS e do QS, para o sítio de  $\text{Fe}^{2+}(1,4)$ . No primeiro caso, o IS do  $\text{Fe}^{2+}(1,4)$  segue o comportamento esperado com a temperatura associado ao efeito Doppler de segunda ordem (ver fig.6.2). Da mesma maneira, o comportamento do QS do  $\text{Fe}^{2+}(1,4)$ , é o esperado para compostos ferrosos de alto spin (ver fig. 6.3). Estes dois parâmetros hiperfinos, IS e QS, demonstram que, o sítio  $\text{Fe}^{2+}(1,4)$  é independente das perturbações por mudança de carga em alguma parte da estrutura.

A situação é diferente para os íons de Fe situados nas posições 2 e 3. Dos cálculos feitos por Brown et al. [14], as posições 2 e 3 estão ocupadas preferencialmente por íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente. Além disso, estes sítios possuem uma alta simetria octaédrica com seis distâncias quase iguais entre as ligações de Fe-O [13]. Os octaedros de 2 e 3 compartilham um lado em comum, e a distância entre estes íons de Fe é  $\sim 2,878 \text{ \AA}$  [13]. Em consequência, um cluster trinuclear na estrutura é formado pelos sítios 3-2-3 com distância interatômica de  $\sim 2,878 \text{ \AA}$ . Esta curta distância permite a superposição dos orbitais *d* e o *salto eletrônico* acontece, de maneira tal que, num instante dado, um par de íons de Fe [ $\text{Fe}^{2+}(2) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(3)$ ] possui um estado de valência intermediária, formando um cluster dinuclear, enquanto que, o outro íon de Fe permanece trivalente [ $\text{Fe}^{3+}(3)$ ]. Isto é observado no espectro Mössbauer como um íon de Fe de valência intermediária,  $\text{Fe}^{2.5+}$ , onde sua área percentual é  $\sim 15 \%$ . Além da área do  $\text{Fe}^{2.5+}$ , os outros parâmetros hiperfinos permanecem constante em toda a faixa de temperaturas, o que é consistente como nosso modelo de ajuste (ver linhas 1–3 na fig. 6.1).

Por outro lado, a distância paralela ao eixo *c* entre os cátions de Fe nos octaedros 2-2 e 3-3 é  $\sim 3,073 \text{ \AA}$ , a qual está no limite de permitir a interação de troca direta de elétrons [13]. Desta forma, postulamos para  $T < 300 \text{ K}$ , uma localização de carga acontecendo ao longo do eixo *c*, e envolvendo o fenômeno de *salto eletrônico* entre os íons de Fe

trivalentes nos octaedros 3, quer dizer,  $\text{Fe}^{3+}(3) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(3)$ . Isto é evidente em nossos resultados Mössbauer, onde as figuras 6.2, 6.3 e 6.4 mostram dois tipos de “Fe trivalente” na mesma posição do sítio 3. Um deles é denominado sítio  $\text{Fe}^{3+>}$ , onde o íon de Fe é mais trivalente embora apresente valores de IS e QS menores; o outro é denominado sítio  $\text{Fe}^{3+<}$ , onde o íon de Fe é menos trivalente, embora apresente valores de IS e QS maiores. Com respeito as áreas destes dois sítios, temos que,  $(\text{área})\text{Fe}^{3+>} \approx (\text{área})\text{Fe}^{3+<}$ , o que seria esperado a partir da estequiometria da célula unitária. Além disso, esta localização de carga está de acordo com o ‘*dimensional crossover*’ observado nas medidas de resistividade vs. temperatura da vonsonita pura [8] (ver fig. 2.6, cap. 2).

Outro aspecto interessante a ser notado, está relacionado com o comportamento dos parâmetros IS e QS do sítio  $\text{Fe}^{3+<}$ , quando a temperatura diminui. Estes parâmetros tendem a se aproximar daqueles valores de IS e QS do  $\text{Fe}^{2.5+}$ , o qual é também visto nos espectros Mössbauer como um deslocamento da linha 2'  $\rightarrow$  linha 3, convergindo ambas, em 116 K (fig 6.1c). Isto é um indicativo de que, quando a temperatura diminui, a distância relativa entre os íons de Fe(3)-Fe(3) age como uma barreira que impede a continuação da interação de troca direta de elétrons, e só a troca de elétrons via *salto eletrônico* permanece no cluster dinuclear 2-3 [ $\text{Fe}^{2+}(2) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(3)$ ].

Uma propriedade fascinante na ludwigita do Fe em torno de  $T \sim 300\text{K}$  é observada pela análise dos espectros Mössbauer. De acordo com isso, os sítios de  $\text{Fe}^{3+>}$  e  $\text{Fe}^{3+<}$  convergem em um só,  $\text{Fe}^{3+}(3)$  com uma área  $\sim 35\%$ , o qual serviria como indicativo de uma delocalização de carga nesta temperatura. Neste sentido, é possível postular para a ludwigita do Fe uma *temperatura de ordenamento de carga*,  $T_{\text{CO}} \sim 300\text{K}$ , onde o mecanismo de delocalização de carga ativa-se em toda a estrutura, quer dizer, tridimensionalmente nas triades 3-2-3. Este ‘*dimensional crossover*’ é típico de sistemas de baixa dimensionalidade [8, 15,16], tendo para o caso do  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , resultados similares reportados na ref. [13]. Mais adiante, na fig. 6.10, apresentaremos uma representação esquemática dos processos de transferência de elétrons envolvidos nas diferentes faixas de temperatura.

## 6.2 Medidas por espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas no composto $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ : Transições de ordenamento de carga e de ordenamento magnético.

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos pela análise dos espectros Mössbauer a temperaturas menores que a temperatura de Néel,  $T_N$  [14]. Nossos resultados são uma importante contribuição ao estudo das propriedades magnéticas da ludwigita do Fe, considerando que até o presente momento nenhum trabalho por espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas foi reportado neste composto.

A fig.6.6 mostra os espectros Mössbauer da ludwigita do Fe em função da temperatura em torno da transição de ordem magnética.

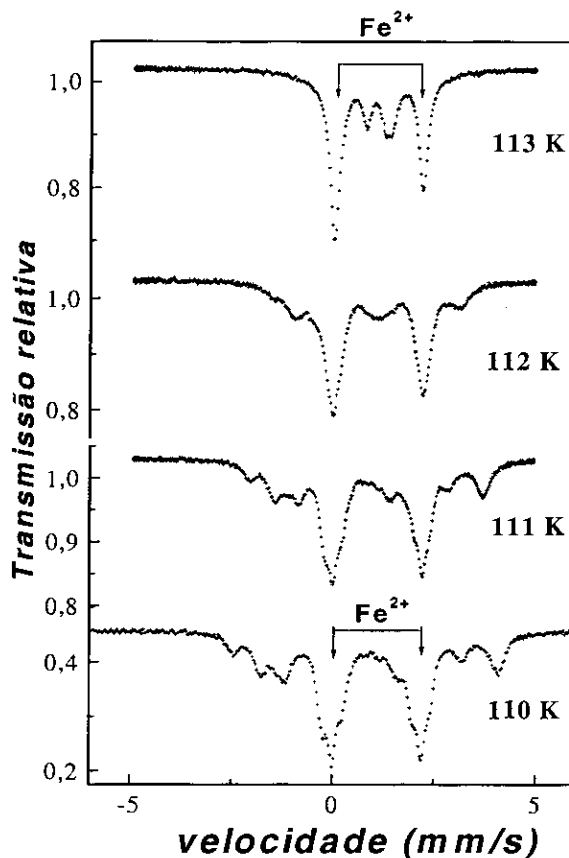


Fig. 6.6 Espectros Mössbauer em função da temperatura para o sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Os espectros nesta faixa de temperaturas,  $113 < T < 110\text{K}$ , apresentam relaxação magnética.

Da simples inspeção da fig. 6.6, podemos observar que os espectros apresentam um desdobramento e aumento de separação das suas linhas, assim como, um alargamento para temperaturas  $< 113$  K. Isto pode ser utilizado para definir a *temperatura de Néel em  $T_N \sim 112$  K*, onde o sistema experimenta uma transição de ordem para-antiferromagnética, tal como será explicado mais adiante.

A espectroscopia Mössbauer é muito sensível aos fenômenos de relaxação em sólidos, se os tempos de relaxação são comparáveis ao tempo de precessão de Larmor ( $\tau_L$ ) do núcleo. Em geral, processos de relaxação envolvem flutuações entre diferentes estados de um sistema que tende a alcançar seu estado de equilíbrio. Isto pode acontecer, por exemplo, entre estados eletrônicos de um átomo ou, entre diferentes orientações da magnetização em pequenas partículas superparamagnéticas [18].

É conhecido que o alargamento das linhas dos espectros próximo de  $T_N$  está associado a processos de relaxação magnética do sistema [19]. Os ajustes dos espectros que apresentam relaxação são muito complicados, pois a forma das linhas dos espectros não obedecem a funções Lorentzianas [24,25,26,27,28]. Os efeitos de relaxação magnética se fazem mais visíveis na espectroscopia Mössbauer quando os momentos se encontram relaxando com um tempo de relaxação magnética  $\tau_R \cong \tau_L (\tau_L = 1/\nu_{hf})$ , onde  $E_{hf} = h\nu_{hf}$ , é energia magnética hiperfina). Neste caso, o sistema se encontra no regime de *relaxação intermediária*, e o efeito observado nos espectros Mössbauer será um alargamento pronunciado de suas linhas. Observando os espectros da fig. 6.6, isto último poderia ser utilizado para indicar que o sistema  $Fe_3O_2BO_3$  se encontra no regime de *relaxação magnética intermediária* na faixa de temperaturas  $113 \text{ K} < T \leq 110 \text{ K}$ .

Sendo a análise dos espectros Mössbauer muito complicada no regime de relaxação magnética intermediária, os esforços dirigem-se à análise em temperaturas  $\leq 105$  K, porém é possível extrapolar os valores da resposta magnética do sistema  $Fe_3O_2BO_3$  nesta curta faixa de temperaturas (110-112K). No entanto, muitos trabalhos foram feitos no tratamento de espectros Mössbauer que apresentam relaxação magnéticas, alguns dos quais são discutidos nas referências [18,19,20,21,22,23,24,25,26,27].

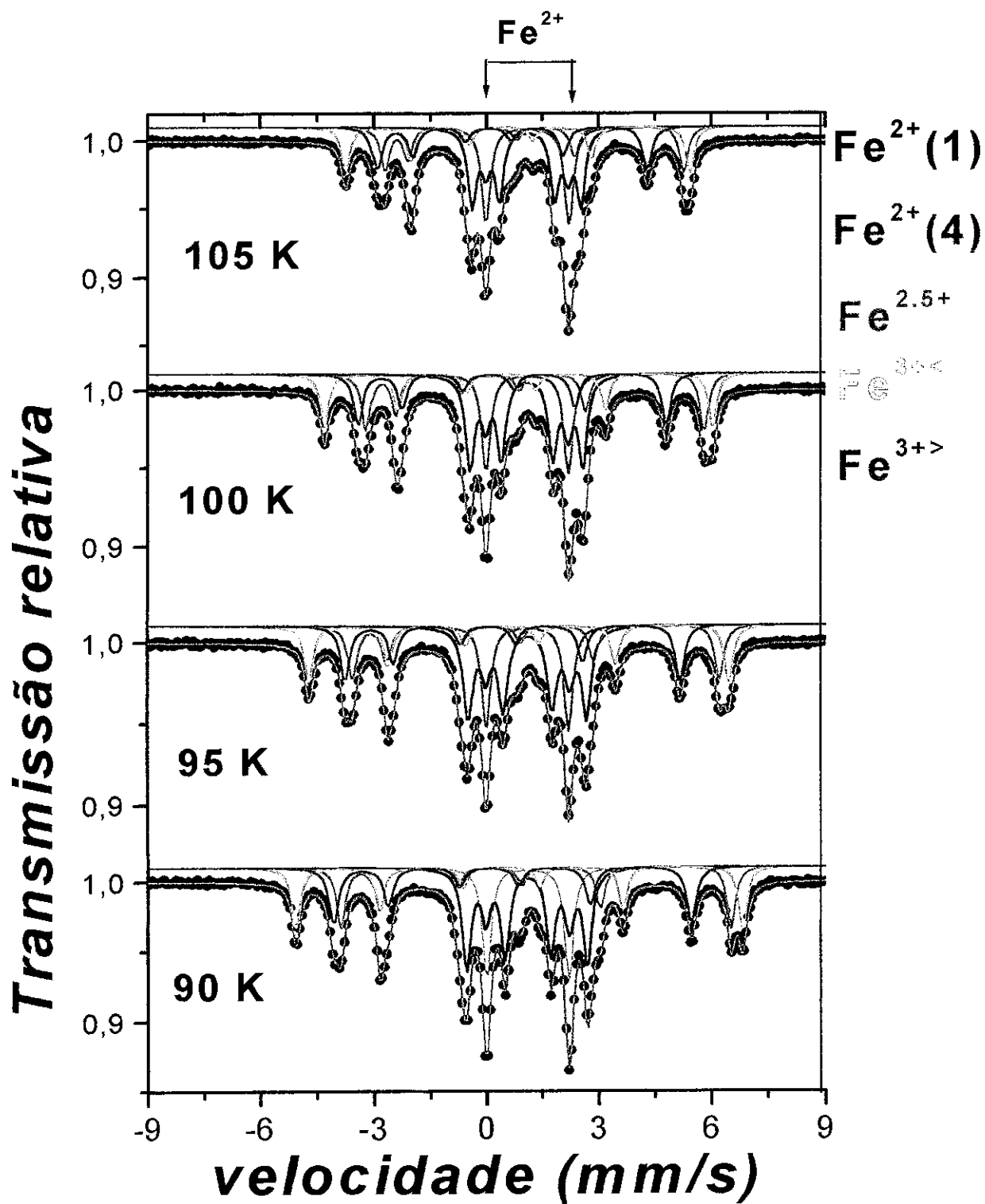
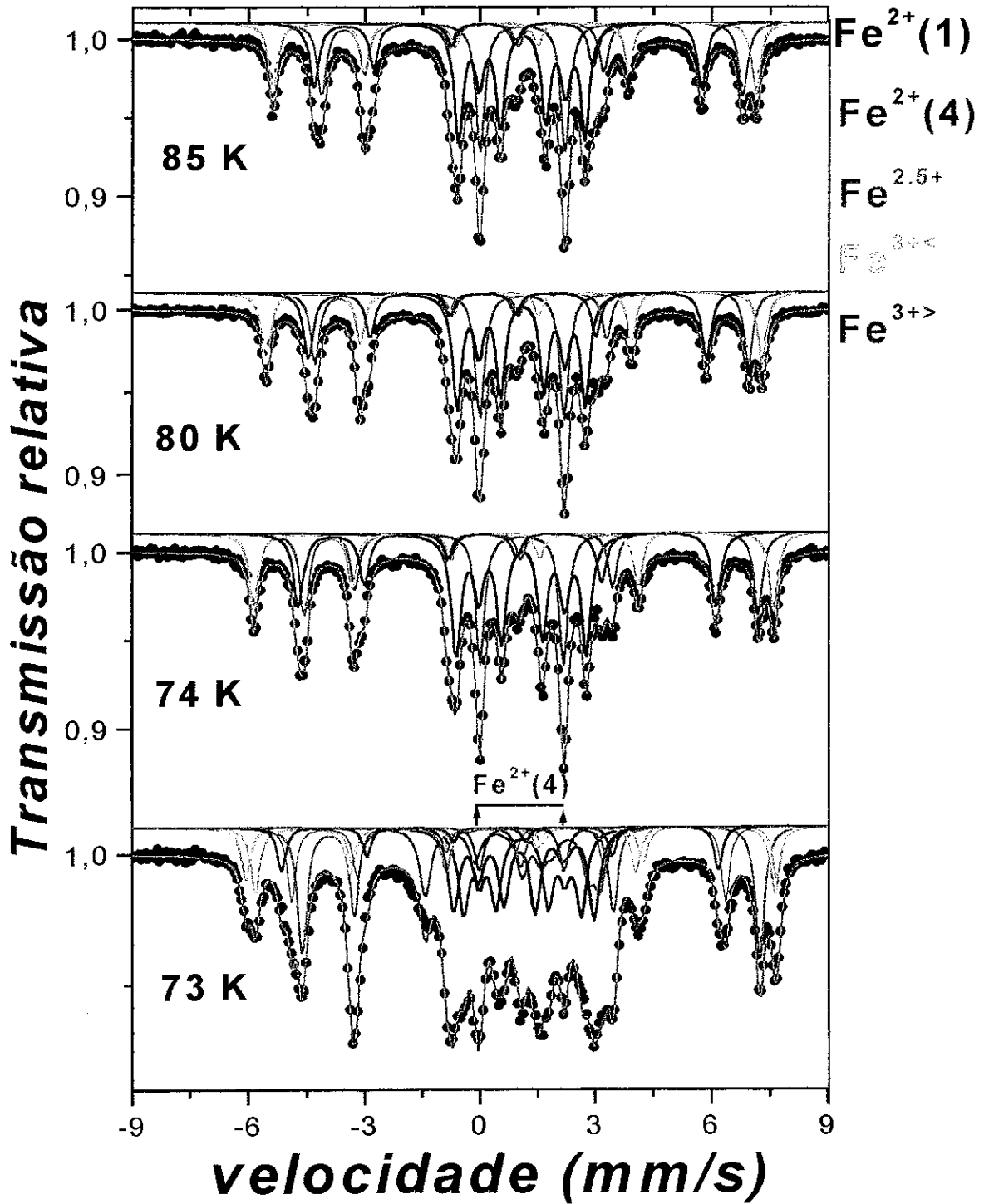


