UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LEANDRO MARCOS SALGADO ALVES

Comportamento elétrico não convencional no $K_x\text{MoO}_{2-8}$

Lorena – SP
2010

LEANDRO MARCOS SALGADO ALVES

Comportamento elétrico não convencional no $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de concentração: Supercondutividade Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Alves, Leandro Marcos Salgado

Comportamento elétrico não convencional no $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ /
Leandro Marcos Salgado Alves ; Orientador Carlos Alberto Moreira
dos Santos.-- Lorena, 2010.

68 p.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação
em Engenharia de Materiais. Área de Concentração:
Supercondutividade Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena -
Universidade de São Paulo.

1. $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ 2. Resistividade anômala 3. Condutores
unidimensionais I. Título.

CDU 538.945

Dedico este trabalho aos meus pais Carlos Roberto Alves e Maria Benedita Salgado Alves que me ensinaram a sempre tentar mais uma vez antes de desistir.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida de todas as pessoas que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

A meu pai Carlos Roberto Alves, e a minha mãe Maria Benedita Salgado Alves pelo esforço, paciência e compreensão.

A minha irmã Daiane Michele Salgado Alves pelas palavras de ânimo nas horas difíceis.

Ao CNPq (134260/2008-2) pela concessão da bolsa de Mestrado e à FAPESP (2007/04572-8 e 2009/14524-6) pelo apoio financeiro na realização do projeto.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos pela paciência, confiança, amizade e orientação ao longo do trabalho.

Aos profissionais e professores do DEMAR – EEL/USP, em especial ao Técnico Sr. Geraldo do Prado, pelo auxílio na parte experimental do trabalho; ao Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo, ao Prof. Dr. Antônio Jefferson da Silva Machado, ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki, à Prof^a. Dra. Cristina Bórmio Nunes, e ao Dr. Robson Ricardo pelas discussões e contribuições científicas no decorrer do trabalho.

Ao Prof. Dr. Zachary Fisk da Universidade da Califórnia – Irvine, ao Prof. Dr. John J. Neumeier da Universidade de Montana – Bozeman, ao Dr. Mário da Luz e ao Dr. Robson Ricardo pela colaboração na realização de medidas de resistência elétrica e magnetização.

A todos os Professores do curso de pós graduação pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Eng. André Brauner e aos alunos de iniciação científica Viviane Damasceno, Bruno Lima, Sueh Saboia pela valiosa participação e contribuição neste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR – EEL/USP) pelo suporte que tornou este trabalho possível.

*“Nenhuma grande descoberta foi feita jamais
sem um palpite ousado.”*

Isaac Newton.

RESUMO

ALVES, L. M. S. **Comportamento elétrico não convencional no $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$** . 2010. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, Brasil, 2010.

Molibdatos têm atraído grande atenção devido à existência de compostos com caráter elétrico unidimensional como consequência da presença de cadeias contendo ligações de Mo-O ou Mo-Mo em suas estruturas cristalinas. Com o objetivo de estudar molibdatos com esta característica, amostras policristalinas do sistema K-Mo-O foram preparadas pelo método de reação de difusão no estado sólido e caracterizadas por difratometria de raios x, propriedades elétricas e magnéticas. Estes resultados demonstram a existência de uma nova fase neste sistema com estequiometria $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. Medidas da resistência elétrica em função da temperatura deste material mostram comportamento metálico anômalo que está relacionado a um ordenamento antiferromagnético. Foi observado ainda que a anomalia na resistência elétrica em baixas temperaturas ($T < T_M$) comporta-se segundo uma lei de potência com expoente próximo de 0,5, o que sugere que o comportamento elétrico do $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ pode ser descrito por um mecanismo de condutividade unidimensional.

Palavras-chave: $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. Resistividade anômala. Condutores unidimensionais.

ABSTRACT

ALVES, L. M. S. **Unconvetional Electrical Behavior in the $K_xMoO_{2-\delta}$** . 2010. 68 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, Brazil, 2010.

