

# 1

## Introdução

A descoberta do fenômeno da supercondutividade em óxidos de cobre chamou atenção para sistemas eletrônicos de baixa dimensionalidade, fortemente correlacionados. De fato, nestes óxidos parece que a configuração  $Cu^{2+}$ , com spins desemparelhados desempenha importante papel [1]. Guiando-se por estas indicações, iniciou-se uma procura por materiais que possuíssem tais atributos. Entre os compostos de interesse estão as warwickitas e as ludwigitas.

As warwickitas e ludwigitas pertencem à família dos oxo-boratos. Estes compostos têm por característica, átomos de oxigênio dispostos nos vértices de octaedros em torno de um átomo metálico. Esses octaedros compartilham arestas formando estruturas de baixa dimensionalidade, ( fitas nas warwickitas e planos nas ludwigitas ) que são unidas por forte ligação boro-oxigênio. Os oxo-boratos mais comuns são as warwickitas e as ludwigitas cujas fórmulas químicas são respectivamente  $M^{2+}M'^{3+}OBO_3$  e  $M_2^{2+}M'^{3+}O_2BO_3$ . Se  $M = M'$  então o composto é dito homometálico e o metal M é necessariamente um

metal de transição. A estrutura das warwickitas não está exclusivamente ligada aos oxo-boratos metálicos e berilatos tais como  $Y_2OBeO_3$  podem existir [2].

Warwickitas e ludwigitas existem na natureza, e têm sido estudados desde a segunda metade do sécXX[3], ainda que com propósitos diferentes do mencionado anteriormente. Muitos outros compostos [4, 5, 6] foram posteriormente sintetizadas em laboratório, e entre eles estão as warwickitas homometálicas de ferro  $Fe_2OBO_3$ [4, 5, 6, 8, 10, 11, 12] e a de mangânes  $Mn_2OBO_3$  [2, 6, 7, 12, 13]. A síntese desses materiais utiliza técnicas de alta temperatura. No método pioneiro para a síntese de  $Mn_2OBO_3$ , proposto por Norrestam em 1967[7], um fluxo de óxido de boro reage com um óxido de manganês a temperatura de 800 graus celsius em atmosfera normal, seguido de cozimentos sucessivos que podem durar uma dezena de dias. Mostrou-se logo que a amostra apresentava traços de material não sintetizado. Em seguida, o mesmo Norrestam [2] em um processo de fabricação mais recente, e, partindo de diferentes produtos iniciais, obteve amostras de  $Mn_2OBO_3$  quase puras. Estes tratamentos porém se mostraram ineficientes na síntese da warwickita de ferro que apesar de ter sido descrita pioneiramente em 1972 [6] somente no fim da década de noventa[14] teve um processo de fabrico eficiente desenvolvido. Neste método não ocorre o derretimento da amostra, e após cozimentos sucessivos, uma fração residual de  $Fe_3O_4$  é removida magneticamente. Mais recentemente, Douvalis [8, 10] e col. desenvolveram um processo em que se obtém amostras quimicamente puras, com a análise Mössbauer garantindo um limite superior de impurezas em torno de 0.2% para os óxidos de ferro  $Fe_3O_4$  e  $\alpha Fe_2O_3$ .

A warwickita de ferro possui ainda uma característica adicional. Ao ser resfriada até a temperatura ambiente, a estrutura cristalina sofre uma transição de fase estrutural em 317K [2] (precisamente esta transição se dá ao longo de uma faixa de temperaturas entre 270K-400K [8, 10]) passando de ortorrômbica para monoclinica. Após a transição este material tem uma simetria especular (relacionada à coordenação octaédrica) reduzida; a warwickita homometálica de ferro adota o grupo espacial  $P2_1/c$ . A warwickita de manganês parece não sofrer transição análoga, e se forma diretamente na estrutura monoclinica pertencendo ao grupo espacial  $P2_1/n$ . Em um trabalho de 1999, Attfield et.al. [11] demonstraram que a transição estrutural em 317 K na warwickita de ferro é acompanhada por uma larga transição semicondutor-semicondutor <sup>1</sup> em que ocorre uma localização de cargas e a condutividade cai por um fator de ordem 3. Existe ainda um ordenamento ferrimagnético a uma temperatura de Curie abaixo de 155K [11], determinado por espalhamento de neutrons [12].

Na célula unitária das warwickitas existem dois sítios metálicos distintos, onde o metal ocupa o centro de um octaedro distorcido de oxigênio formando então ligações químicas de coordenação seis. Esses octaedros são unidos por arestas, e se juntam em grupos de quatro, formando tiras com dois pares de sítios cristalográficos equivalentes. No cristal, o empilhamento dessas tiras na direção do eixo monoclinico [2] dá origem a fitas de caráter unidimensional, que são unidas por átomos de boro em uma ligação planar com três átomos de oxigênio pertencentes a tiras distintas. Evidências fornecidas por análise de Mössbauer indicam um estado de alto-spin para o metal no com-

---

<sup>1</sup>A warwickita de manganês  $Mn_2OBO_3$  é um isolante a temperatura de 300K[12, 13]

posto  $Fe_2OBO_3$ . Essas análises indicaram que, em torno da transição de fase cristalina, que ocorre em 317 K, começa a ocorrer localização de cargas conhecida como transição de Verwey [15], (cristalização de Wigner) quando os elétrons dos íons  $Fe^{2+}$  perdem a capacidade de se deslocar pelo cristal ficando presos em sítios determinados. Abaixo da temperatura de transição, as cargas metálicas estão completamente localizadas nos sítios octaédricos sem uma posição preferencial e numa proporção 1:1. No composto de manganês, a localização de cargas se dá por um motivo distinto. Ver-se-á adiante neste trabalho, conforme proposto anteriormente por Norrestam [2], que esta ordenação está intrinsecamente ligada a estabilização por efeito Jahn-Teller (JT) no  $Mn^{3+}$ , onde se percebe um estiramento do octaedro no sítio 1.