Fig. 6.7a Continua



*Figura 6.7b Continua*

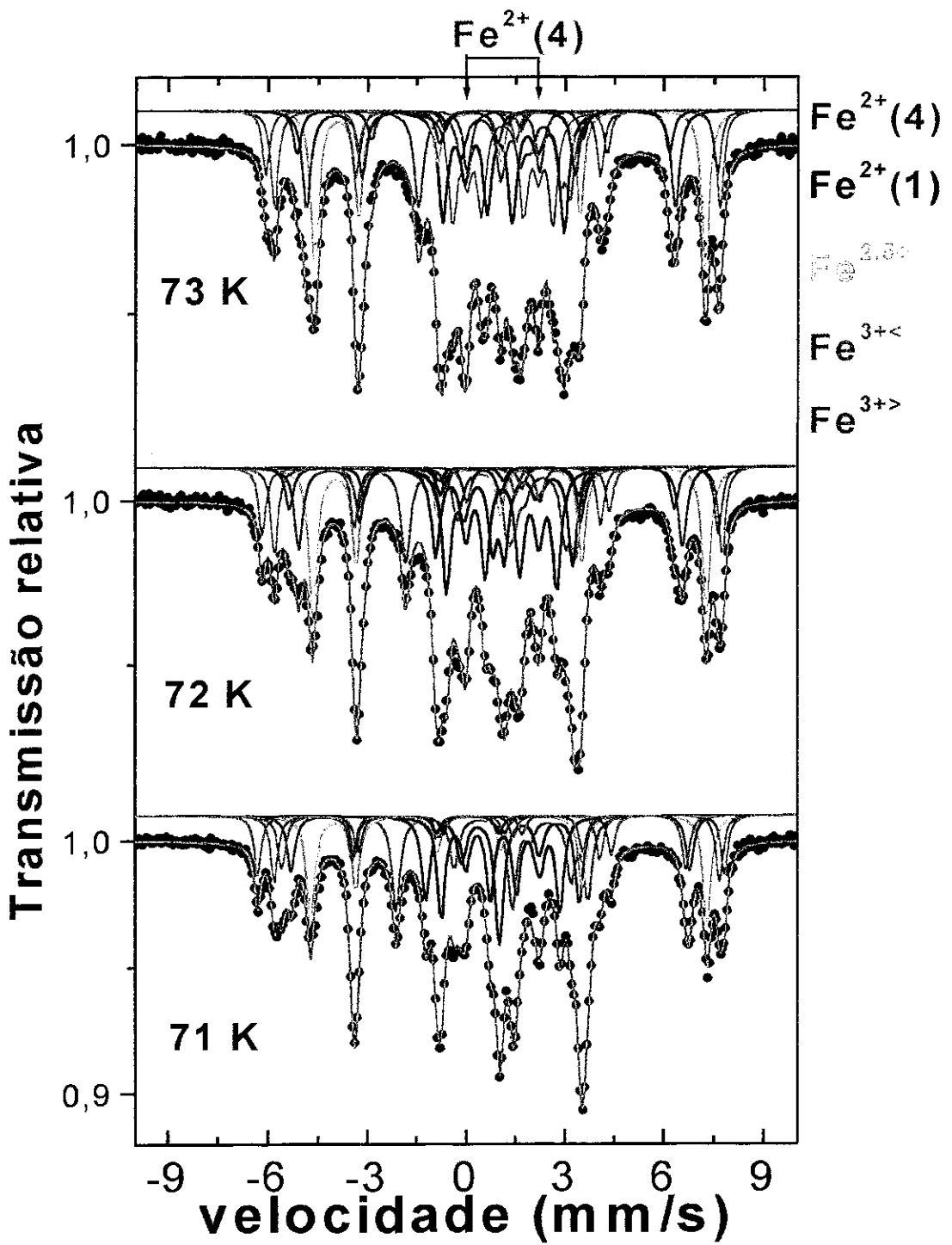
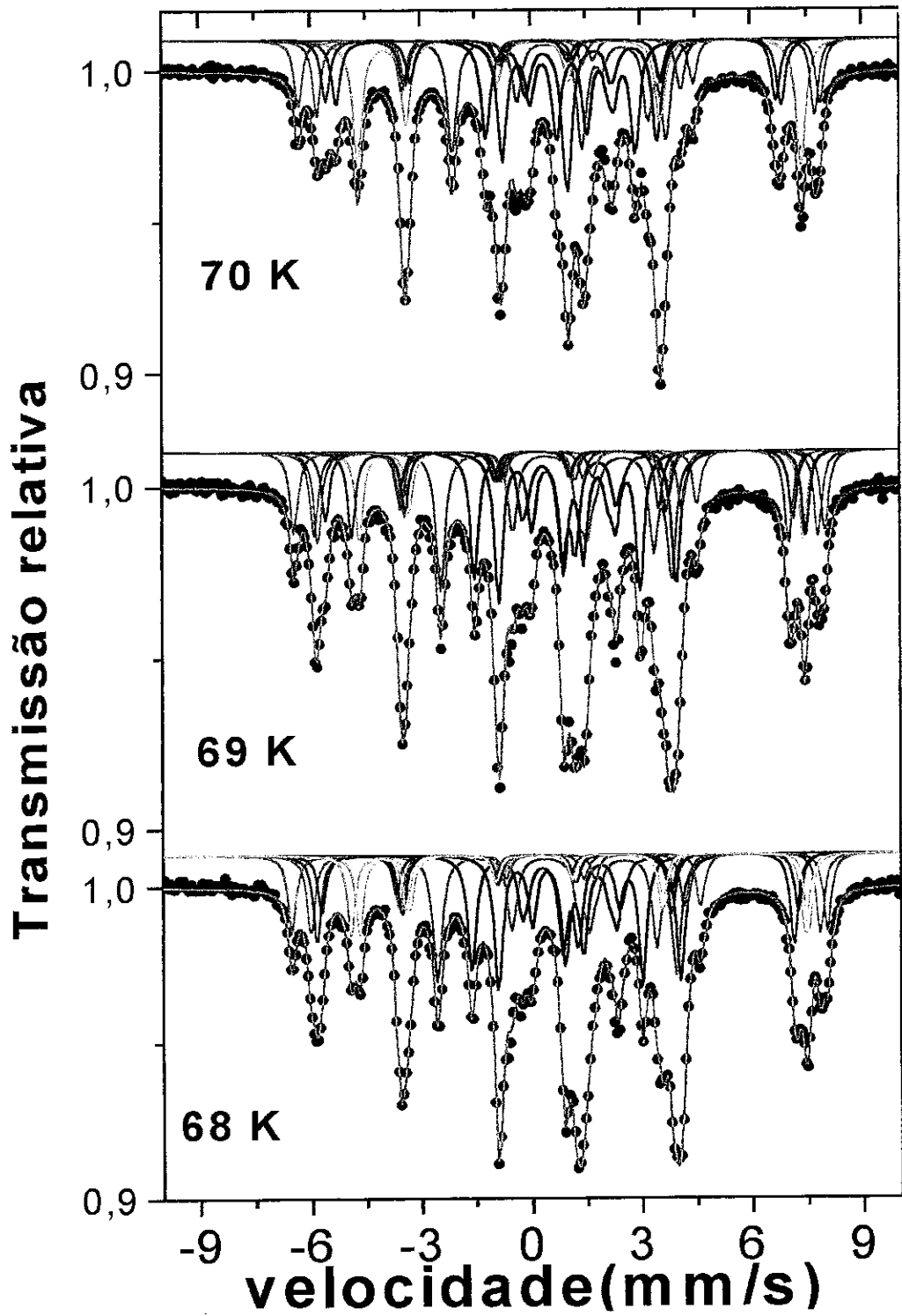
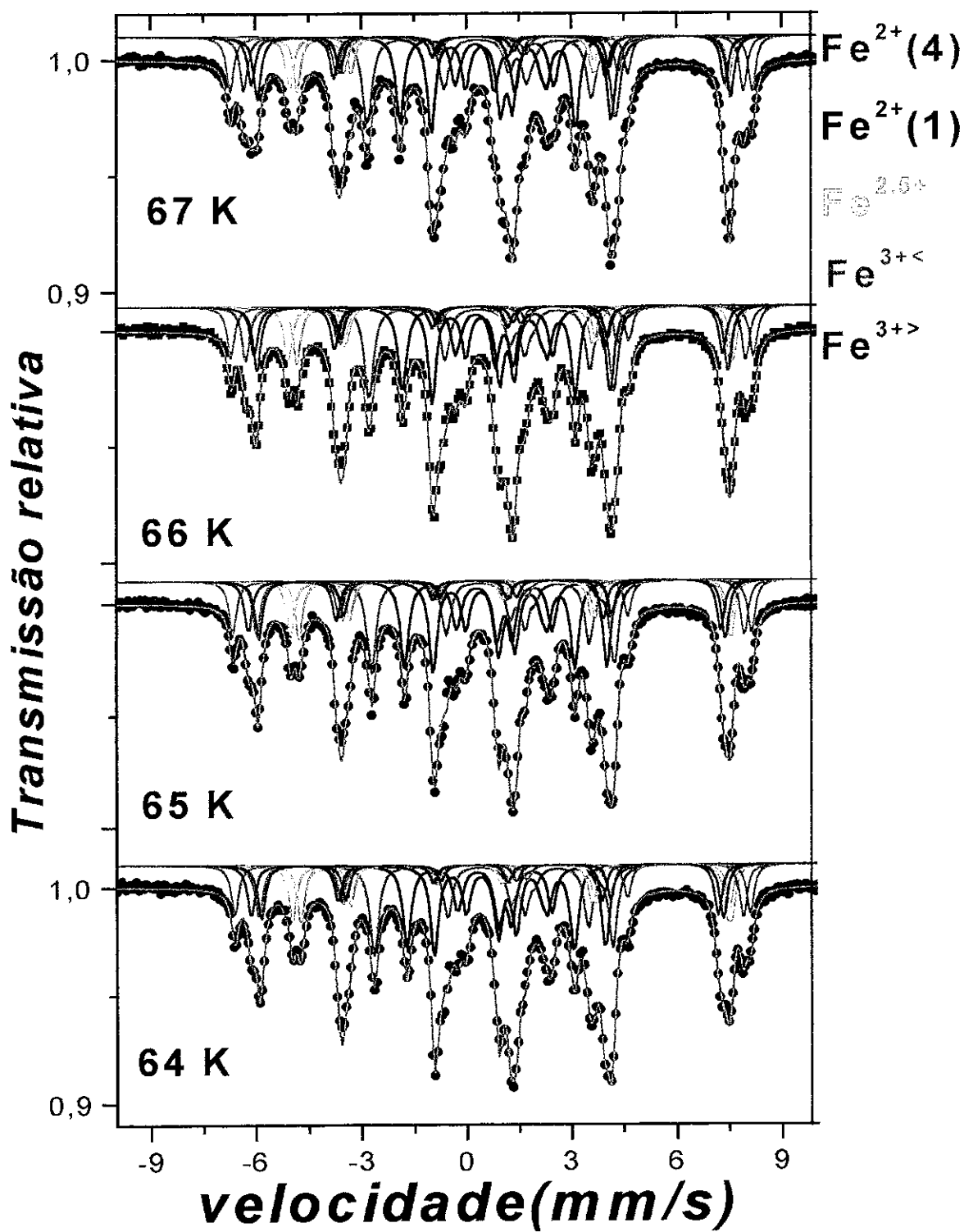