Molybdates have attracted great attention due to the existence of compounds which show one-dimensional electrical behavior as consequence of the channel containing Mo-O or Mo-Mo bonds in their crystalline structure. In order to study molybdates exhibiting one-dimensional conductivity, polycrystalline samples of the K-Mo-O system were prepared using the solid state diffusion reaction method and characterized by X-ray powder diffractometry, electrical and magnetic properties. These results demonstrate the existence of a new phase in this system with $K_xMoO_{2-\delta}$ stoichiometry. Electrical resistance as a function of temperature measurements for this compound have shown anomalous metallic behavior which is related to an antiferromagnetic ordering. It has been also observed that the anomaly in the electrical resistance at low temperatures ($T < T_M$) is fitted by power law temperature dependence with an exponent near 0.5 which suggests that the electrical behavior of the $K_xMoO_{2-\delta}$ can be well described by the one-dimensional conducting mechanism.

Keywords: $K_xMoO_{2-\delta}$. Anomalous resistivity. One-dimensional conductors.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** A estrutura cristalina do composto AMo_4O_6 (à esquerda) e um octaedro com ramificações (Mo_6O_{16}) onde as letras m, n, q e w indicam as ligações entre Mo-O e as letras d e g as ligações entre Mo-Mo (à direita).....21
- Figura 2.** Medida de resistividade elétrica em função da temperatura para o SnMo_4O_622
- Figura 3.** Estrutura cristalina do composto MoO_2 exibindo as ligações metálicas de Mo-Mo ao longo da direção cristalográfica **a**.....23
- Figura 4.** Curva de resistividade elétrica em função da temperatura para o MoO_223
- Figura 5.** Estrutura cristalina do $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$. Os octaedros são formados por oxigênio e molibdênio. O íon A ($\text{A} = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$) ocupa posições em canais entre os octaedros e é representado na figura por esferas.....23
- Figura 6.** Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, **a**) na direção paralela ($\rho_{\parallel}$) e **b**) perpendicular ao eixo **b** ($\rho_{\perp}$) do composto $\text{Tl}_{0,3}\text{MoO}_3$. Uma transição do tipo metal-isolante ocorre em ambas as direções. O inserto na curva superior exhibe o aumento da resistividade com o aumento da temperatura entre $\sim 200\text{-}250\text{ K}$25
- Figura 7.** Célula unitária do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ exibindo canais de Mo-O na direção cristalográfica **b**, que são responsáveis pelo comportamento quase-1D desse material.....26
- Figura 8.** Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ **a**) ao longo ($\rho_{\parallel}$) **b**) e perpendicularmente ($\rho_{\perp}$) ao eixo **b** do monocristal. Uma transição metal-isolante ocorre em aproximadamente 24 K . A $1,9\text{ K}$ o material torna-se supercondutor.....27
- Figura 9.** **a**) Calor específico (C_p), **b**) susceptibilidade magnética (M/H), e **c**) resistividade elétrica em função da temperatura para o $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$. O inserto na figura c exhibe a curva de resistividade elétrica em função da temperatura28
- Figura 10.** Curva da susceptibilidade recíproca (χ^{-1}) em função da temperatura para uma amostra de $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ medida com um campo magnético de 10 Oe . A linha sólida representa o melhor ajuste usando a lei de Curie Weiss acima de $T_m = 22\text{ K}$29
- Figura 11.** Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado medidas nas temperaturas de $2, 10, 20$ e 50 K . O inserto mostra uma ampliação da curva medida a 2 K na região de baixo campo.....30
- Figura 12.** **a**) Rede unidimensional constituída de átomos dispostos ordenadamente com densidade eletrônica homogênea em **b**) a situação é radicalmente alterada devido a efeitos de modulação ou incomensurabilidade da rede cristalina.....32
- Figura 13.** Medidas de calor específico e expansão térmica em função da temperatura para o $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$. Uma transição de fase estrutural pode ser observada em 180 K33