Estes materiais apresentam propriedades magnéticas variadas, dentre as quais o ordenamento ferrimagnético visto acima, que vêm sendo estudadas sistematicamente por diversos grupos em todo o mundo [2, 12, 14]. Como neste trabalho estaremos somente interessados nas propriedades eletrônicas, não discutiremos detalhadamente as propriedades magnéticas dos compostos.

Até hoje não se observou o fenômeno de supercondutividade nos compostos  $Fe_2OBO_3$  e  $Mn_2OBO_3$ , mas ainda assim o estudo desses materiais pode conduzir a aplicações práticas se considerarmos suas propriedades eletrônicas e magnéticas. O objetivo desta tese é estudar teoricamente a estrutura eletrônica de ambos os compostos  $Fe_2OBO_3$  e  $Mn_2OBO_3$ , usando o método de Hückel estendido, visando contribuir para o conhecimento da natureza destes.

Mostra-se no capítulo 2 a teoria para implementação do método de Hückel estendido (eHT), com as necessárias aproximações que permitem buscar

soluções para sistemas cristalinos que possuem Hamiltoniana de solução não exata. No capítulo 3 é feita uma descrição da estrutura cristalina dos materiais. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos com o método eHT. É onde se discute a estrutura de bandas e a densidade de estados para cada material. Em seguida analisam-se os valores obtidos para as cargas nos sítios metálicos, e mostra-se o resultado da análise da ordem de ligação nas estruturas octaédricas. No capítulo 5 faz-se uma breve discussão sobre a ordenação de carga no composto  $Fe_2OBO_3$ , e no capítulo 6 as conclusões referentes aos resultados obtidos.

No apêndice A, encontram-se tabelas e dados complementares que foram retirados do texto principal por motivo de clareza de exposição.

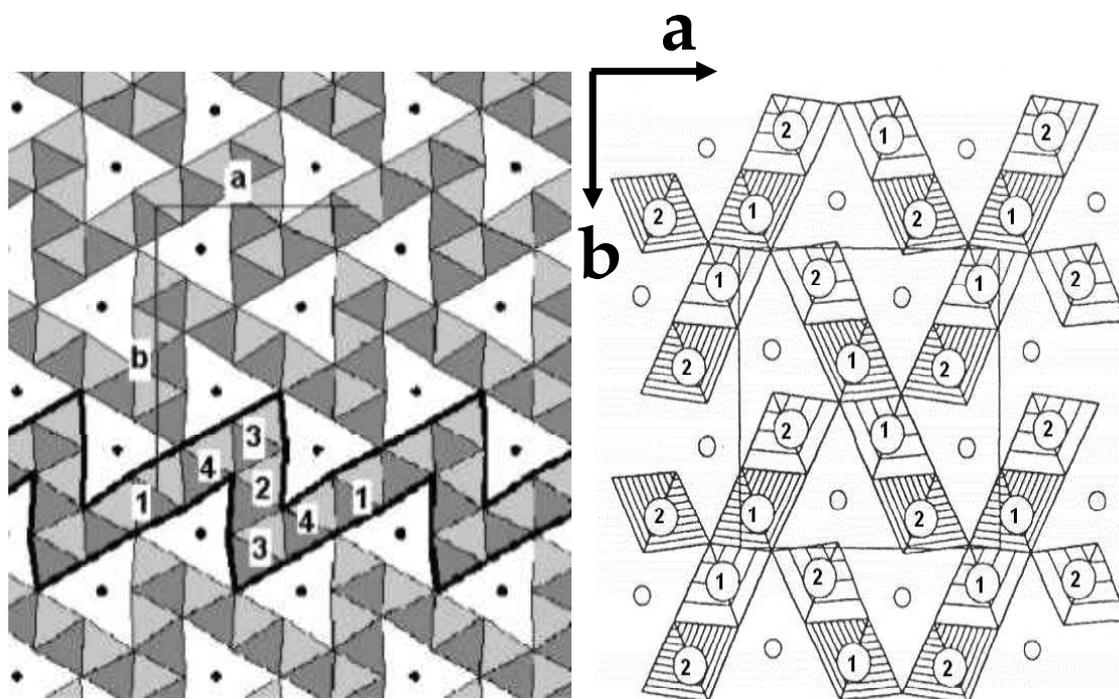


Figura 1.1: Ludwigita / Warwickita - Os números estão indicando os sítios distintos para cada composto, e os círculos pequenos indicam os átomos de boro de valência +3 responsáveis pela união das fitas.