Figura 6.7c Continua

*Fig 6.7d Continua*



*Figura 6.7e Continua*

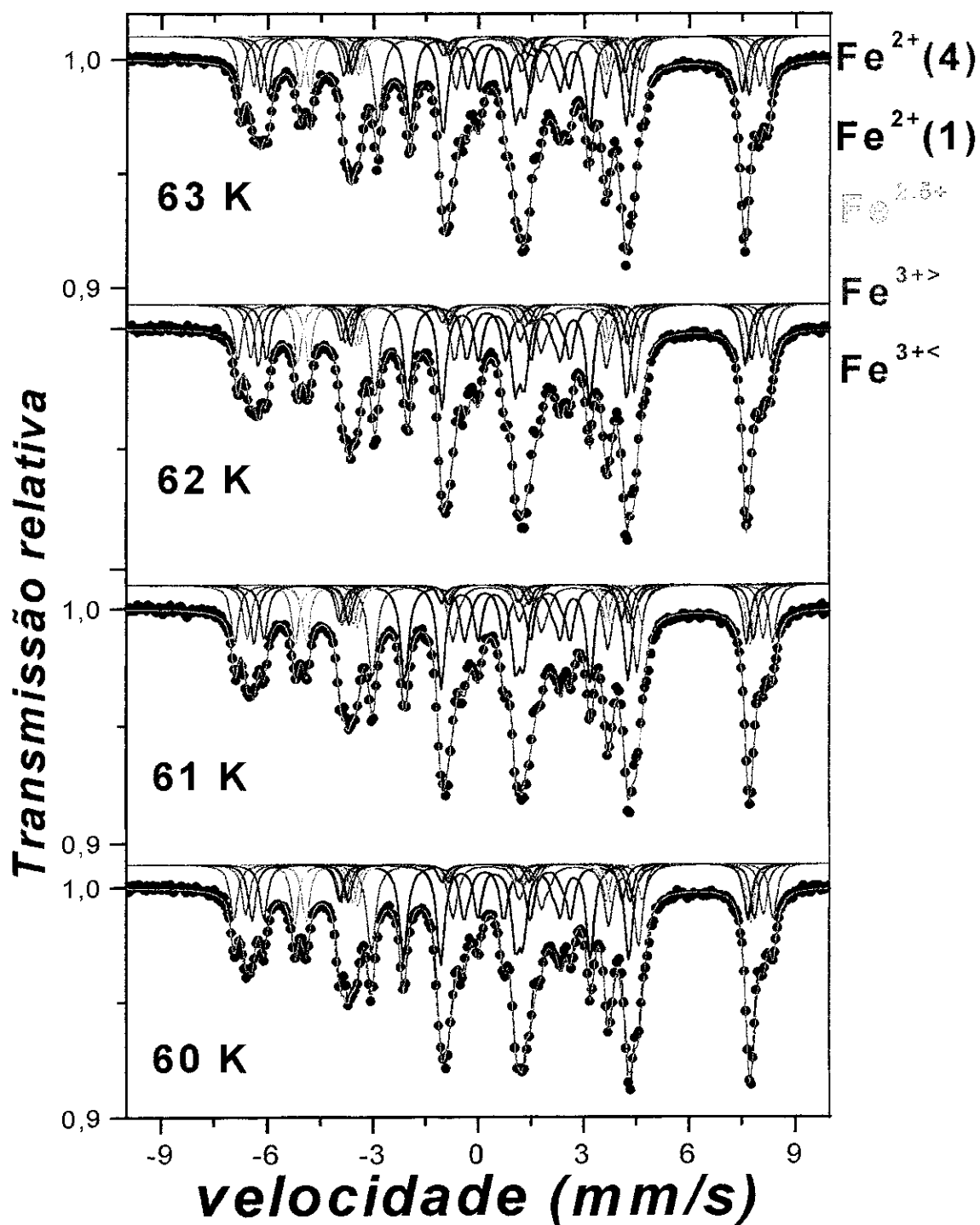


Figura 6.7f Continua

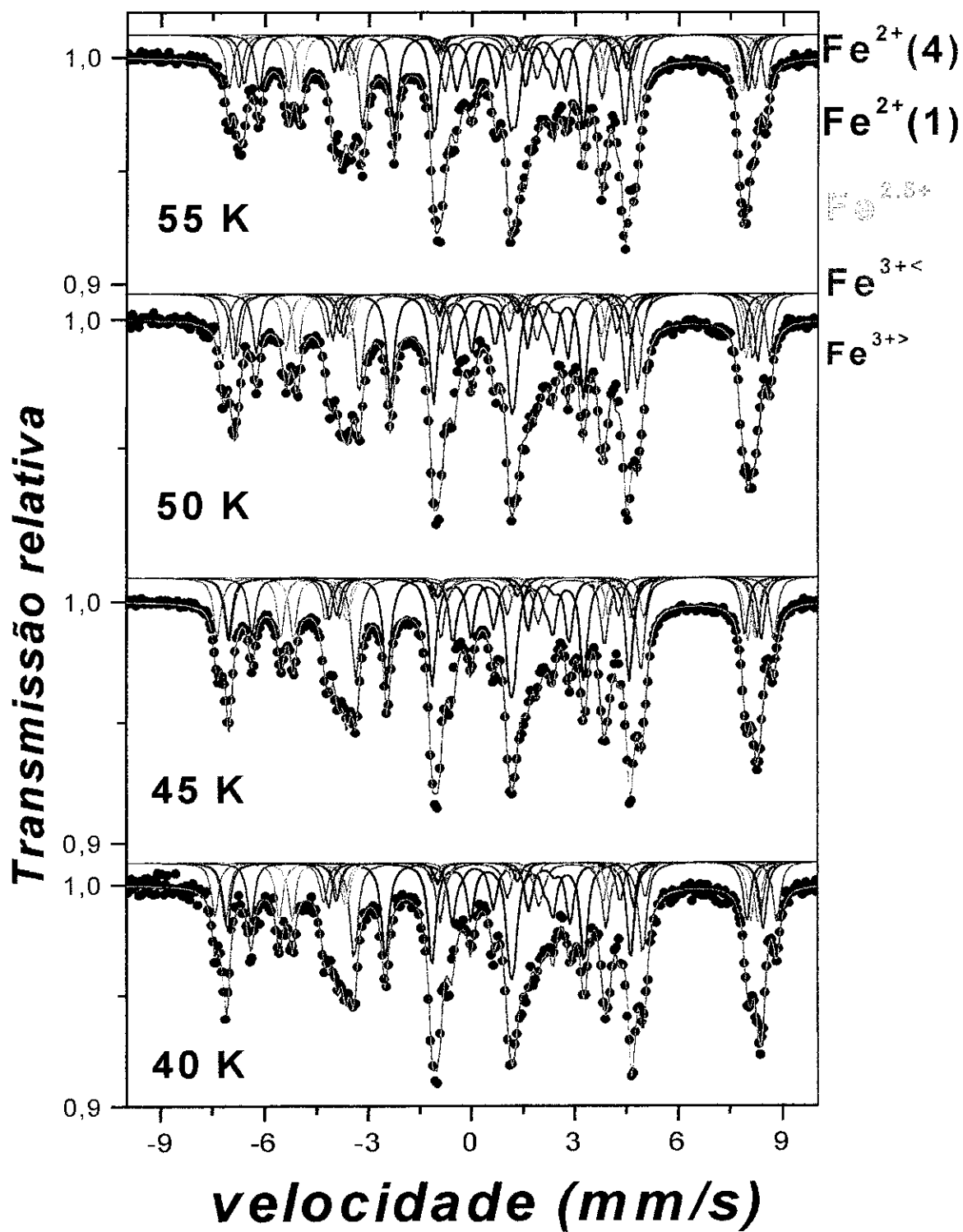
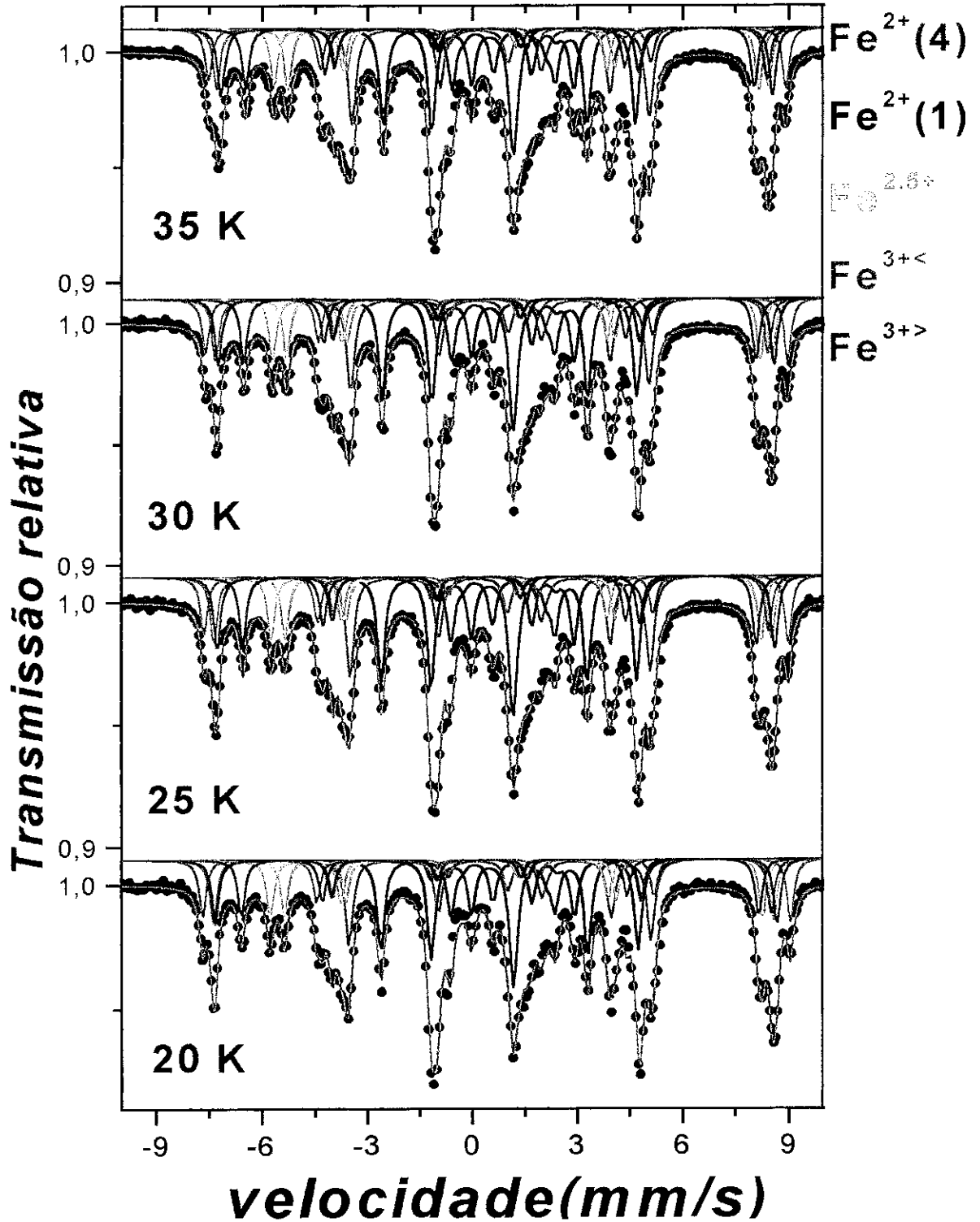


Figura 6.7g continua



*Figura 6.7h Continua*

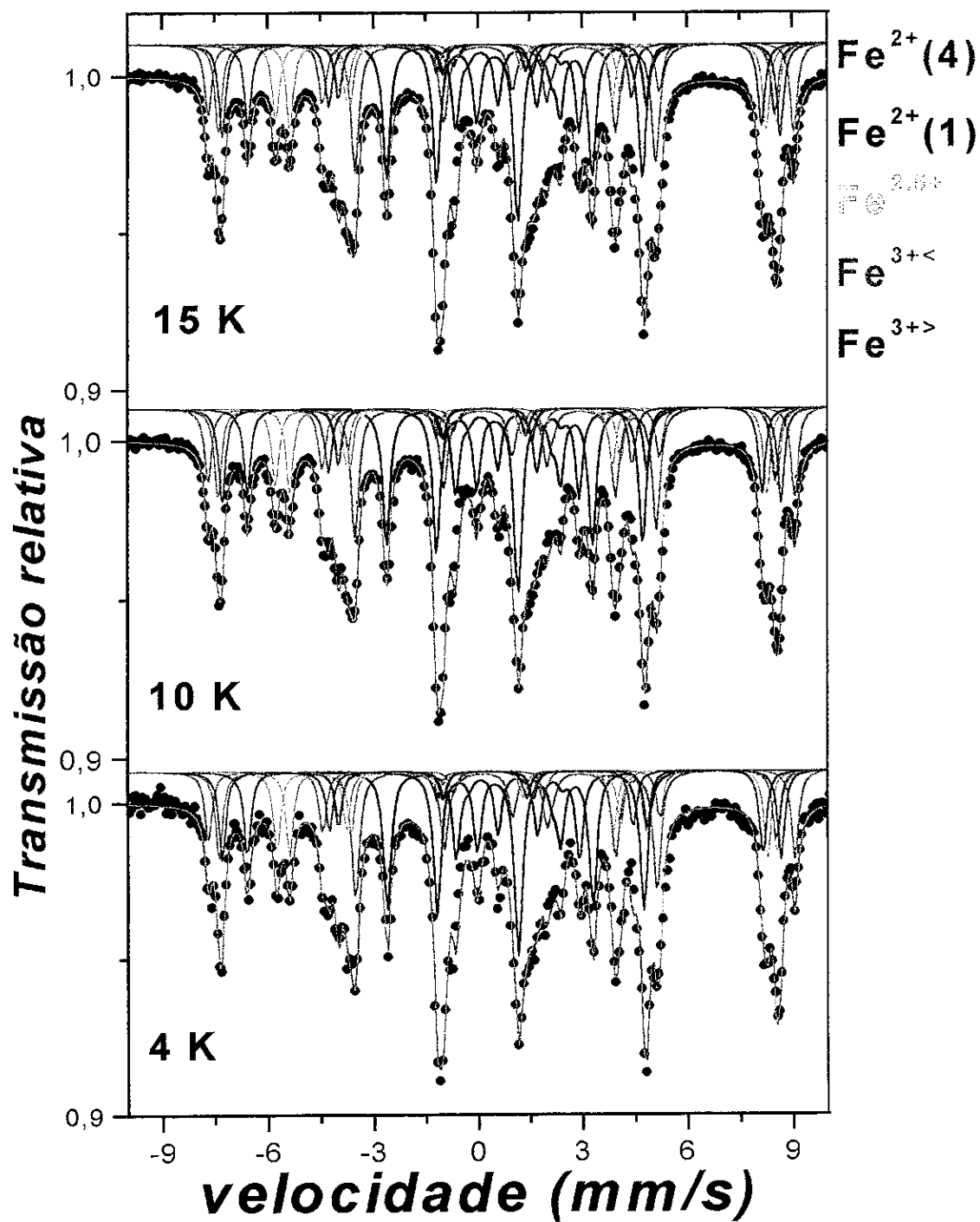


Figura 6.7i Espectros Mössbauer em função da temperatura para o sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , na faixa de temperatura  $T < 112$  K.

Os espectros Mössbauer em função da temperatura para  $T < 105\text{K}$  são apresentados nas figuras 6.7. Da rápida comparação, observa-se que a complexidade do desdobramento dos espectros aumenta à medida que a temperatura diminui. Além disso, o alargamento das linhas dos espectros deixa de acontecer como podemos observar no caso anterior.

As figuras 6.7a e 6.7b mostram uma ligeira mudança entre a forma dos espectros Mössbauer na faixa de temperaturas de 74-105 K. Na faixa de temperaturas  $74\text{K} \leq T \leq 105\text{K}$ , os espectros Mössbauer do  $\text{Fe}^{57}$  foram ajustados com 5 sítios de Fe. Quatro deles representados por sextetos que representam sítios de Fe com interação elétrica e magnética combinada; e um dubleto associado ao sítio de Fe ainda no estado paramagnético, na posição 1,  $\text{Fe}^{2+}(1)$ , o qual ordena-se abaixo de 74 K. Na faixa de temperaturas de 74-105K, os parâmetros hiperfinos dos quatros sítios estão livres para variar com a temperatura. Utilizando a solução do hamiltoniano completo [20], obtém-se o deslocamento isomérico ( $\text{IS} \sim \delta_{\text{IS}}$ ), o desdobramento quadrupolar ( $\text{QS} \sim \Delta E_{\text{Q}}$ ), o campo hiperfino magnético ( $B_{\text{hf}}$ ) e o ângulo  $\theta$  entre o  $B_{\text{hf}}$  e o eixo principal do gradiente de campo elétrico (EFG). A tabela 6.2 mostra os ditos parâmetros hiperfinos em função da temperatura.

Um desdobramento maior é observado para temperaturas menores do que 74 K, tal como mostra a fig. 6.7b. O desdobramento da parte central do espectro está em relação ao ordenamento magnético de uma maior fração do sítio do  $\text{Fe}^{2+}(1)$ , permanecendo uma pequena fração desta paramagnética até ordenar-se completamente a 71 K. Isto coincide com o desaparecimento do dubleto do  $\text{Fe}^{2+}(1)$  (fig. 6.7c), podendo servir como indicativo para definir uma *segunda temperatura de ordem magnética em  $T = 73\text{K}$* .

Uma cuidadosa análise para os ajustes dos espectros em temperaturas  $< 74\text{K}$  foi realizada na ludwigita de Fe. O modelo para  $T < 74\text{K}$  sugere que cada sítio do Fe, ordenado em  $T_{\text{N}}$ , se desdobra em duas frações, sendo a única exceção o sítio  $\text{Fe}^{2+}(1)$ , o qual inicia seu ordenamento magnético em  $T = 73\text{K}$ . Como têm sido discutido acima, quatros sítios de Fe encontram-se ordenados para  $74\text{K} \leq T < 112\text{K}$ . Neste sentido, se postulam 9 sítios de Fe na faixa de temperaturas  $3\text{K} < T < 74\text{K}$ . Cada par de sítios esta presente no espectro como dois sextetos com os mesmos IS e QS, mais diferentes  $B_{\text{hf}}$  e ângulos  $\theta$ , entre a direção do  $B_{\text{hf}}$  e o eixo principal do gradiente de campo ( $V_{\text{ZZ}}$ , se  $z$  é o eixo principal). Podemos entender tal

fato, considerando que para cada classe de íon de Fe num sítio dado, existem duas frações com diferentes ambientes magnéticos [27].

Em presença de interação elétrica e magnética combinada, o ajuste do espectro Mössbauer pelo hamiltoniano completo [20] requer parâmetros hiperfinos consistentes com a formação de um sexteto, cuja separação entre suas linhas é assimétrica [28]. É notório que o IS está definido pelo centróide do espectro. Neste sentido, é possível definir completamente o sexteto, propondo valores adequados de parâmetros hiperfinos, quer dizer, o QS, o  $B_{hf}$  e o ângulo  $\theta$ , definido anteriormente. Na ausência de interação quadrupolar, se teria o caso simples de um espectro magnético, onde o campo hiperfino e transições magnéticas dipolares permitidas definem a separação entre as linhas do sexteto magnético [29]. A situação resulta ser mais complicada em presença de ambas interações, pois existem efeitos de dependência com a direção que formam  $B_{hf}$  e  $V_{ZZ}$ . Isto implica que a inclusão do ângulo vem correlacionada com o  $V_{ZZ}$ . Esta correlação produz um deslocamento das linhas do sexteto sendo responsável pelas separações assimétricas entre suas linhas. A correlação entre  $V_{ZZ}$  e  $\theta$  pode ser observada numa solução analítica quando se assume que a interação magnética ( $H_M$ ) é muito maior que a interação quadrupolar ( $H_Q$ ).

No caso em que  $H_M \gg H_Q$ , tendo um tensor de EFG axialmente simétrico e seu eixo principal fazendo um ângulo  $\theta$  com a direção do  $B_{hf}$ , a simples solução analítica para determinar o deslocamento das linhas é dada por (maiores detalhes ver apêndice e ref. [29]):

$$\Delta\varepsilon_Q(mag) = \frac{\Delta E_Q(para)(3\cos^2\theta - 1)}{2} \quad (6.1)$$

onde  $\Delta\varepsilon_Q(mag)$  é conhecido como o *deslocamento quadrupolar* (*'quadrupole shift'*) e se manifesta no espectro como uma separação assimétrica das linhas extremas do sexteto magnético.  $\Delta E_Q(para)$  é o desdobramento quadrupolar, que em nosso caso, encontra-se representado pela abertura do dubleto na fase paramagnética. O ângulo  $\theta$  é o mesmo definido anteriormente.

A equação (6.1) pode ser utilizada em boa aproximação para determinar o  $\Delta\mathcal{E}(mag)$  em compostos férricos ( $Fe^{3+}$ ), onde  $H_M > H_Q$ . Para compostos ferrosos ( $Fe^{2+}$ ), a expressão (6.1) pode ter limitações devido a que em alguns casos a  $H_M$  é da ordem da  $H_Q$ . Recentemente, estudos Mössbauer sobre as propriedades magnéticas da warwickita  $Fe_2BO_4$ , reportaram espectros com interação combinada, cuja solução pode ser resolvida utilizando a equação (6.1) aplicada aos sítios de  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e de valência intermediária  $Fe^{2.5+}$  [29]. No caso da ludwigita  $Fe_3O_2BO_3$ , os sítios de Fe da fase paramagnética que ordenam-se magneticamente abaixo de 112 K, são o  $Fe^{3+>}$ , o  $Fe^{3+<}$ ,  $Fe^{2.5+}$  e  $Fe^{2+(4)}$ . Nosso critério para os ajustes Mössbauer no composto  $Fe_3O_2BO_3$  utiliza a expressão (6.1) como boa aproximação para os sítios  $Fe^{3+>}$ ,  $Fe^{3+<}$  e  $Fe^{2.5+}$ . No entanto, para o caso do  $Fe^{2+(4)}$ , a equação (6.1) pode dar uma ordem dos limites de variação da grandeza  $\theta$  para um determinado  $\Delta E_Q$ .

Um aspecto interessante observado na equação (6.1) é que, o  $\Delta\mathcal{E}_Q(mag)$  envolve um produto de  $\Delta E_Q$  e uma função de  $\theta$ . Na realidade, isto constituiria um problema, uma vez que, diferentes valores arbitrários entre  $\Delta E_Q$  e  $\theta$  reproduziriam as mesmas soluções de  $\Delta\mathcal{E}_Q(mag)$ .

No entanto, este problema pode ser solucionado postulando um artifício matemático baseado na equação (6.1) e na informação obtida na fase paramagnética. Considerando que o  $\Delta\mathcal{E}_Q(mag)$  pode ser determinado por valores arbitrários conhecidos  $(\Delta E_Q)_{arb}$  e  $(\theta)_{arb}$ , e do mesmo modo, por valores reais  $(\Delta E_Q)_{re}$  e  $(\theta)_{re}$ , teríamos da simples equivalência entre  $\Delta\mathcal{E}_Q(mag)_{arb} \equiv \Delta\mathcal{E}_Q(mag)_{re}$ , a seguinte expressão:

$$\theta_{re} = \cos^{-1} \left\{ \frac{1}{3} \left[ 1 + \frac{\Delta E_{arb}}{\Delta E_{re}} (3 \cos^2 \theta_{arb} - 1) \right] \right\}^{1/2} \quad (6.2)$$

Desta forma, a equação (6.2) proporciona o valor do ângulo real  $(\theta)_{re}$  se fixarmos o  $(\Delta E_Q)_{re}$  ao valor de  $\Delta E_Q$  da fase paramagnética em temperaturas próximas a  $T \sim 112K$ . A tabela 6.2 mostra os parâmetros hiperfinos em função da temperatura para  $4K \leq T \leq 105K$ .