Figura 14. Efeito de separação spin-carga.....	34
Figura 15. Resistência elétrica em função da temperatura para o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ com o ajuste matemático (linhas sólidas) segundo a lei de potência.....	36
Figura 16. Difratoograma de raios x dos reagentes utilizados na preparação do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	37
Figura 17. Ilustração do processo de corte das amostras para obtenção de barras utilizadas nas medidas de resistência elétrica.....	39
Figura 18. Difratoograma de raios x para diferentes amostras obtidas neste trabalho.....	41
Figura 19. Comparação entre difratograma de raios x do $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A) e do MoO_2	42
Figura 20. Resistência elétrica em função da temperatura medida para as amostras de composição nominal $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A) e MoO_2	43
Figura 21. Curvas de resistência elétrica em função da temperatura para diferentes amostras de composição $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$. Também são apresentados resultados para duas amostras dopadas com sódio.....	44
Figura 22. Difratoogramas simulados pelo método de mínimos quadrados no programa “Powder Cell” para os compostos $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com o potássio ocupando diferentes posições de Wyckoff nos sítios intersticiais do MoO_2 . O difratograma do MoO_2 é mostrado para efeito de comparação.....	45
Figura 23. a) Estrutura cristalina do MoO_2 (à esquerda) e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ (à direita) com o potássio ocupando a posição intersticial mais provável (2d) em b) são mostradas as estruturas cristalinas do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com o potássio ocupando as posições intersticiais de Wyckoff 2a, 2b e 2c.....	46
Figura 24. Comparação do difratograma experimental para a amostra $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A) com o difratograma simulado com átomos de potássio na posição 2d. Dentre os difratogramas simulados da figura 22, este é o que mais se aproxima do experimental.....	47
Figura 25. Comparação dos picos mais intensos dos difratogramas das amostras de composição nominal MoO_2 , $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_2$, $\text{K}_{0,1}\text{MoO}_2$ e $\text{K}_{0,2}\text{MoO}_2$ mostrando o deslocamento dos picos para baixo ângulo a medida que a quantidade de potássio aumenta nas amostras...48	
Figura 26. Medidas de resistência elétrica em função da temperatura para a amostra de composição nominal $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A). No inserto superior é apresentado uma ampliação da região próxima a T_p para a amostra $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A). O inserto inferior mostra a ampliação nas proximidades de T_p para a amostra $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (B).....	49
Figura 27. Histerese na medida de resistência elétrica em função da temperatura para uma amostra de composição $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (E).....	50
Figura 28. Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição nominal $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A).....	51

Figura 29. Curvas de susceptibilidade magnética (M/H) e resistência elétrica em função da temperatura para o $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A).....	52
Figura 30. Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A). Por extrapolação é possível encontrar a temperatura de Weiss ($\Theta = - 268$ K). O valor negativo da temperatura de Weiss indica um ordenamento antiferromagnético.....	53
Figura 31. Curva de magnetização em função do campo aplicado para a amostra de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A) nas temperaturas de 1,8; 70 e 150 K.....	54
Figura 32. Curvas de resistência elétrica em função da temperatura com o ajuste matemático segundo a lei de potência para quatro amostras de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$	55
Figura 33. Curva de resistência elétrica em função da temperatura com o ajuste matemático segundo a lei de potência para duas amostras dopadas com sódio.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de análise química das amostras de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A) e MoO_242

Tabela 2 – Dados cristalográficos dos compostos $K_xMoO_{2-\delta}$ com o potássio ocupando diferentes posições de Wyckoff . A célula adotada para o $K_xMoO_{2-\delta}$ é monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14) e com parâmetros de rede $a = 5,58 \text{ \AA}$, $b = 4,84 \text{ \AA}$ e $c = 5,61 \text{ \AA}$ e $\beta = 121^\circ$ do MoO_245

Tabela 3 – Tabela contendo os valores dos expoentes calculados para os ajustes matemáticos das curvas $R(T)$ com as composições nominais de cada amostra e os respectivos desvios.....57

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	19
1.1 - ANISOTROPIA EM MOLIBDATOS.....	20
1.1.1 - Composto KM_4O_6	20
1.1.2 - Composto MoO_2	22
1.1.3 - Compostos $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$ (A = K, Rb, Tl).....	24
1.1.4 - Composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	26
1.2 - ANOMALIA NA RESISTIVIDADE E MAGNETIZAÇÃO DO Na_xCoO_2	28
2 - MODELOS SOBRE A CONDUTIVIDADE EM CONDUTORES UNIDIMENSIONAIS.....	31
2.1 - TRANSIÇÃO DE PEIERLS E “CHARGE DENSITY WAVE” (CDW).....	31
2.2 - MODELO DO LÍQUIDO DE LUTTINGER (LL).....	34
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	37
3.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	38
3.3 – ANÁLISE QUÍMICA.....	39
3.4 – MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA.....	39
3.5 – MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO.....	40
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 - $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$: UMA NOVA FASE DO SISTEMA K-Mo-O.....	41
4.2 – TRANSIÇÃO DE FASE EM ALTA TEMPERATURA.....	48
4.3 – ORDENAMENTO MAGNÉTICO E ANOMALIA ELÉTRICA NO $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	50
4.4 - POSSÍVEL CARÁTER UNIDIMENSIONAL NO $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	54
5 – CONCLUSÕES.....	59
6 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	60
REFERÊNCIAS.....	61

