

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 αFe_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 ¹ 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-

¹A 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 intrinsicamente 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.

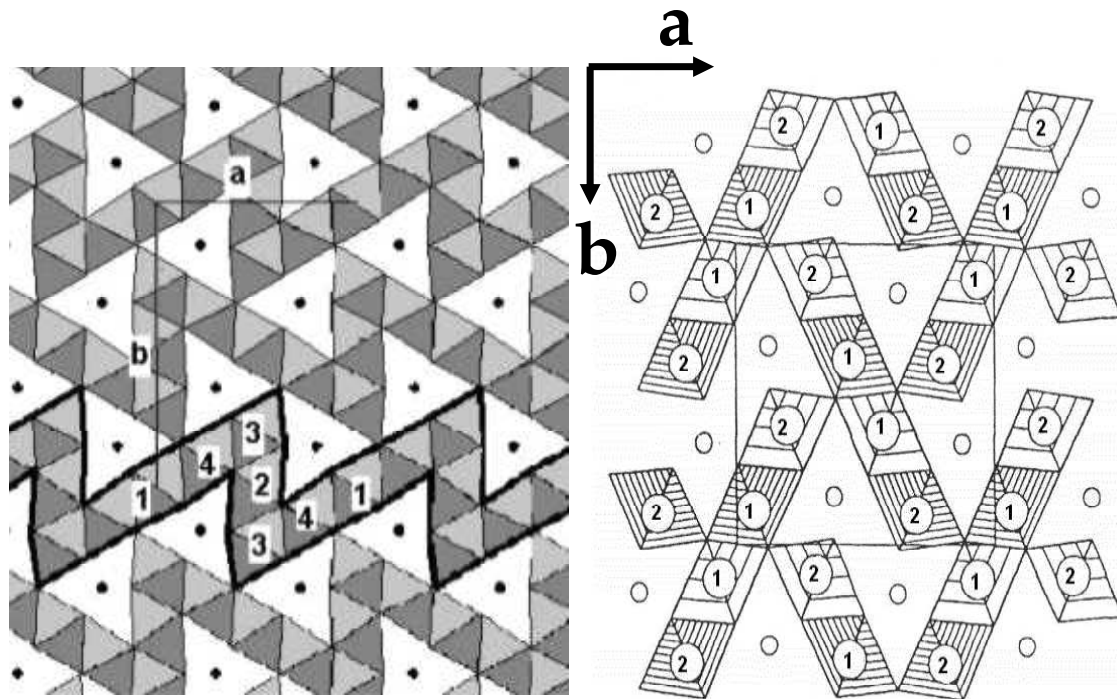


Figura 1.1: Ludwigita / Warwickita - Os números estão indicando os sítios distintos para cada composto, e os círculos pequenos indicam os átomos de boro de valência +3 responsáveis pela união das fitas.