**Tabela 6.2** Parâmetros hiperfinos do  $Fe_3O_2BO_3$  em função da temperatura, para  $4K \leq T \leq 105K$ , obtidos com a solução do hamiltoniano completo do programa Normos [20]. O número entre parênteses corresponde ao erro do ajuste. O valor de  $\delta_{IS}$  está dado em relação ao  $Fe-\alpha$

Sítio	Param. Möss. (mm/s)	105 K	100 K	95 K	90 K	85 K	80K	74 K
$Fe^{2+}(1)$ (dubleto)	$\delta_{IS}$	1,21(1)	1,21(1)	1,21(1)	1,22(1)	1,23(1)	1,22(1)	1,22(1)
	$\Delta E_Q$	2,22(1)	2,20(1)	2,19(1)	2,20(1)	2,20(1)	2,19(1)	2,17(1)
	$\Gamma$	0,28(1)	0,29	0,30	0,28	0,30	0,28	0,29(1)
	A(%)	17,8(2)	15,5(4)	16,5	15,8(1)	16,0(1)	15,7(1)	14,6(1)
	$B_{hf}$ (T)	-	-	-	-	-	-	-
	$\theta$ (graus)	-	-	-	-	-	-	-
	$Fe^{2+}(4)$	$\delta_{IS}$	1,20(1)	1,20(1)	1,21(1)	1,21(1)	1,21(1)	1,21(1)
$\Delta E_Q$		2,17(1)	2,16(1)	2,19(1)	2,18(1)	2,18(1)	2,18(1)	2,17(1)
$\Gamma$		0,27(1)	0,28(1)	0,30(1)	0,28(1)	0,27(1)	0,28(1)	0,30
A(%)		32,5(2)	34,6(2)	34,3(2)	33,2(2)	32,9(2)	33,0(2)	33,5(2)
$B_{hf}$ (T)		3,04(1)	3,48(1)	3,94(1)	4,29(2)	4,59(2)	4,74(1)	5,01(1)
$\theta$ (graus)		57,8(2)	58,1(2)	56,8(2)	58,1(2)	58,7(2)	58,9(2)	57,2(2)
$Fe^{2.5+/2+}$		$\delta_{IS}$	0,82(1)	0,83(2)	0,83(1)	0,83(1)	0,83(1)	0,83(1)
	$\Delta E_Q$	1,29(1)	1,35(1)	1,36(1)	1,37(1)	1,39(1)	1,39	1,39(1)
	$\Gamma$	0,28	0,28(1)	0,29(1)	0,27(1)	0,27(1)	0,27(1)	0,26(1)
	A(%)	16,5(3)	17,7(3)	16,4(3)	16,8(2)	17,9(2)	17,1(2)	17,4(2)
	$B_{hf}$ (T)	24,38(2)	27,60(1)	29,98(2)	31,92(1)	33,67(1)	34,64(1)	36,29(1)
	$\theta$ (graus)	11,1(3)	12,3(3)	11,4(4)	12,0(2)	12,2(5)	12,3(2)	13,6(4)
	$Fe^{3+<2.5+}$	$\delta_{IS}$	0,75(1)	0,75(1)	0,76(1)	0,76(1)	0,77(1)	0,77(1)
$\Delta E_Q$		1,31(1)	1,31(1)	1,31(2)	1,32(1)	1,33	1,36(2)	1,35(2)
$\Gamma$		0,27(1)	0,25(1)	0,28(1)	0,27(1)	0,27	0,27(1)	0,27(1)
A(%)		16,2(2)	16,1(2)	16,9(3)	16,7(2)	16,8(2)	17,2(3)	17,0(3)
$B_{hf}$ (T)		27,33(1)	31,04(1)	33,71(2)	35,94(2)	37,97(2)	38,99(2)	40,90(3)
$\theta$ (graus)		39,2(1)	39,0(2)	39,5(1)	39,1(2)	39,5(2)	39,7(2)	39,8(3)
$Fe^{3+>3+}$		$\delta_{IS}$	0,49(1)	0,49(1)	0,49(1)	0,50(1)	0,51(1)	0,51(1)
	$\Delta E_Q$	0,85(1)	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,86
	$\Gamma$	0,30(1)	0,28(1)	0,29(1)	0,30(1)	0,28(1)	0,28(1)	0,29(1)
	A(%)	17,0(3)	16,2(2)	16,9(3)	17,5(2)	16,5(2)	17,0(3)	17,5(4)
	$B_{hf}$ (T)	22,02(1)	25,12(1)	27,34(1)	29,27(1)	30,97(1)	31,81(3)	33,37(2)
	$\theta$ (graus)	21,3(2)	22,1(2)	20,8(2)	22,9(2)	22,8(3)	22,9(2)	22,5(3)

Sitio	Param. Möss. (mm/s)	73 K	72 K	71 K	70 K	69 K	68K	67K	66 K
$Fe^{2+}(1)$ (dubleto)	$\delta_{IS}$	1,21(1)	1,25(1)	-	-	-	-	-	-
	$\Delta E_Q$	2,20(1)	2,17(1)	-	-	-	-	-	-
	$\Gamma$	0,27	0,27	-	-	-	-	-	-
	A(%)	3,1(1)	2,1(1)	-	-	-	-	-	-
	$B_{hf}$ (T)	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\theta$ (graus)	-	-	-	-	-	-	-	-
$Fe^{2+}(1)$	$\delta_{IS}$	1,22(1)	1,21(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)
	$\Delta E_Q$	2,18	2,18	2,18	2,18	2,20	2,20	2,20	2,20
	$\Gamma$	0,35	0,35	0,33	0,33	0,29	0,29	0,29	0,29
	A(%)	13,2(2)	14,5(2)	16,8(2)	16,9(2)	16,6(1)	16,5(1)	16,7(1)	16,5(1)
	$B_{hf}$ (T)	10,31(2)	12,90(2)	15,01(2)	15,02(2)	17,23(2)	17,98(1)	18,61(1)	18,99(1)
	$\theta$ (graus)	98,2(4)	97,1(4)	98,4(4)	98,3(4)	99,8(1)	100,3(1)	100,6(1)	100,6(1)
$Fe_1^{2+}(4)$	$\delta_{IS}$	1,21(1)	1,18(1)	1,20(1)	1,21(1)	1,21(1)	1,23(1)	1,22(1)	1,21(1)
	$\Delta E_Q$	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18
	$\Gamma$	0,33	0,33	0,30	0,30	0,28	0,28	0,28	0,28
	A(%)	17,0(2)	14,7(2)	16,0(2)	16,1(1)	15,7(1)	16,0(1)	16,2(1)	16,2(2)
	$B_{hf}$ (T)	5,84(2)	7,83(2)	9,82(2)	9,73(2)	11,70(1)	12,56(1)	13,49(1)	13,48(1)
	$\theta$ (graus)	44,5(4)	41,1(4)	47,8(4)	47,5(4)	50,3(1)	51,5(1)	53,2(1)	53,3(1)
$Fe_2^{2+}(4)$	$\delta_{IS}$	1,23(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)
	$\Delta E_Q$	2,18	2,18	2,18	2,18	2,10	2,10	2,10	2,10
	$\Gamma$	0,33	0,33	0,30	0,29	0,28	0,28	0,28	0,28
	A(%)	16,6(2)	19,5(2)	17,8(2)	17,6(2)	17,9(2)	17,7(1)	17,5(1)	17,4(1)
	$B_{hf}$ (T)	3,63(2)	4,93(2)	6,03(2)	6,03(1)	7,18(1)	7,46(1)	7,70(1)	7,91(1)
	$\theta$ (graus)	54,2(4)	58,0(3)	60,9(3)	61,5(2)	61,0(2)	60,7(2)	60,7(2)	60,5(2)
$Fe_1^{2.5+/2+}$	$\delta_{IS}$	0,83(1)	0,84(1)	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
	$\Delta E_Q$	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
	$\Gamma$	0,27	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	A(%)	18,0(1)	17,2(1)	8,9(4)	8,4(6)	8,9	8,8	8,9	8,4
	$B_{hf}$ (T)	36,50(1)	36,88(1)	37,27(2)	37,50(2)	37,57(2)	37,85(2)	38,10(2)	38,33
	$\theta$ (graus)	14,1(2)	15,1(1)	16,1(1)	16,0(3)	20,8(1)	20,7(1)	21,0(1)	21,0
$Fe_2^{2.5+/2+}$	$\delta_{IS}$	-	-	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
	$\Delta E_Q$	-	-	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
	$\Gamma$	-	-	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	A(%)	-	-	7,4(4)	8,4(6)	8,9	8,8	8,9	8,7
	$B_{hf}$ (T)	-	-	36,64(3)	36,89(5)	37,60(2)	37,79(2)	38,02(2)	38,12(2)
	$\theta$ (graus)	-	-	10,0(4)	10,9(3)	2,9(8)	4,6(6)	4,1(4)	7,2(4)
$Fe_1^{3+<2.5+}$	$\delta_{IS}$	0,75	0,75	0,75	0,75	0,74	0,74	0,74	0,74
	$\Delta E_Q$	1,36	1,36	1,37	1,37	1,33	1,33	1,33	1,29
	$\Gamma$	0,28	0,28	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25
	A(%)	7,5(3)	7,8(2)	7,9(1)	8,4(6)	7,9(1)	7,9(1)	8,0(1)	8,1(1)
	$B_{hf}$ (T)	41,75(3)	42,56(3)	43,03(3)	43,23(2)	44,04(2)	44,41(2)	45,04(2)	45,08(2)
	$\theta$ (graus)	43,4(2)	44,4(2)	45,9(2)	45,6(1)	46,4(1)	46,9(1)	47,1(1)	46,9

Sitio	Param. Möss (mm/s)	73 K	72 K	71 K	70 K	69 K	68K	67K	66 K
$\text{Fe}_2^{3+<2.5+}$	$\delta_{\text{IS}}$	0,75	0,75	0,75	0,75	0,74	0,74	0,74	0,74
	$\Delta E_Q$	1,36	1,36	1,37	1,37	1,33	1,33	1,33	1,29
	$\Gamma$	0,28	0,28	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25
	A(%)	9,7(3)	10,1(2)	9,8(2)	9,2(1)	8,5(2)	8,5(2)	8,3(2)	8,3(2)
	$B_{\text{hf}}$ (T)	40,87(2)	41,14(2)	41,14	41,31(2)	41,78(2)	42,25(2)	42,17(2)	42,48
	$\theta$ (graus)	37,2(2)	36,2(1)	34,5(1)	34,5(1)	32,4(1)	35,5(1)	31,7(2)	31,4
	$\text{Fe}_1^{3+>3+}$	$\delta_{\text{IS}}$	0,51	0,53	0,53	0,54	0,54	0,54	0,54
$\Delta E_Q$		0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
$\Gamma$		0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
A(%)		9,5(2)	8,0(2)	8,2(2)	8,0(2)	7,8(2)	8,4(3)	8,3(3)	8,6(3)
$B_{\text{hf}}$ (T)		34,75(2)	36,15(2)	37,37(2)	37,59	38,82(2)	40,02(2)	40,66(2)	41,04(2)
$\theta$ (graus)		17,8(4)	16,4(4)	18,6(4)	19,2(4)	29,2(3)	21,7(3)	23,5(3)	23,0(3)
$\text{Fe}_2^{3+>3+}$		$\delta_{\text{IS}}$	0,51	0,53	0,53	0,54	0,54	0,54	0,55
	$\Delta E_Q$	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
	$\Gamma$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	A(%)	5,6(2)	6,1(2)	7,3(2)	7,5(2)	7,7(3)	7,4(3)	7,9(3)	7,8(3)
	$B_{\text{hf}}$ (T)	34,70(2)	36,17(2)	37,62(2)	37,73(2)	39,87(2)	39,91(2)	40,94(2)	41,38(2)
	$\theta$ (graus)	41,3(3)	42,2(3)	41,1(3)	41,7(3)	36,0(3)	37,4(4)	45,6(4)	45,1(2)

Sitio	Param. Möss (mm/s)	65 K	64 K	63 K	62 K	61 K	60K	55K	50K
$Fe^{2+}(1)$	$\delta_{IS}$	1,21(1)	1,21(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,22(1)	1,23(1)	1,25	1,23(1)
	$\Delta E_Q$	2,19	2,12	2,12	2,13	2,14	2,17	2,16	2,15
	$\Gamma$	0,29	0,30(1)	0,29	0,29	0,29	0,29	0,28	0,27
	A(%)	16,8(1)	17,0(2)	15,9(3)	16,0(3)	16,5(3)	16,4(3)	16,0(2)	15,9(3)
	$B_{hr}(T)$	19,28(1)	19,81(1)	20,27(3)	20,71(3)	21,17(3)	21,36(3)	22,47(2)	23,00(2)
	$\theta$ (graus)	99,5(1)	99,6(1)	99,3(2)	100,2(1)	100,8(1)	101,1(1)	103,3(1)	103,3(2)
$Fe_1^{2+}(4)$	$\delta_{IS}$	1,23(1)	1,23	1,23	1,23	1,21	1,21	1,22	1,21(1)
	$\Delta E_Q$	2,18	2,18	2,18	2,18	2,20	2,20	2,20	2,15
	$\Gamma$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,26
	A(%)	16,1(1)	16,2(1)	16,7(1)	16,7(1)	17,1(1)	17,2(1)	16,9(2)	16,2(2)
	$B_{hr}(T)$	13,95(1)	14,52(1)	15,05(3)	15,46(3)	15,78(3)	15,92(3)	16,92(1)	17,75(2)
	$\theta$ (graus)	52,5(1)	53,7(1)	55,0(2)	56,0(2)	56,1(2)	55,9(1)	56,2(1)	57,7(2)
$Fe_2^{2+}(4)$	$\delta_{IS}$	1,23(1)	1,22(1)	1,23(1)	1,23(1)	1,24(1)	1,24(1)	1,24(1)	1,24(1)
	$\Delta E_Q$	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10
	$\Gamma$	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,26
	A(%)	17,6(1)	17,4(1)	18,1(3)	18,1(3)	17,3(3)	17,2(3)	17,5(3)	17,3(2)
	$B_{hr}(T)$	8,15(1)	8,37(1)	8,62(3)	8,75(3)	8,89(3)	9,01(3)	9,23(3)	9,49(2)
	$\theta$ (graus)	61,1(2)	60,5(1)	61,2(3)	61,1(3)	61,3(3)	61,5(3)	62,1(2)	61,7(2)
$Fe_1^{2.5+2+}$	$\delta_{IS}$	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,84	0,87
	$\Delta E_Q$	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	1,42
	$\Gamma$	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
	A(%)	8,2	8,2(1)	8,0(3)	8,3(3)	8,8(2)	8,8(2)	9,1(2)	8,1(3)
	$B_{hr}(T)$	38,93(2)	38,24	38,81(4)	39,17(4)	39,67(2)	39,75(2)	40,65	41,22(4)
	$\theta$ (graus)	18,9(2)	23,1	21,4(4)	21,2(4)	20,2(2)	20,4(2)	19,1(2)	19,5(3)
$Fe_2^{2.5+2+}$	$\delta_{IS}$	0,83	0,84	0,84	0,84	0,84	0,83	0,85	0,87
	$\Delta E_Q$	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,42
	$\Gamma$	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
	A(%)	8,4	7,9	8,1	8,3(1)	7,9(1)	8,1(2)	8,2(2)	8,5
	$B_{hr}(T)$	38,16	38,26	38,19(4)	38,54(4)	38,94(3)	38,95(3)	39,28(2)	40,08(3)
	$\theta$ (graus)	10,8(2)	10,7	11,4(6)	9,7(2)	8,9(2)	8,0(4)	11,9	9,8(6)
$Fe_1^{3+<2.5+}$	$\delta_{IS}$	0,74	0,71	0,70	0,69	0,68	0,67	0,64	0,65
	$\Delta E_Q$	1,28	1,27	1,27	1,25	1,25	1,22	1,11	0,97
	$\Gamma$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24
	A(%)	7,7(1)	8,0(1)	8,3(3)	8,1	8,6(1)	8,3	8,0(2)	8,7(3)
	$B_{hr}(T)$	45,45	45,47	45,82(3)	46,28(3)	46,73(3)	46,88(1)	47,84	47,21(3)
	$\theta$ (graus)	46,4	46,2	45,8(3)	45,1(1)	44,0(1)	43,6(1)	40,9	59,8(4)
$Fe_2^{3+<2.5+}$	$\delta_{IS}$	0,73	0,70	0,71	0,68	0,67	0,66	0,65	0,64
	$\Delta E_Q$	1,28	1,27	1,27	1,25	1,26	1,23	1,11	0,97
	$\Gamma$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	A(%)	8,3(2)	8,5(1)	7,8(3)	8,2(1)	7,6(2)	7,2(2)	8,2	8,9(3)
	$B_{hr}(T)$	43,47	43,51(2)	43,96(4)	44,41(4)	44,77(4)	44,98(4)	46,87(2)	47,86(3)
	$\theta$ (graus)	38,8	40,7	42,6(3)	40,7(1)	39,9(2)	40,9(2)	40,8(2)	28,1(4)

Sítio	Param. Möss. (mm/s)	65K	64K	63 K	62 K	61 K	60K	55K	50K
$\text{Fe}_1^{3+ \rightarrow 3+}$	$\delta_{\text{IS}}$	0,55	0,57	0,57	0,58	0,58	0,59	0,61	0,59
	$\Delta E_Q$	0,85	0,85	0,85	0,86	0,86	0,85	0,87	0,85
	$\Gamma$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24
	A(%)	9,7(3)	8,5(1)	8,8(4)	7,5(1)	7,4(2)	8,3	8,4	7,2(2)
	$B_{\text{hf}}$ (T)	41,46(1)	41,72(1)	42,31(4)	42,75(4)	43,16(2)	43,26(2)	44,06(2)	43,45(3)
	$\theta$ (graus)	21,5(2)	18,2(3)	14,9(9)	10,6(5)	9,4(6)	9,2(5)	9,9	24,6(5)
$\text{Fe}_1^{3+ \rightarrow 3+}$	$\delta_{\text{IS}}$	0,56	0,56	0,56	0,59	0,58	0,58	0,60	0,60
	$\Delta E_Q$	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,86	0,86	0,85
	$\Gamma$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24
	A(%)	7,3	7,3	8,3(5)	9,3(5)	8,6(2)	8,6(2)	7,6(2)	9,1(3)
	$B_{\text{hf}}$ (T)	41,12(2)	41,53(2)	42,15(1)	42,60(1)	43,20(2)	43,48(2)	44,58(3)	46,46(3)
	$\theta$ (graus)	35,3(2)	36,7(2)	37,0(6)	37,5(2)	38,9(3)	39,3(2)	42,2(3)	32,4(3)



Sítio	Param. Möss (mm/s)	45K	40K	35K	30K	25K	20K	15K	10K	4K
$Fe_1^{2+>3+}$	$\delta_{IS}$	0,59	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,61	0,61	0,60
	$\Delta E_Q$	0,85	0,84	0,85	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
	$\Gamma$	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
	A(%)	7,2(2)	7,6	7,4(1)	7,5(1)	7,7(1)	7,5(1)	7,5(1)	7,6(1)	7,3(9)
	$B_{hf}$ (T)	43,45(3)	44,44	44,71(2)	45,05(2)	45,11(2)	45,42(2)	45,90(2)	45,46(2)	45,42(3)
	$\theta$	24,6(5)	25,0	27,8(2)	26,8(2)	27,5(2)	26,6(3)	27,7(2)	28,3(2)	28,4(6)
	(graus)									
$Fe_2^{3+>3+}$	$\delta_{IS}$	0,60	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,60	0,60	0,60
	$\Delta E_Q$	0,85	0,83	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
	$\Gamma$	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
	A(%)	9,1(3)	10,4(5)	9,5	10,5(1)	10,6(2)	10,5(2)	10,3(2)	10,0(2)	10,1(4)
	$B_{hf}$ (T)	46,46(3)	47,88	48,34(1)	48,73(1)	48,88(1)	49,27(2)	49,18(2)	49,18(2)	49,15(2)
	$\theta$	32,4(3)	34,4	34,1(1)	34,3(2)	34,5(1)	34,2(1)	34,8(2)	35,1(1)	35,1(5)
	(graus)									

A nomenclatura dos sítios da tabela 6.2 é dada em relação às frações de Fe que se desdobram abaixo de  $T = 73K$ . Um aspecto interessante que se observa na tabela 6.2 é o alargamento da linha para os sítios de  $Fe^{2+}(1)$  e  $Fe^{2+}(4)$  na faixa de temperaturas (73-71K). Isto poderia ser indicativo de um processo de relaxação magnética intermediária acontecendo no entorno da segunda transição de ordem magnética.