1 - INTRODUÇÃO

Pesquisadores interessados em descobrir novos materiais supercondutores têm despendido grande esforço na preparação e no estudo de compostos com comportamento elétrico do tipo metálico. É sabido há mais de 20 anos que materiais cerâmicos com esse tipo de comportamento elétrico podem se tornar supercondutores [1], tais como os supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica ($T_c > 30$ K) [2,3]. Recentemente outros exemplos têm aparecido, como os compostos a base de Fe, o α -FeSe e os pinictídeos (compostos contendo As e Fe) [4-6], que são também supercondutores de alta temperatura crítica ($25 < T_c < 50$ K). É importante ressaltar que todos esses compostos supercondutores de alta temperatura crítica são anisotrópicos [7-9].

Dificuldades típicas encontradas na preparação desses materiais são: fugas da estequiometria devido à volatilidade de alguns dos reagentes [10,11]; absorção de água devido à utilização de alguns óxidos [12] e problemas de oxidação [13].

Dentre os materiais condutores de interesse para o estudo de novos supercondutores, destacam-se os molibdatos, pois o cátion de molibdênio admite vários estados de oxidação que podem ser Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} ou Mo^{6+} [13-15], apesar de isso ser uma dificuldade adicional na preparação destes compostos. Devido a essa variedade de estados de oxidação do Mo, inúmeros molibdatos podem ser obtidos com grande diversidade de propriedades físicas [16-23]. Em relação à condutividade elétrica, sabe-se que muitos são tipicamente isolantes [24-26] enquanto outros são bons condutores [15,25]. Exemplo disso são os óxidos MoO_2 e MoO_3 . O primeiro é um excelente condutor [15,25] e de cor escura, enquanto o segundo é isolante e de cor clara [24-26].

Se por um lado os molibdatos apresentam questões relacionadas à oxidação, por outro muitos molibdatos destacam-se pelo comportamento metálico e estrutura cristalina com canais de ligações infinitas do tipo Mo-O ou Mo-Mo. Devido à essa anisotropia estrutural suas propriedades físicas também são anisotrópicas, o que torna seu estudo um grande desafio.

Alguns exemplos de molibdatos condutores contendo canais de ligações metálicas do tipo Mo-Mo ou Mo-O unidirecionais são os compostos AMoO_3 ($A = \text{Ba, Ca, Sr}$) [27], $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Mo}_5\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) [20], $\text{AMo}_6\text{O}_{17}$ ($A = \text{Li, K, Na, Tl}$) [28, 29], $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$ ($A = \text{K, Rb, Tl}$) [30], H_xMoO_3 ($0 < x \leq 2$) [30], AMo_4O_6 ($A = \text{Na, K, In, Sn, Li}$) [19, 30-31], MoO_2 [32] e os membros da série $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ que são conhecidos como fases de Magnéli [33-34].

Nesta revisão bibliográfica, focaremos atenção no $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ por ser considerado atualmente o melhor exemplo de material quase-unidimensional (1D) em relação às suas propriedades elétricas além de apresentar supercondutividade; no KMo_4O_6 por apresentar estequiometria similar a de algumas amostras estudadas nesse trabalho ($\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$); no $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) por ser um dos melhores exemplos de material com transição do tipo metal-isolante num sistema 1D (Charge Density Wave - CDW); e no MoO_2 [16,25,32] por apresentar estrutura cristalina similar a do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$.

1.1 - ANISOTROPIA EM MOLIBDATOS

Muitos molibdatos exibem alta anisotropia em suas propriedades físicas, especialmente na condutividade elétrica [30-34]. Essa propriedade está intimamente relacionada à estrutura e ao tipo de ligações existentes nestes compostos [35,36]. Em alguns casos a anisotropia é tão evidente que esses materiais tornam-se quase unidimensionais (1D) [37-39]. Nesse caso, o material possui alta condutividade em uma determinada direção cristalográfica, porém é quase isolante nas outras. Alguns exemplos de materiais com estas características são os nanotubos de carbono [40], alguns compostos inorgânicos, como o NbSe_3 e o TaS_3 [41], alguns óxidos de molibdênio como o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [42-47,48] e o $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$ ($A = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$) [30], e alguns polímeros como o $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$ [49]. A seguir são apresentados alguns molibdatos com propriedades anisotrópicas.