### 6.2.1 Ordenamento de carga em função da temperatura para a ludwigita do Fe.

A fig. 6.8 mostra o IS em função da temperatura, em duas situações diferentes. A primeira é a fig. 6.8 (a), onde a variação do IS com a temperatura encontra-se ‘*mascarada*’ pelo efeito Doppler de segunda ordem ( $\delta_{CSOD}$ ), o qual aparece quando a fonte e amostra mantêm-se em temperaturas diferentes. A segunda figura, fig. 6.8 (b), mostra a dependência do IS com a temperatura tendo em conta a correção do IS pelo efeito Doppler de segunda ordem (SOD) no limite clássico de altas temperaturas ( $\delta_{SSOD}$ ) [29]. Ambas figuras estão desenhadas em toda a faixa de temperatura, quer dizer,  $4K \leq T \leq 450K$ . Considerando o limite clássico de altas temperaturas, podemos obter o IS corrigido pelo efeito SOD ( $\delta_{SSOD}$ ) da seguinte relação simples [29, 30]:

$$\delta_{SSOD} (mm/s) = \delta_{CSOD} (mm/s) + 7.3 \times 10^{-4} (mm/s \cdot ^\circ K) * T (^\circ K) \quad (6.3)$$

onde  $T$  é a temperatura dada em K, a qual varia entre 116 K e 450 K.

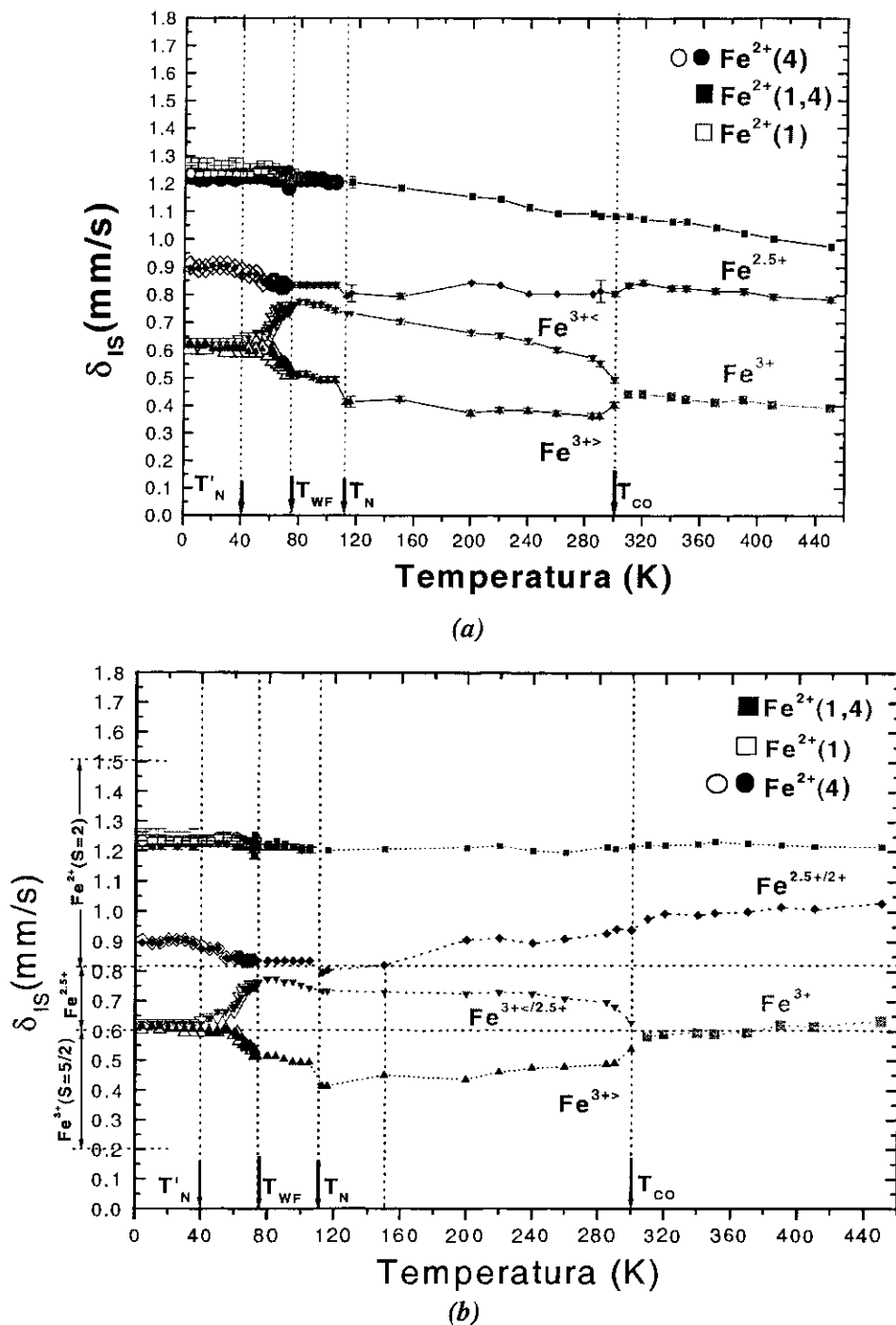


Figura 6.8 Deslocamento isomérico em função da temperatura. (a) Sem correção de efeito Doppler de segunda ordem (b) com correção de efeito Doppler de segunda ordem no limite clássico de altas temperaturas,  $T \geq 116\text{K}$ . (o IS está relativo ao  $\text{Fe-}\alpha$ ). No eixo vertical se sinaliza a variação dos valores do IS/ $\text{Fe-}\alpha$ , para distintos íons de Fe, onde  $S$  é o spin do íon.



Da rápida comparação entre as figuras 6.8 (a) e 6.8 (b), pode se observar na fig. 6.8(a) uma competição entre o efeito SOD com os processos de ordenamento de carga. Isto é mais evidente na fig. 6.8 (b), onde o efeito SOD é corrigido, observando-se claras mudanças do IS para os sítios nas triades 3-2-3 do que para os sítios correspondentes a 1 e 4. Isto poderia ser tomado como indicativo do que os processos de ordenamento de carga acontecem exclusivamente em torno das triades e os sítios 1 e 4 podem ser vistos como sítios isolados deste processo físico.

A fig. 6.8 (b) fornece importante informação que não pode ser vista na fig. 6.8(a). Na faixa de temperaturas onde o sistema é paramagnético,  $T > T_N (=112K)$ , o IS correspondente aos sítios cristalográficos 1 e 4,  $Fe^{2+}(1,4)$ , mostra uma dependência com a temperatura quase constante, com um valor de  $\delta_{IS}[Fe^{2+}(1,4)]/Fe-\alpha \sim 1,2$  mm/s. Este comportamento também é observado na faixa de temperaturas onde o sistema apresenta ordem magnética,  $T < T_N$ . No entanto, abaixo de  $T_N$ , os sítios de  $Fe^{2+}(1,4)$  conseguem se diferenciar em dois sítios de Fe divalente,  $Fe^{2+}(1)$  e  $Fe^{2+}(4)$ , além do que só o sítio de  $Fe^{2+}(4)$  experimenta uma separação em dois sítios magnéticos para  $T < T_{WF} (=73K)$ . Porém, em toda a faixa de temperaturas, o IS dos sítios  $Fe^{2+}(1)$  e  $Fe^{2+}(4)$  apresenta uma dependência quase constante com a temperatura, que seria um indicativo de que os sítios de  $Fe^{2+}(1)$  e  $Fe^{2+}(4)$  são independentes do processo de ordenamento de carga. Isto está de acordo com o fato de que as distâncias relativas entre eles e seus vizinhos com valência  $Fe^{3+}$  é  $> 3\text{\AA}$ , o qual serve como impedimento para a troca de elétrons.

Por outro lado, os sítios de Fe nas triades,  $Fe^{2.5+}$ ,  $Fe^{3+>}$  e  $Fe^{3+<}$ , apresentam um comportamento pouco esperado do IS próximo das temperaturas  $T_{CO} (=300K)$ ,  $T_{WF}$  e  $T'_N (=40K)$ . Para o sítio de  $Fe^{2.5+}$  uma situação especial do IS vs. temperatura acontece para  $T \geq 150$  K. Um claro incremento do IS para  $T > 150K$  pode ser observado na figura 6.8 (b), continuando sua tendência crescente até alcançar valores de IS característicos de um sítio de  $Fe^{2+}$ . Isto poderia ser atribuído ao desaparecimento do *salto eletrônico* (mecanismo do *electron exchange*~EE) em alguns clusters dinuclear 2-3, quando o elétron compartilhado localiza-se num dos núcleos componentes do cluster, à medida que a temperatura aumenta. Como têm sido discutido acima, para que a troca de elétrons (EE) ocorra entre íons vizinhos do Fe é necessário a superposição de orbitais *d* entre os átomos do Fe para

distâncias  $\leq 3\text{\AA}$ . Além disso, o EE pode ser detectado pela espectroscopia Mössbauer quando o tempo do EE,  $\tau_{EE}$ , é muito menor do que o tempo da janela da medida Mössbauer,  $\tau_L$  ( $\tau_{EE} \ll \tau_L = 1.4 \times 10^{-7}$  para o  $^{57}\text{Fe}$ ). Neste sentido, este último argumento poderia servir como indicativo de que o elétron compartilhado localiza-se numa das componentes do cluster dinuclear 2-3, para  $T > 150\text{ K}$ , e ela se faz mais notória com o aumento progressivo da frequência do EE à medida que a temperatura aumenta [2,27]. Dos cálculos feitos por Brown e colaboradores [14], a localização do elétron poderia estar acontecendo no íon de Fe na posição 2, Fe(2), onde é mais provável encontrar um íon de Fe divalente. A progressiva localização do elétron no íon de Fe(2) está em bom acordo com o aumento do  $\delta_{IS}[\text{Fe}^{2.5+}]$  até valores de um IS característico de um íon de  $\text{Fe}^{2+}$ , observado na fig. 6.8 (b). Isto permite renomear o sítio do  $\text{Fe}^{2.5+}$  como  $\text{Fe}^{2.5+/2+}$ . De acordo com as figuras 6.2 e 6.8(a), este processo de localização nos clusters dinucleares 2-3 eram “*mascarados*” pelo efeito Doppler de segunda ordem.

Da mesma maneira, observa-se, para  $T > 300\text{ K}$  na fig. 6.8 (b), que os sítios de  $\text{Fe}^{3+>}$  e  $\text{Fe}^{3+<}$  convergem num só sítio de Fe trivalente na posição 3,  $\text{Fe}^{3+}$  (3), com  $\text{IS/Fe-}\alpha \sim 0.6\text{ mm/s}$ . Tal convergência, além de um incremento do IS do  $\text{Fe}^{2+}$ (2), poderia servir como indicativo de que à temperatura ambiente, um mecanismo de delocalização de carga ativa-se em toda estrutura da ludwigita do Fe. Assim, podemos definir para o composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  uma *temperatura de ordenamento de carga*, em  $T_{CO} \sim 300\text{ K}$ , onde o mecanismo de delocalização de carga ativa-se tridimensionalmente, quer dizer, tanto no plano das triades 3-2-3 como ao longo do eixo  $c$ . Isto estaria em concordância com o “*dimensional crossover*” observado nas medidas de resistividade vs. temperatura para o  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , onde se encontra uma  $T_{CO}$  em  $\sim 220\text{ K}$  [8].

Outro aspecto importante a ser observado na fig. 6.8 (b) é referente ao sítio anteriormente denominado como  $\text{Fe}^{3+<}$ , que possui valores de  $\text{IS/Fe-}\alpha$  característicos de um Fe de valência intermediária,  $\text{Fe}^{2.5+}$ . Isto permite renomear este sítio como um sítio de  $\text{Fe}^{3+</2.5+}$ . Na realidade, este sítio de  $\text{Fe}^{3+</2.5+}$  estaria envolvendo a troca de elétrons (EE) em duas situações. A primeira devido a distância entre os íons de Fe 2-2 e 3-3 serem da ordem de  $3\text{\AA}$  [13], a troca do elétrons é possível ao longo do eixo  $c$  entre os íons  $\text{Fe}^{3+}(3) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(3)$  para temperaturas menores e muito próximas a  $T_{CO}$ . Porém, teríamos formados dois

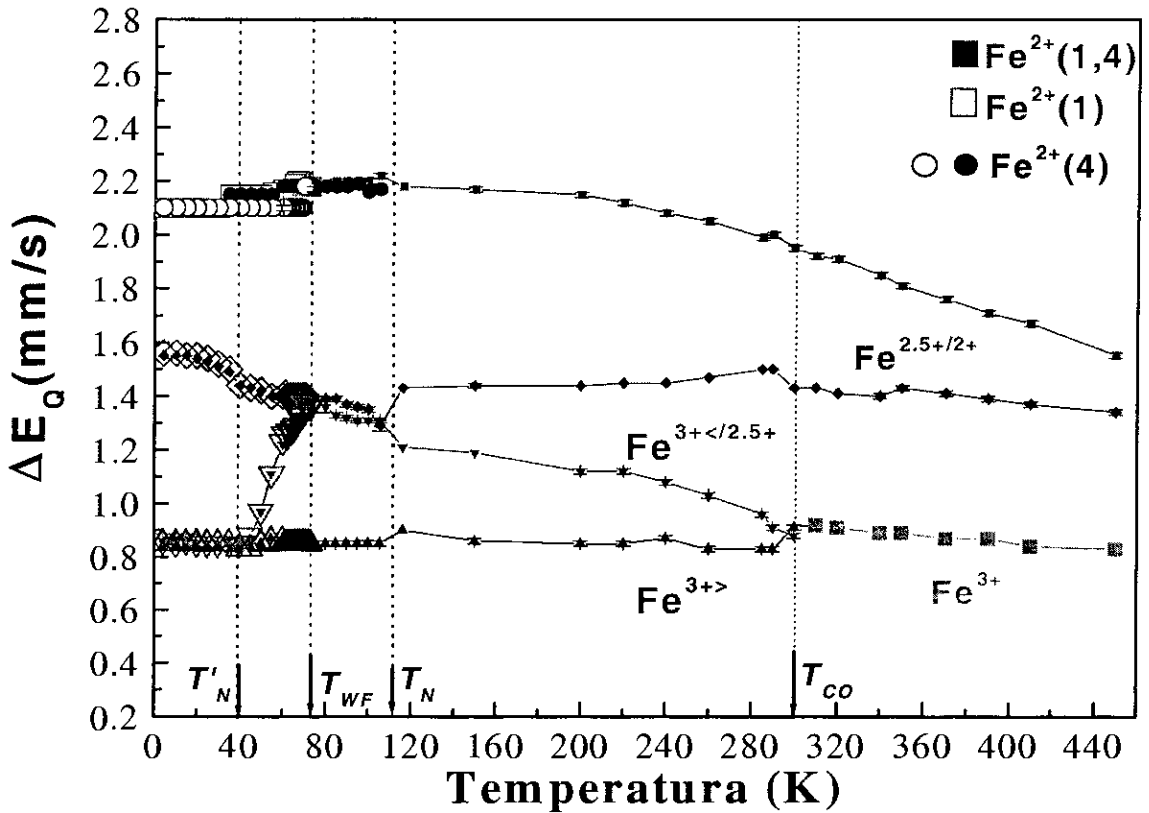
sítios de Fe nas posições 3, uma delas  $Fe^{3+>}$ , com IS/Fe- $\alpha$  característicos de um Fe trivalente, e outro, um  $Fe^{3+</2.5+}$  com valores de IS/Fe- $\alpha$  característicos de um Fe de valência intermediária. Na medida em que a temperatura diminui, a distância entre os íons de Fe 3-3 atua como uma barreira que impede a troca de elétrons. Isto se observa na fig. 6.8(b), como um sítio de  $Fe^{3+>}$  bem constituído e com um IS constante para  $T < 150K$ . Simultaneamente, uma segunda situação aparece com a ativação do mecanismo do *salto eletrônico* nas triades 3-2-3 à medida que a temperatura diminui. Um cluster dinuclear 2-3 é formado, onde um elétron pode ser compartilhado. Para temperaturas  $T < 150 K$ , o mecanismo do *salto eletrônico* ativa-se entre os íons do cluster  $Fe^{2+}(2) \leftrightarrow Fe^{3+}(3)$  e, esperaríamos que a janela Mössbauer observe dois sítios de Fe de valência intermediária. Observado a fig. 6.8 (b), isto permite 'localizar' os sítios de Fe com valência intermediária nas posições 2 e 3, quer dizer,  $Fe^{2+/2.5+}(2)$  e  $Fe^{3+</2.5+}(3)$ , respectivamente.

Concentrando-nos na faixa de baixas temperaturas, observamos na fig. 6.8 (b) que, os sítios de  $Fe^{2+}(1)$  e  $Fe^{2+}(4)$  apresentam um IS/Fe- $\alpha$  constante com a temperatura, com valores próximos a 1.2 mm/s. Isto é um indicativo de que em toda a faixa de temperaturas os íons de Fe nas posições 1 e 4 são independentes do processo de troca de elétrons.

No entanto, uma situação diferente é observada na fig. 6.8 (b) para  $T < T_N$ , nas triades 3-2-3. A faixa de temperaturas entre  $T_{WF} < T < T_N$ , os sítios correspondentes as triades,  $Fe^{2+/2.5+}$ ,  $Fe^{3+</2.5+}$  e  $Fe^{3+>}$ , experimentam um ligeiro aumento em seu IS à medida que a temperatura diminui, devido à presença de um efeito Doppler de 2º ordem. Pela inclinação da curva do IS parece que este efeito Doppler não influencia muito no comportamento do IS real. Porém, deveria se esperar que entre  $T_{WF} < T < T_N$ , o mecanismo de EE seja o mesmo daquele estabelecido para  $T_N < T < 150 K$ . Para temperaturas menores que  $T_{WF}$  (=73K), o sistema entra em uma nova mudança de IS, a qual poderia estar relacionada com uma troca de elétrons entre os íons das triades 3-2-3. Entre a faixa de temperaturas  $T_{WF} < T < T'_N$  (=40K) é observado um claro aumento do IS do  $Fe^{2+/2.5+}$  até valores de um Fe divalente característico. Da mesma maneira, os IS dos sítios de  $Fe^{3+</2.5+}$  e  $Fe^{3+>}$  convergem em  $T'_N$  num IS de um só sítio de Fe trivalente, igual ao observado para  $T > T_{CO}$ . Isto permite renomear o sítio de  $Fe^{3+>}$  com um sítio  $Fe^{3+>/3+}$ . Neste sentido, as triades, para  $T \leq 40 K$ , possuem 6 sítios de Fe ordenados magneticamente diferentes, quatro

deles correspondem a sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{IS/Fe-}\alpha \sim 0.6 \text{ mm/s}$ , enquanto que, os outros dois correspondem a sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{IS/Fe-}\alpha \sim 0.9 \text{ mm/s}$ . Esta delocalização de carga acontece em  $T'_N$ , temperatura na qual o *antiferromagnetismo reentrante* (em inglês *reentrant antiferromagnetism*) é observado nas medidas de magnetização [8].

A fig. 6.9 mostra a dependência do desdobramento quadrupolar (QS) com a temperatura, entre  $4\text{K} < T < 450\text{K}$ .



**Figura 6.9** Desdobramento quadrupolar em função da temperatura no composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Nomenclatura adotada:  $T_{CO}$  ~ Temp. de ordenamento de carga,  $T_N$  ~ Temp. de Néel,  $T_{WF}$  ~ Temp. de “weak ferromagnetism” e  $T'_N$  ~ Temp. do “reentrant antiferromagnetic” [27].

A fig. 6.9 mostra para os sítios de  $\text{Fe}^{2+}(1)$  e  $\text{Fe}^{2+}(4)$  um comportamento do QS com a temperatura característica de compostos ferrosos de alto spin [12,15,16,17]. Este fato associado com o comportamento com a temperatura do IS do  $\text{Fe}^{2+}(1)$  e  $\text{Fe}^{2+}(4)$ , serve como um forte indicativo para afirmar que os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  localizados nas posições 1 e 4 não participam do processo de EE.

Para baixas temperaturas,  $T < T_N$ , o comportamento do QS com a temperatura para as triades 3-2-3 é similar ao encontrado para o IS. Na fig. 6.9 observa-se que o QS dos sítios de  $Fe^{2.5+/2+}$  e  $Fe^{3+</2.5+}$  estão muito próximos entre a faixa de  $T_{WF} < T < T_N$ . Similar situação foi observada no IS destes sítios na fig. 6.8 (b), que é um indicativo da presença de dois sítios de Fe de valência intermediária nas triades 3-2-3. Na faixa de temperaturas onde o “*weak ferromagnetism*” está presente, quer dizer  $T'_N < T \leq T_{WF}$ , uma clara tendência do QS do sítio  $Fe^{2.5+/2+}$  aos valores do QS de um  $Fe^{2+}$  característico é observado, enquanto que, o QS do sítio  $Fe^{3+</2.5+}$  experimenta uma diminuição para valores de QS de  $Fe^{3+} \sim 0.85$  mm/s, em  $T = 40$  K. Abaixo de  $T'_N \sim 40$ K observamos que, o QS das duas frações do sítio de  $Fe^{2.5+/2+}$  correspondem a um QS típico de  $Fe^{2+}$ , e por outro lado, as duas frações do sítio de  $Fe^{3+</2.5+}$  têm o mesmo QS de um típico  $Fe^{3+}$ . Este último, em conexão com o comportamento do IS para  $T < T'_N$ , permite definir uma temperatura de “*reentrant charge ordering*” em  $T'_N \sim 40$ K, onde o sistema experimenta, nas triades 3-2-3, uma delocalização de carga em toda a estrutura tridimensional, similar àquela ocorrida em  $T_{CO}$ . Este “*reentrant charge ordering*” foi também observado em muitos sistemas de manganita que apresentam valência mista [31,32,33,34,35,36,37,38].

As transições de ordenamento de carga (CO) nas manganitas são atribuídas à formação de superestruturas 2D (dimensional) com *interação eletron-fonon ( ou polaron)*. Q. Yuan et al. [31] mostram um modelo teórico, onde o efeito do polaron em sistemas 2D explica o comportamento reentrante das transições de CO. Além disso, recentemente J. C. Fernandes et al. [9] observaram, no sistema  $Fe_3O_2BO_3$ , um dependência linear do calor específico com a temperatura, para  $T < T_N (=112$ K), atribuindo este comportamento à formação de pequenos polarons numa estrutura desordenada (vidro de Wigner). No presente caso, estes argumentos poderiam ser utilizados para explicar as diferentes transições de CO observado nas figuras 6.8(b) e 6.9. Uma representação esquemática do ordenamento de carga (CO), através da estrutura 3D das triades 3-2-3 da ludwigita de Fe, é mostrada na fig. 6.10

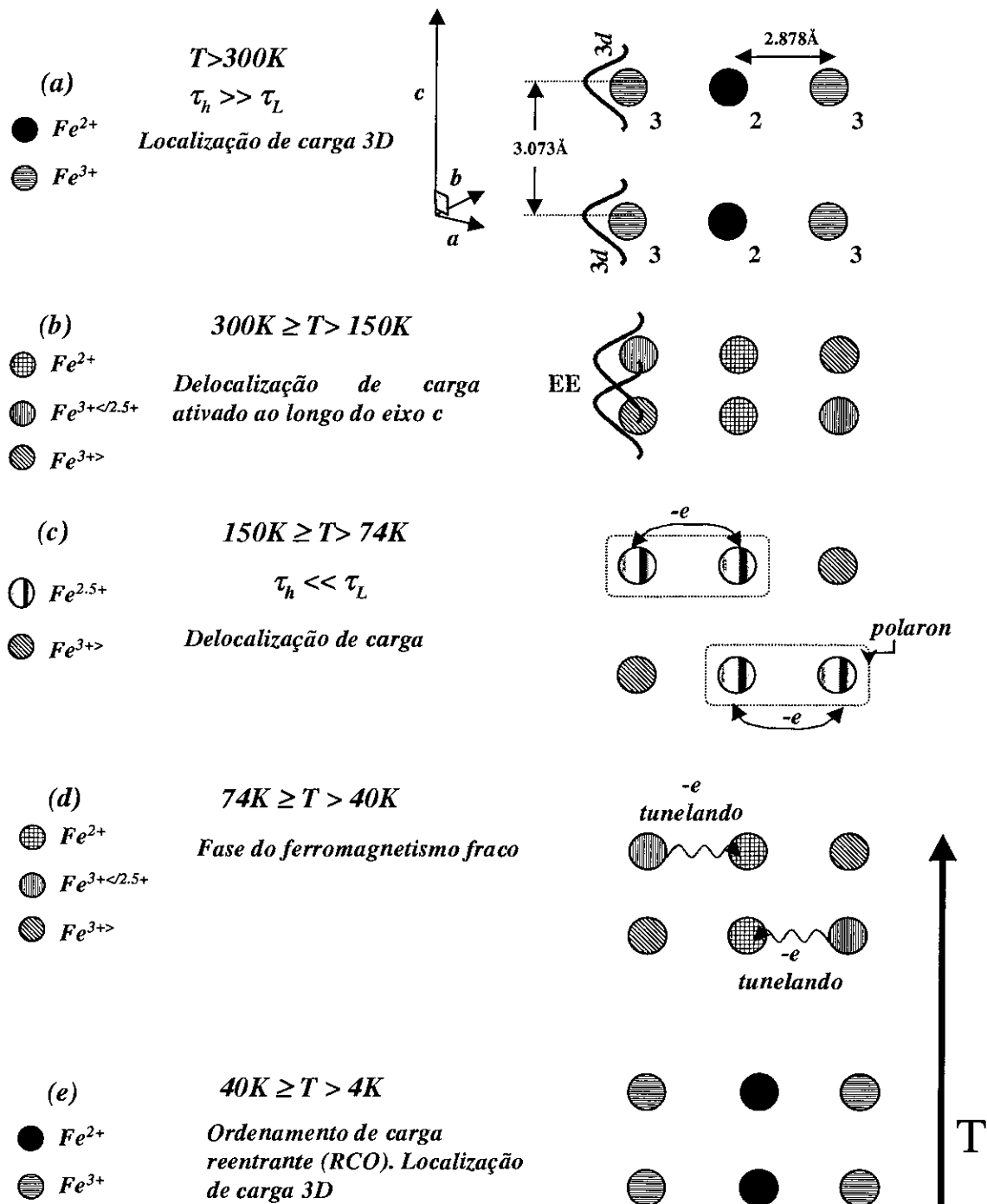


Figura 6.10 Representação esquemática do processo de ordenamento de carga (CO) em função da temperatura, para a ludwigita de Fe, através da estrutura tridimensional das triades 3-2-3

### 6.2.2 Ordenamento magnético em função da temperatura para a ludwigita de Fe.

Como observamos anteriormente para o sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , a ordem paramagnética (PM) é estabelecida para  $T \geq 113\text{K}$ , enquanto que, da simples inspeção dos espectros Mössbauer na faixa de temperaturas entre  $113\text{K}$  e  $110\text{K}$ , o sistema ordena-se em  $T_N \sim 112\text{K}$ . Medidas magnéticas indicam que este ordenamento é do tipo antiferromagnético (AF). Nossa abordagem a baixas temperaturas para o sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  considera temperaturas  $\leq 105\text{K}$ , faixa de temperatura na qual o sistema deixa de apresentar relaxação magnética.

A fig. 6.11 mostra as áreas relativas dos sítios do Fe em função da temperatura, para  $T < 112\text{K}$ .

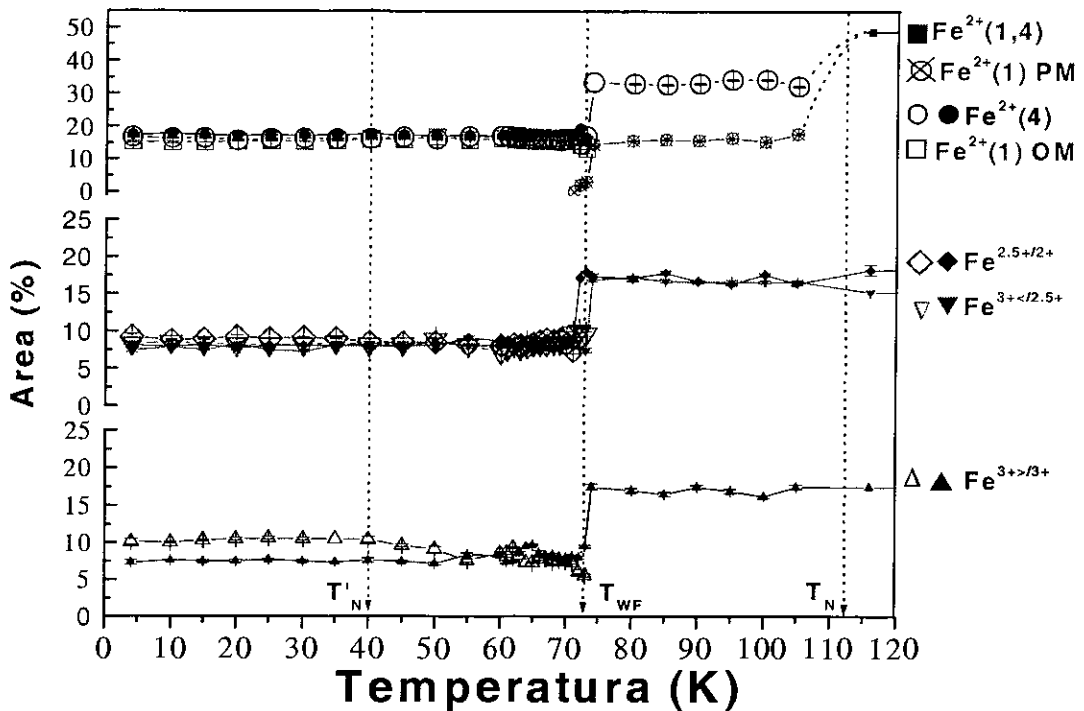


Figura 6.11 Área relativa percentuais dos sítios do Fe em função da temperatura para a ludwigita do Fe, na faixa  $T < T_N$ . A nomenclatura PM corresponde à fase paramagnética, enquanto que, OM corresponde à fase com alguma ordem magnética.

Da fig. 6.11 podemos observar que a área relativa correspondente ao sítio do  $\text{Fe}^{2+}(1,4)$  desdobra-se em duas frações. Uma delas,  $\text{Fe}^{2+}(4)$ , apresenta uma ordem magnética (OM) definida com uma área ~33 %, enquanto que, a outra fração,  $\text{Fe}^{2+}(1)$ , ainda permanece no estado PM com uma área ~16 %. Abaixo de  $T_{\text{WF}} (=73\text{K})$  o sítio de  $\text{Fe}^{2+}(4)$  desdobra-se em duas componentes magneticamente distintas, cada uma delas com uma área ~ 16 %. Por outro lado, uma fração importante do sítio do  $\text{Fe}^{2+}(1)$  ~13% experimenta um ordenamento magnético em  $T_{\text{WF}}$ . A fração restante do  $\text{Fe}^{2+}(1)$  ~3%, ainda PM, desaparece completamente em  $T \sim 71\text{K}$ , estando este sítio totalmente ordenado nesta temperatura. Isto está relacionado com a temperatura do *weak ferromagnetism (WF)* encontrada nas medidas de magnetização [8].

Uma situação similar é observada para os sítios das triades na fig. 6.11. Observa-se que as áreas percentuais destes sítios têm um comportamento constante entre  $T_{\text{WF}} < T < T_{\text{N}}$ , sendo as áreas correspondentes aos diferentes sítios das triades da seguinte maneira:  $\text{Fe}^{2.5+/2+} \sim 17\%$ ,  $\text{Fe}^{3+<2.5+} \sim 17\%$  e  $\text{Fe}^{3+>3+} \sim 16\%$ . É importante observar que as áreas correspondentes aos sítios  $\text{Fe}^{2.5+/2+}$  e  $\text{Fe}^{3+<2.5+}$  são similares, o que já era previsível, pois eles são sítios de valência intermediária produzidos pelo *salto eletrônico* ativado no cluster dinuclear 2-3. Debaixo de  $T_{\text{WF}}$ , cada um destes sítios desdobra-se em duas frações, sendo as áreas correspondentes aos sítios de  $\text{Fe}^{2.5+/2+}$  e  $\text{Fe}^{3+<2.5+}$  similares ~8.5%, entanto que, para o sítio de  $\text{Fe}^{3+>3+}$  as áreas correspondentes a cada fração abaixo de 50 K são de 10 % e 6 %, respectivamente. Isto poderia ser tomado como indicativo da desordem na distribuição de carga na estrutura produzida pelo ordenamento magnético deste sítio.

A fig. 6.12 mostra o campo magnético hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) em função da temperatura extraído da análise dos espectros Mössbauer a baixas temperaturas. As linhas pontilhadas representam uma extrapolação do  $B_{\text{hf}}$  na faixa onde o sistema apresenta relaxação magnética. Da mesma maneira, a fig. 6.13 mostra a dependência com a temperatura dos valores do ângulos  $\theta$ , formado entre a direção do  $B_{\text{hf}}$  e o eixo principal do gradiente de campo elétrico (EFG) para os diferentes sítios do Fe no composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .



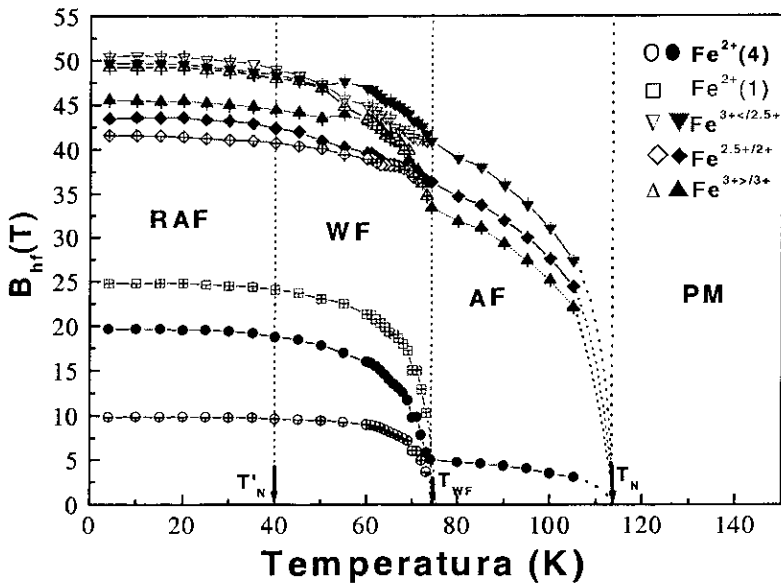


Figura 6.12 Campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) em função da temperatura para os diferentes sítios de Fe na ludwigita de Fe. As iniciais indicam as diferentes fases magnéticas que o sistema atravessa, quer dizer: PM~paramagnético, AF~antiferromagnético, WF ~ ‘weak ferromagnetic’ e RAF ~ ‘reentrant antiferromagnetic’.