1.1.1 - Composto KMo_4O_6

Alguns óxidos de molibdênio apresentam propriedades elétricas interessantes como comportamento metálico, transições metal-isolante e supercondutora. O AMo_4O_6 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Li}$) tem chamado atenção por apresentar transição metal-isolante e possuir estrutura cristalina anisotrópica [19,30-31,50-55].

Existem três diferentes formas do AMo_4O_6 reportadas na literatura, a saber: (i) o KMo_4O_6 , preparado pela eletrólise dos reagentes K_2MoO_4 e MoO_3 fundidos [19]; (ii) o KMo_4O_6 -I, preparado pela reação do KO_2 com as paredes de um tubo de Mo [52]; e (iii) o KMo_4O_6 -II, preparado por alta temperatura e pressão de decomposição do K_2MoO_4 [53];. A fase KMo_4O_6 -I possui estrutura hexagonal, enquanto que as fases KMo_4O_6 e KMo_4O_6 -II possuem estrutura tetragonal. A fase KMo_4O_6 foi melhor estudada em relação às propriedades elétricas e magnéticas [19].

A figura 1 apresenta a estrutura cristalina do AMo_4O_6 [31] e o agrupamento Mo_6O_{16} que exibe as ligações atômicas em um dos octaedros formado na estrutura do AMo_4O_6 [35].

Figura 1. A estrutura cristalina do composto AMo_4O_6 (à esquerda) [31] e um octaedro com ramificações (Mo_6O_{16}) onde as letras m, n, q e w indicam as ligações entre Mo-O e as letras d e g as ligações entre Mo-Mo (à direita) [35].

Na estrutura do composto AMo_4O_6 ocorre a formação de canais infinitos de ligações metálicas Mo-Mo ao longo da direção cristalográfica c , como pode ser visualizado no lado esquerdo da figura 1 [19,35].

Durante a última década tem aumentado o número de pesquisadores interessados em estudar os compostos AMo_4O_6 ($A = \text{K}, \text{Sn}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}, \text{In}$) devido à transição metal-isolante e a sua anisotropia [19,31,52-55].

A resistência elétrica em função da temperatura tem sido reportada para o AMo_4O_6 . Na figura 2 é apresentado o comportamento elétrico do SnMo_4O_6 .

Figura 2. Medida de resistividade elétrica em função da temperatura para o SnMo₄O₆ [19].

O SnMo₄O₆ apresenta comportamento metálico com uma transição metal-isolante próxima de 50 K. Com base nos resultados de resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes compostos AMo₄O₆, observou-se que a temperatura de transição metal-isolante é fortemente dependente do átomo A [19, 55]. Para A = K, a transição metal-isolante ocorre em aproximadamente 100 K [19].

Medidas de resistividade realizadas na temperatura ambiente para o KMo₄O₆ mostram que a condutividade ao longo da direção *c* é maior que nas outras duas direções perpendiculares a este eixo [19], o que parece concordar com a anisotropia estrutural devido a formação dos canais de ligações metálicas do tipo Mo-Mo, como pode ser visualizado na figura 1.

1.1.2 - Composto MoO₂

Outro molibdato que tem despertado grande interesse por investigações sobre seu possível caráter anisotrópico é o MoO₂ [32,56-57].

O MoO₂ possui estrutura cristalina monoclinica, com grupo espacial P2₁/c (No. 14). Os parâmetros de rede são $a = 5,6109(1) \text{ \AA}$, $b = 4,8562(1) \text{ \AA}$, $c = 5,6285(1) \text{ \AA}$ e $\beta = 120,95^\circ$ [58]. A figura 3 apresenta a estrutura cristalina do MoO₂ exibindo ligações metálicas de Mo-Mo ao longo da direção cristalográfica *a*.

Figura 3. Estrutura cristalina do composto MoO_2 exibindo as ligações metálicas de Mo-Mo ao longo da direção cristalográfica a [32].