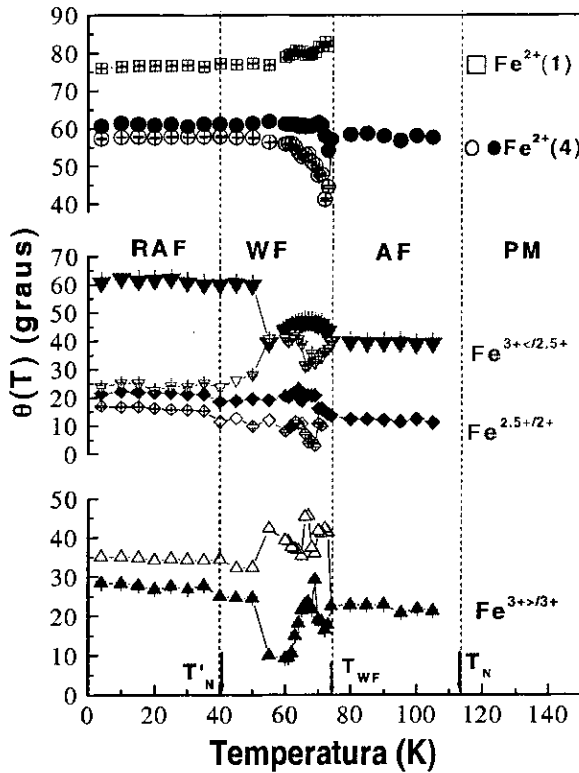


Figura 6.13 Dependência com a temperatura do ângulo  $\theta$ , formado pela direção do  $B_{hf}$  e o eixo principal do EFG ( $V_{zz}$  se o eixo está na direção z).

Da fig. 6.12 pode-se observar que quatro dos cinco sítios apresentam uma OM entre  $(73\text{K})T_{\text{WF}} < T < T_{\text{N}} (=112\text{K})$ , sendo o sítio de Fe divalente na posição 1,  $\text{Fe}^{2+}(1)$ , o único que permanece ainda no estado PM. Os sítios correspondentes às triades (posições 3-2-3),  $\text{Fe}^{2.5+/2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+</2.5+}$ , e  $\text{Fe}^{3+>/3+}$  apresentam um  $B_{\text{hf}}(T)$  bem comportado, seguindo uma típica curva de Brillouin [38,39], onde a magnetização aumenta à medida que a temperatura diminui. Por outro lado, o sítio do Fe divalente na posição 4,  $\text{Fe}^{2+}(4)$ , ordena-se com pequenos valores de  $B_{\text{hf}}$ . Os valores dos campos magnéticos hiperfinos correspondentes aos sítios das triades em  $T=74\text{K}$  (temperatura próxima a  $T_{\text{WF}}$ ) são:  $B_{\text{hf}}[\text{Fe}^{2.5+/2+}] \sim 36.3 \text{ T}$ ,  $B_{\text{hf}}[\text{Fe}^{3+</2.5+}] \sim 40.8 \text{ T}$  e o  $B_{\text{hf}}[\text{Fe}^{3+>/3+}] \sim 33.4 \text{ T}$ , enquanto que, para o sítio  $\text{Fe}^{2+}(4)$  o  $B_{\text{hf}}[\text{Fe}^{2+}(4)] \sim 5 \text{ T}$ .

Em geral, é de se esperar que os sítios de Fe divalentes apresentem menor  $B_{\text{hf}}$  do que aqueles correspondentes aos sítios de Fe trivalente e de valência intermediária [40]. Porém, o valor de  $B_{\text{hf}}[\text{Fe}^{2+}(4)] \sim 5 \text{ T}$  não tem sido reportado em outros óxidos que apresentam em suas estruturas cations de Fe divalentes [40]. Isto poderia ser utilizado como indicativo para associar o valor de  $B_{\text{hf}}[\text{Fe}^{2+}(4)] \sim 5\text{T}$  a um campo transferido em vez de um campo magnético local. Devido às curtas distâncias de separação entre os íons de Fe na posição 4 com respeito às triades 3-2-3 (por exemplo  $d_{43} = 3.192 \text{ \AA}$  e  $d_{42} = 3.176 \text{ \AA}$  [13]), o campo transferido poderia estar sendo produzido pelos campos hiperfinos das triades, cujos valores de  $B_{\text{hf}}$  são  $> 33 \text{ T}$ . Porém, é possível considerar na faixa de temperaturas  $74\text{K} < T < 112\text{K}$  que, o sítio do  $\text{Fe}^{2+}(4)$  age como um mediador das interações entre os íons de Fe nas triades 3-2-3 [41].

Por outro lado, as medidas de magnetização  $dc$  [13] mostram uma magnetização macroscópica nula para  $T > 74\text{K}$ . Isto pode ser associado aos resultados de  $B_{\text{hf}}(T)$  da fig. 6.12 para definir, na ludwigita de Fe, uma **ordenamento antiferromagnético (AF)** na faixa de temperaturas entre  $74\text{K} < T < 112\text{K}$  [41]. Pelo visto em nossos resultados Mössbauer, a carga se distribui ao longo do plano *ab*, isto implica em um alinhamento AF entre os spins nos diferentes planos a fim de produzir o estado com magnetização nula [8].

A figura 6.12 mostra que para  $T \leq 73\text{K}$ , cada sítio de Fe, ordenado AF acima desta temperatura, incrementa seu valor de  $B_{\text{hf}}$ , além de experimentar um desdobramento em

duas componentes de Fe magneticamente diferentes. Cada par de componentes possui os mesmos IS e QS, para diferentes parâmetros de  $B_{hf}$  e  $\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre as direções do  $B_{hf}$  e o eixo principal do EFG. De forma similar, observa-se que a componente que permanecia no estado PM ordena-se em  $T = 73\text{K}$  e mantém-se como uma única componente mesmo para temperaturas mais baixas. O valor do  $B_{hf}$  do sítio  $\text{Fe}^{2+}(1)$  é maior que o  $B_{hf}$  de qualquer uma das duas frações correspondentes ao sítio  $\text{Fe}^{2+}(4)$ . Com respeito aos sítios das triades, as curvas  $B_{hf}(T)$  correspondentes aos sítios  $\text{Fe}^{3+>/3+}$  e  $\text{Fe}^{3+</2.5+}$  tendem a se aproximar e apresentar os valores de  $B_{hf}$  maiores do aqueles correspondentes ao sítio de  $\text{Fe}^{2.5+/2+}$ . Isto está associado ao '*reentrant charge ordering*' (RCO) observado no IS e QS das figuras 6.8(b) e 6.9, respectivamente.

Outro aspecto importante a ser notado, é que todas as curvas  $B_{hf}(T)$  saturam numa mesma temperatura,  $T = 40\text{K}$ , o qual coincide com o desaparecimento do '*weak ferromagnetism*' (WF) e o aparecimento de um '*reentrant antiferromagnetic*' (RAF) proposto pelas medidas de magnetização *dc* e as curvas de histereses [8].

A figura 6.13 apresenta a dependência com a temperatura do ângulo  $\theta$ , definido acima, e proporciona informação interessante sobre a ordem magnética local dos sítios de Fe. Pelo que já se tem discutido, a ludwigita magnética do Fe com relação às interações observadas, pode ser vista como dois sub-sistemas, um formado pelos íons divalentes e o outro formado pelas triades. Com este fim, a fig. 6.13 apresenta os ângulos dos sítios de Fe correspondentes a estes sub-sistemas.

Podemos observar na fig. 6.13 que todos os sítios se ordenam com ângulos diferentes de  $0^\circ$  e eles mantêm seus valores constante na fase AF, quer dizer  $T_{WF} < T < T_N$ . Os ângulos para as triades são  $< 40^\circ$ , quer dizer,  $\theta(\text{Fe}^{3+>/3+}) \sim 20^\circ$ ,  $\theta(\text{Fe}^{3+</2.5+}) \sim 37^\circ$  e  $\theta(\text{Fe}^{2.5+/2+}) \sim 13^\circ$ , enquanto que, o  $\theta$  para o sítio de  $\text{Fe}^{2+}(4) \sim 58^\circ$  e está próximo ao ângulo mágico Mössbauer  $\sim 54^\circ$  [7].

Para a região onde o WF acontece [8], quer dizer  $40 \leq T \leq 73\text{K}$ , os ângulos correspondentes aos sítios de Fe nas triades e ao sítio de  $\text{Fe}^{2+}(4)$  experimentam um desdobramento, onde cada curva  $\theta(T)$  correspondente a cada fração numa classe de sítio de

Fe varia com a temperatura em forma flutuante. Nesta fase de WF, podemos observar que o comportamento é mais flutuante para os sítios de  $\text{Fe}^{3+<2.5+}$  e  $\text{Fe}^{3+>3+}$ , que são aqueles sítios de Fe que tendem se aproximar na fase WF (fig. 6.8(b) e 6.9). Por outro lado, os sítios de  $\text{Fe}^{2.5+2+}$  e  $\text{Fe}^{2+(4)}$ , os quais apresentam um comportamento de Fe divalente nesta região, possuem curvas  $\theta(T)$  melhor comportadas, quer dizer, elas *'abrem'* e *'fecham'* no início e no final do WF, respectivamente. Da mesma maneira, a fig. 6.13 mostra que os spins do sítio de  $\text{Fe}^{2+(1)}$  se ordenam com direções quase perpendiculares a eixo principal do seu EFG em temperaturas próximas a  $T_{\text{WF}}$ , e eles diminuem ligeiramente à medida que a temperatura diminui.

Abaixo de  $T'_N = 40\text{K}$ , as curvas  $\theta(T)$  correspondentes a cada sítio de Fe apresentam um comportamento constante com a temperatura. Isto justamente coincide com o desaparecimento do WF, e o aparecimento de uma fase de RAF da ludwigita de Fe magnética observada nas medidas de magnetização, para  $T < T'_N$  [8].

Medidas magnéticas macroscópicas foram realizadas na ludwigita de Fe (ver cap. 2 ou ref. [8]). As medidas de susceptibilidade magnética *ac* ( $\chi_{ac}$ ) mostram um drástico incremento do  $\chi_{ac}$  em  $T_C = 70\text{K}$  devido à aparição da magnetização espontânea. Isto é confirmado pelas isotermas  $m(h)$  e a abertura do ciclo de histeresis ( $m(h) \sim$  magnetização em função do campo). Na ref. [8] estimou-se para a ludwigita magnética de Fe, em  $T_C$ , um valor para o **momento magnético por átomo de Fe**  $\sim 0.03 \mu_B$ , que é um valor pequeno, indicando a presença do WF neste material. Com o sucessivo esfriamento da amostra, a magnetização diminui e desaparece em  $T \sim 40 \text{ K}$  e não reaparece em temperaturas mais baixas (10K). Associando estes resultados com nossas análises Mössbauer da ludwigita magnética do Fe, podemos definir uma temperatura do *weak ferromagnetism (WF)* em  $T_{\text{WF}} \sim 73\text{K}$  e a região do WF entre 40K e 73K [26,41]. O comportamento do  $B_{\text{hf}}(T)$  e  $\theta(T)$  dos sítios de Fe na fase de WF estaria associado ao *canting* dos spins alinhados AF numa base planar [13, 32].

O WF tem sido observado anteriormente nos compostos de hematita,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  [42]. Este material apresenta abaixo de uma temperatura crítica  $T_N = 950\text{K}$ , uma pequena magnetização espontânea que aparece abaixo do ponto de Morin ( $T_M \sim 260\text{K}$ ), onde o

o sistema é puramente AF [43]. O mecanismo estabelecido para o WF neste sistema é o *canting* dos spins alinhados AF num plano base, de forma tal, que entre um e outro produzem um momento resultante pequeno. Este mesmo mecanismo pode ser proposto para a ludwigita do Fe formada por dois sub-sistemas, um de eles formado pelos sítios de Fe nas triades 3-2-3 e, o outro, formado pelos sítios de Fe<sup>2+</sup> nas posições 1 e 4. De fato, as características comuns do Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> com a hematita sustenta a idéia do *canting* dos momentos alinhados AF abaixo de T<sub>WF</sub> ~73K, que é responsável pelo WF neste material. Por outro lado, diferentemente da hematita, a componente 'weak' ferromagnética é muito intensa em T<sub>WF</sub> e a região do WF é pequena, tal como pode ser observado nas fig. 6.12 e 6.13. Isto poderia ser consequência da baixa dimensionalidade das paredes dentro das quais os spins encontram-se localizados [8, 26].

As figuras 6.14 e 6.15 fornecem informação complementar com respeito a contribuição ao magnetismo da ludwigita de Fe de cada subsistema, formado pelos sítios de Fe nas triades (3-2-3) e nas posições 1 e 4, respectivamente.

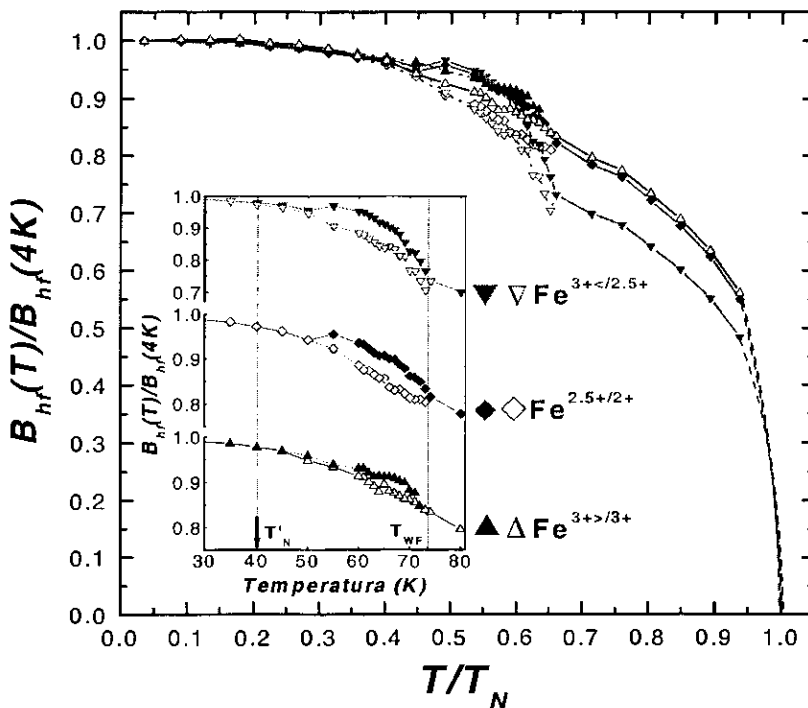


Figura 6.14 Campo magnético hiperfino  $[B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)]$  normalizado vs. temperatura reduzida  $(T/T_N)$  para os íons de Fe nas triades. O desdobramento do campo hiperfino para os íons de Fe nas triades se mostra no 'insert' e a seta indica a temperatura na qual o sistema re-ingressa ao estado AF [41].

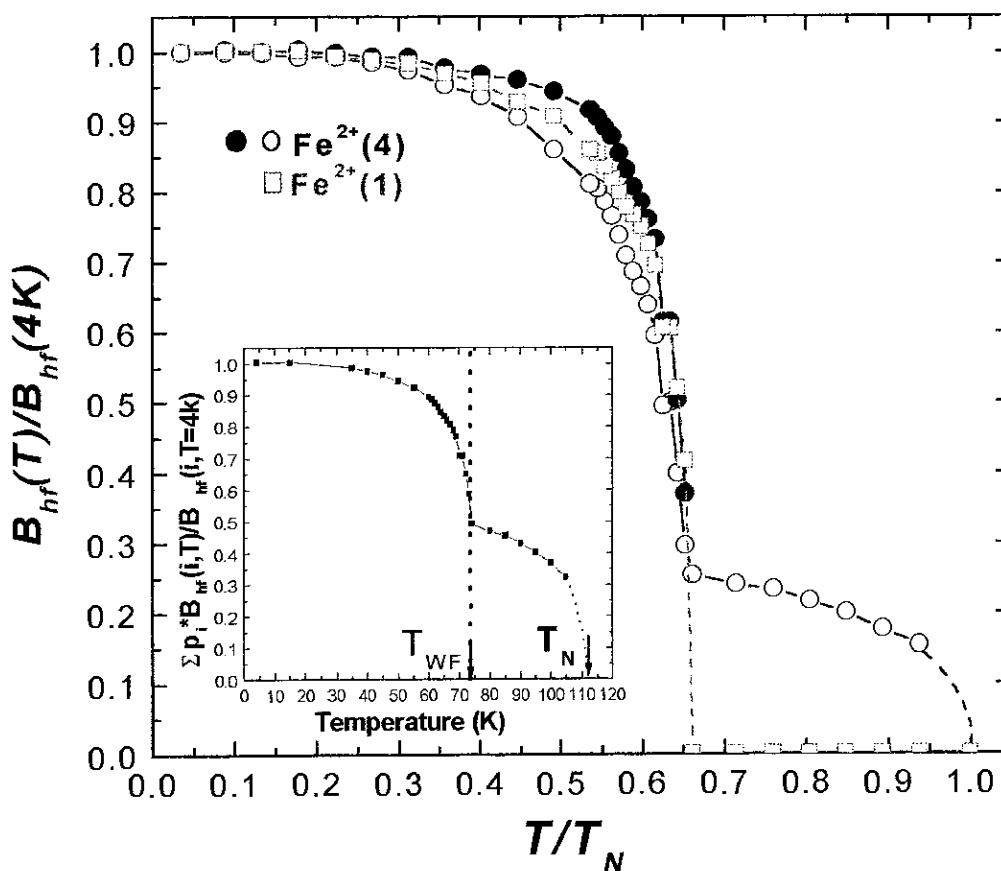


Figura 6.15 Campo magnético hiperfino normalizado  $[B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)]$  vs. temperatura reduzida  $(T/T_N)$  para todos os íons de Fe nos sítios 1 e 4. O 'insert' é a curva de campo magnético hiperfino normalizado total, onde cada íon de Fe está contribuindo com um peso dado por suas intensidades relativas no espectro Mössbauer [41].

A fig. 6.14 mostra a variação dos campos hiperfinos normalizados  $[B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)]$  com a temperatura reduzida  $(T/T_N)$  para os íons de Fe nas triades. As curvas pontilhadas mostram a extrapolação dos valores dos campos hiperfinos, onde o ajustes Mössbauer não foram realizados pela presença de relaxação magnética. Desta figura observamos que todos sítios correspondentes às triades (sítio 2 e 3) se ordenam em  $T_N=112K$  e segue uma típica curva de Brillouin até  $T_{WF}=73K$ , onde acontece um incremento adicional de  $B_{hf}$ . Na faixa de temperaturas entre 73 a 40K, onde acontece o WF, cada sítio desdobra-se em duas componentes diferentes de Fe com o mesmo IS e QS, mas diferentes parâmetros  $B_{hf}$  e  $\theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo formado entre a direção de  $B_{hf}$  e o EFG. Este desdobramento (amplificado no 'insert' da fig. 5.15) está relacionado com os diferentes 'canting' dos spins, como pode ser observado no comportamento de  $\theta(T)$  na faixa de 73 à 40K (fig. 6.13).

Por outro lado, a fig. 6.15 mostra a dependência do campo hiperfino normalizado  $[B_{hf}(T)/B_{hf}(4K)]$  com a temperatura reduzida  $(T/T_N)$  para os íons de Fe nos sítios 1 e 4. O ‘insert’ desta figura mostra a curva de campo magnético hiperfino normalizado total, onde cada íon de Fe está contribuindo com um peso dado por sua intensidade relativa no espectro Mössbauer.

Esta curva foi obtida utilizando a seguinte expressão [41]:

$$M(T) = \sum_i \frac{p_i * B_{hf}(i, T)}{B_{hf}(i, T = 4K)} \quad (5.4)$$

onde  $M(T)$  é o campo magnético hiperfino normalizado total,  $p_i$  é a intensidade relativa do sítio  $i$  ~ área relativa do sítio  $i$ ,  $B_{hf}(i, T)$  é o campo hiperfino para um sítio  $i$  para uma temperatura  $T$ , e  $B_{hf}(i, T=4K)$  é o campo hiperfino do sítio  $i$  em  $T = 4K$ . Lembrando que em  $T = 4K$ , os espectros Mössbauer foram ajustados com 9 sítios de Fe, o valor de  $i$  varia desde 1 até 9. O ‘insert’ da fig. 5.16 mostra duas transições magnéticas claras em  $T_N \sim 112K$  e  $T_{WF} \sim 73K$ , sinalizadas com setas, e elas definem a temperatura de Néel e de WF no sistema  $Fe_3O_2BO_3$ .

A fig. 6.15 mostra que os  $Fe^{2+}$ , que não pertencem às triades (sítios 1 e 4), tem diferente comportamentos, que podem ser associados a suas posições em relação as triades: o sítio 4 que está próximo às triades mostra um pequeno  $B_{hf}$ , em  $T_N$ , e se desdobra em duas componentes em  $T_{WF}$ , este comportamento é muito similar aos íons de Fe nas triades. O  $Fe^{2+}$  que está no sítio 1, pelo contrario, só mostra um  $B_{hf}$  em  $T_{WF}$  e permanece como uma única componente.

Alem disso, observamos nas figuras 6.14 e 6.15 que todos os sítios de Fe experimentam uma saturação de seus campos hiperfinos em  $T \sim 40K$ , que coincide com o desaparecimento do WF. Isto também está relacionado com o comportamento constante de  $\theta(T)$  para todos os sítios (fig. 6.13), e está associado com o desaparecimento do ‘canting’ dos spins. Estes resultados indicam que o sistema re-ingressa a um estado antiferromagnético, para  $T < 40K$  (*reentrant antiferromagnetic state ~RAF*). As medidas

de magnetização  $dc$  [13] sustentam estes resultados, onde uma magnetização nula é observada para  $T < 40K$ , o que indica que o sistema experimenta um RAF.

Resumindo, os resultados descritos acima podem ser melhor entendidos se a ludwigita magnética é vista como dois sub-sistemas, um deles formado pelos Fe divalente, e o outro formado pelas triades. Entre  $74K \leq T \leq 112K$ , um Fe divalente (*sítio 4*) intermedia a interação entre as triades (ou está baixo a influencia de um campo transferido entre eles), enquanto que, o outro permanece PM até 74 K. Abaixo desta temperatura, o segundo catión divalente ordena-se magneticamente, fazendo que a interação entre os dois sub-sistemas seja mais forte e produz um interessante comportamento magnético [41].

A figura 6.16 mostra uma representação esquemática do processo de ordenamento magnético através da estrutura 3D da ludwigita de Fe.



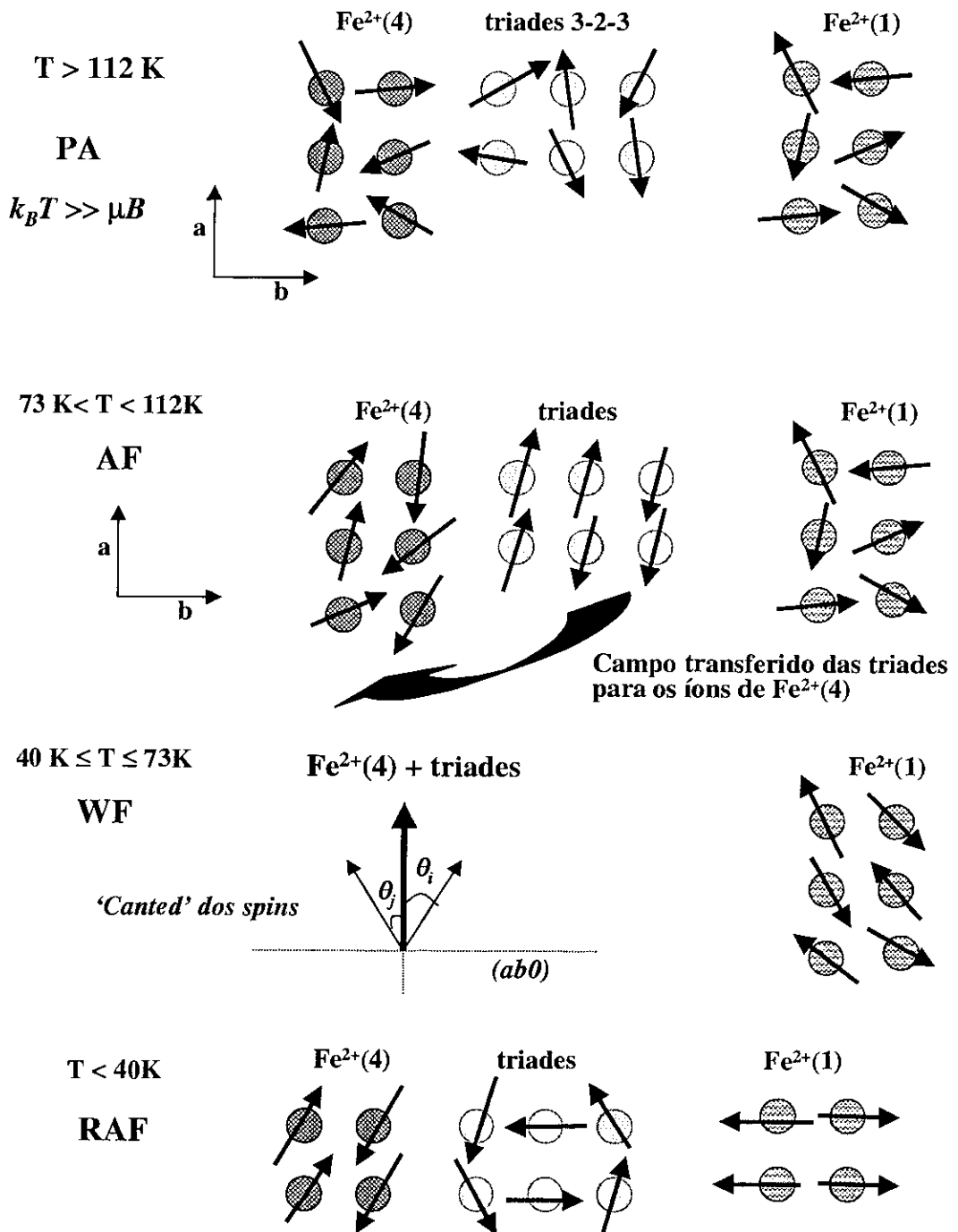


Figura 6.16 Representação esquemática do processo de ordenamento magnético (OM) em função da temperatura, através da estrutura 3D da ludwigita de Fe.

**REFERENCIAS**

- [1] H. Keller and I. Savic, *Phys. Rev. B* **28**, 2638 (1983).
- [2] I. Mitov, Z. Cherkesova-Zheleva, V. Mitrov, B. Kunev. *J. Alloys and Comp.* **289**, 55 (1999).
- [3] D. A. Nolet, R. G. Burns, *Phys. Chem. Miner.* **4**, 221 (1979).
- [4] Goodenough, *Magn. and Chem. Bond*, Interscience, New York, 1965.
- [5] A. Rosencwaig, *Can. J. Phys.* **47**, 2309 (1969).
- [6] R. G. Burns, in: K. Passides (Ed.), *Mixed Valency Systems*, NATO ASI Series, Kluwer, Amsterdam, pag. **175**, (1991).
- [7] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd. (1971).
- [8] R. B. Guimarães, M. Mir. J. C. Fernandes, and M. A. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. Fontes, D. R. S. Candela, and E. Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. B* **60**, 6617 (1999).
- [9] J. C. Fernandes, R. B. Guimarães M. A Continentino, L. Ghivelder and R.S. Freitas. *Phys. Rev. B* **61**, R850 (2000).
- [10] R. Ingalls. *Phys. Rev.* **133**, N° 3A, A787, (1964)
- [11] T. C. Gibb. *J. Chem. Soc. (A)*. Vol **7**, 1439 (1968).
- [12] R. M. Golding and H. J. Whitfield. *Molec. Phys.* Vol.12, N° **1**, 13 (1967).
- [13] J. S. Swinnea and H. Steinfink, *Am. Mineral.* **68**, 827 (1983).
- [14] Brown, I. D. and Shannon, R. D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides. *Acta Cryst.* **A29**, 266 (1973).

- [15] J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. Greneche, R. J. Cernick, J. F. Clarke and D. A Perkins. *Nature*, **396**, 655 (1998)
- [16] R. B. Guimaraes, J. C. Fernandes, M. A Continentino, H. A Borges, C. S. Moura, J. B. M. da Cunha, and C. A dos Santos. *Phys. Rev. B*, **56**, 292 (1997).
- [17] Louis Néel. *Rev. Mod. Phys.* **25**, N° 1, 58 (1953)
- [18] O. Leupold, A. Bernhard, E. Gerdau, J. Jäschke, H. D. Rüter, Yu. Shvydko, H. de Waard, E. E. Alp, P. Hessíon, M. Hu, W. Sturhahn, J. Sutter, T. Toellner, A. I. Chumakov, J. Metge and R. Ruffer. *Hyp. Inter.* **113**, 81 (1998)
- [19] B. C. van Zorge, W. J. Caspers, and A. J. Dekker. *Phys. Stat. Sol.* **18**, 761 (1966).
- [20] R. A. Brand . User Guide. Normos Mössbauer fitting program. (1992).
- [21] A . J. F. Boyle and J. R. Gabriel. *Phys. Lett.* **19**, 6, 451 (1965)
- [22] I. Nowik. *Phys. Lett.* **24A**, 9, 487 (1967).
- [23] M. Blume. *Phys. Rev. Lett* **14**, 4, 96 (1965).
- [24] E. Bradford and W. Marshall. *Proc. Phys. Soc.* Vol.**87**, 731 (1966).
- [25] Leonard Spinu, Alexandre Stancu. *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 106 (1998).
- [26] J. Larrea J., D. R. Sánchez, E. M. Baggio-Saitovitch, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães M. A Continentino and F. J. Litterst to be published.
- [27] U. Gonser. *Mössbauer Spectroscopy. Top. Appl. Phys.* **5** , 99.
- [28] N. N. Greenwood and T. C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd-London (1971).
- [29] J. M. Friedt and J. Danon. *Mössbauer spectroscopy : Principles and examples of Chemical Applications*. Curso ditado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

- [30] Hirohiko Sato, Jun-Ichi Yamura, Toshiaki Enoki, Naoichi Yamamoto. *J. Alloys and Comp.* **262-263**, 443 (1997)
- [31] Qingshan Yuan and Peter Thalmeier. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 17, 3502 (1999).
- [32] E. Kogan, M. Auslender, and M. Kaveh. *Eur. Phys. J. B.* **9**, 373 (1999).
- [33] P. Horsch, J. Jaklic, Frank Mack. *Phys. Rev. B* **59**, **22**, R14149 (1999).
- [34] M. Viret, J. Nassar, M. Drouet, J. P. Contour, C. Feron, A. Fert. *J. Magn. Magn. Mater.* **198-199**, 1, (1999).
- [35] M. Rübhausen. *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 489 (1999).
- [36] S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara, and Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 21, 4389 (1999).
- [37] H. Sato and T. Enoki, J. I. Yamura, N. Yamamoto. *Phys. Rev. B* **59**, 20, 12836 (1999).
- [38] Allan H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. John Wiley & Sons, Inc. (1965).
- [39] A. Abragam. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition*. Clarendon Press. (1970).
- [40] Gary J. Long. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. Vol2. Plenum Press (1984).
- [41] J. Larrea J, D. Sánchez and E. Baggio-Saitovitch, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães M. A Continentino and F. J. Litterst. To be published in the Proceeding in the MMM Conference 2000.
- [42] L. Néel, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 58 (1953).
- [43] S. T. Lin, *Phys. Rev.* **116**, 1447 (1959).

## CONCLUSÕES

Os resultados Mössbauer mostram que as interações envolvidas no ordenamento de carga e no ordenamento magnético da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , podem ser explicados se consideramos o sistema dividido em duas partes estruturais. Uma primeira correspondente as tríades 3-2-3 e, a segunda correspondentes as posições 1 e 4.

Em toda a faixa de temperaturas  $4\text{K} < T < 450\text{K}$ , os íons de Fe correspondentes as posições cristalográficas 3-2-3 são preferencialmente sítios de Fe trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e de valência intermediária ( $\text{Fe}^{2.5+}$ ), enquanto que, os íons de Fe nas posições cristalográficas 1 e 4 são ocupados por sítios de Fe divalente ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

De acordo com a dependência dos parâmetros hiperfinos Mössbauer com a temperatura, quer dizer IS, QS e área relativa, podemos definir três transições de ordenamento de carga (CO) na faixa de temperatura entre 4K e 450K. Aumentando a temperatura, uma primeira transição ocorre em  $T'_N = 40\text{K}$ , onde se ativa uma delocalização de elétrons 2D nas tríades. Isto permite definir o intervalo de temperatura entre 4K e 40K, como a região de *ordenamento de carga reentrante (RCO)*, que também tem sido observado em sistemas 2D que envolvem a formação de pequenos *polarons* (quase partículas com interação elétron-fonon). A segunda transição é observada em  $T = 150\text{K}$ , onde a localização dos elétrons ocorre na direção das tríades 3-2-3 (2D). Isto coincide com o *dimensional crossover* observado nas medidas de resistividade vs. temperatura. O mecanismo responsável pela formação de dois sítios de  $\text{Fe}^{2.5+}$ , nesta faixa de temperatura (40K-150K), seria o '*fast electron hopping*'. A terceira transição ocorre em  $T_{CO} = 300\text{K}$ , onde uma localização de carga esta operativa em toda a estrutura tridimensional (3D), o quer dizer, na direção das tríades e ao longo do eixo *c*. Além disso, os sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  nas posições 1 e 4 não participam do processo de ordenamento de carga.

Por sua vez, definimos três transições magnéticas na ludwigita de Fe pela dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) e o ângulo  $\theta$ , entre  $B_{hf}$  e o eixo principal do gradiente de campo elétrico (EFG). A primeira, em  $T'_N=40K$ , de antiferromagnética (AF) para *weak* ferromagnética (WF), que define a região AF *reentrante* para  $T < 40K$ . Uma segunda transição é observada em  $T_{WF} = 73 K$ , de WF para AF, o qual permite definir a região de *weak* ferromagnetismo entre (40-73K). A terceira transição ocorre em  $T_N=112K$ , de AF para paramagnética (PM). Isto coincide com os resultados de calor específico onde se observa uma temperatura de Néel ( $T_N$ )  $\sim 112 K$ .

Os resultados descritos acima pode ser melhor entendido se a ludwigita magnética é vista como dois sub-sistemas, um deles formado pelos Fe divalente, e o outro formado pelas tríades. Entre  $74K \leq T \leq 112K$ , um Fe divalente (*sítio 4*) intermedia a interação entre as tríades (ou está sobre a influência de um campo transferido das tríades), enquanto que, o outro permanece PM até 74 K. Abaixo desta temperatura, o segundo cation divalente ordena-se magneticamente, fazendo que a interação entre os dois sub-sistemas seja mais forte e produz um interessante comportamento magnético. O acoplamento AF entre os spins de cada sub-sistema é devido à interação intrafita entre estes spins. O *weak* ferromagnetismo presente neste sistema estaria associado ao *canting* dos spins.

**“ESTUDOS MÖSSBAUER DA LUDWIGITA  $Fe_3O_2BO_3$ :  
ORDENAMENTO DE CARGA E MAGNETISMO”**

***Julio Antonio Larrea Jiménez***

Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Carlos Larica



João Carlos Fernandes – Convidado Especial



Alberto Passos Guimarães Filho



Magda Fontes - Suplente

Rio de Janeiro, 14 de junho de 2000