Baseado nos dados cristalográficos e da estrutura do MoO_2 , alguns autores tem estudado este composto como sendo um pseudo-rutilo [32,56-58]. A figura 4 mostra a variação da resistividade elétrica em função da temperatura para o MoO_2 . Essa figura foi adaptada utilizando-se os dados da curva em escala logarítmica apresentada no trabalho de Rogers *et al.* [57] para esse composto.

Figura 4. Curva de resistividade elétrica em função da temperatura para o MoO_2 [57].

O resultado apresentado na figura 4 mostra que o MoO_2 exibe um comportamento tipicamente metálico com caráter convencional [57].

Até o momento não foram encontrados trabalhos em que o comportamento elétrico anisotrópico desse composto tenha sido investigado.

1.1.3 - Compostos $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$)

Os bronzes isoestruturais $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$ com $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ou Tl apresentam comportamentos elétricos semelhantes [30]. Os $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$ têm estrutura monoclinica com grupo espacial C2/m . Sua estrutura contém unidades rígidas com agrupamentos de 10 octaedros distorcidos formados por octaedros de MoO_6 que compartilham seus cantos ao longo do eixo b da estrutura monoclinica como ilustrado na figura 5.

Figura 5. Estrutura cristalina dos $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$ [30]. Os octaedros são formados por oxigênio e molibdênio. O íon A ($\text{A} = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$) ocupa posições em canais entre os octaedros e é representado na figura por esferas.

Na figura 6(a) é apresentada curvas de resistividade elétrica em função da temperatura medidas no $\text{Tl}_{0,3}\text{MoO}_3$ ao longo da direção do eixo b , onde estão os canais de ligações Mo-O,

como visualizado na figura 5 [30]. A figura 6(b) apresenta as medidas de resistividade elétrica em uma direção perpendicular ao eixo *b*.

Figura 6. Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, *a*) na direção paralela ($\rho_{\parallel}$) e *b*) perpendicular ao eixo *b* ($\rho_{\perp}$) do composto $\text{Tl}_{0.3}\text{MoO}_3$. Uma transição do tipo metal-isolante ocorre em ambas as direções. O inserto na curva superior exibe o aumento da resistividade com o aumento da temperatura entre ~ 200-250 K [30].

Nota-se dessas medidas que o $\text{Tl}_{0.3}\text{MoO}_3$ exibe um comportamento metálico (veja inserto) com uma transição para isolante em ambas as direções. Destas curvas pode-se observar ainda que a resistividade ao longo do eixo *b* é muito menor que a medida na direção perpendicular a esse eixo, o que sugere alta anisotropia nesse material (a razão $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ é de aproximadamente 100). Esta anisotropia está relacionada com a estrutura contendo canais unidirecionais de ligações Mo-O [30].

Já para o $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ o comportamento metálico é observado para temperaturas acima de 180 K [30]. Na temperatura ambiente a condutividade medida ao longo da direção dos canais (eixo *b*) é $3 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, enquanto que nas direções perpendiculares a direção *b* a condutividade é $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $0,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o que fornece uma razão de resistividade $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ que varia entre 30 e 600 para o $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$.

As altas anisotropias do $A_{0,3}\text{MoO}_3$ propiciam um caráter quase-1D, o que está ligado a transição metal-isolante (CDW) observada nesses compostos. Isto será discutido mais adiante no item sobre modelos de condução em materiais unidimensionais.

Além do $A_{0,3}\text{MoO}_3$, existem muitos outros compostos com estequiometria similar mas que foram pouco estudados, tais como o $A_{0,08}\text{MoO}_3$ ($A = \text{La, Ce, Eu, Gd, Lu}$) [30]; o Na_xMoO_3 ($0,9 \leq x \leq 0,97$); o K_xMoO_3 ($0,89 \leq x \leq 0,93$); o $\text{K}_{0,5}\text{MoO}_3$ [21]; e o $\text{Rb}_{0,27}\text{MoO}_3$ [21,30] que são preparados sob alta pressão e são isoestruturais aos correspondentes bronzes de tungstênio [30].

1.1.4 - Composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$

O $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é um material quase-1D que tem recebido grande atenção durante as últimas duas décadas devido à essa propriedade [39,42-47]. A estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é 3D, diferentemente de filamentos 1D obtidos em níveis nanométricos, e a sua condutividade elétrica ao longo do eixo b é notavelmente maior que nos eixos a e c [39]. Desse modo o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ comporta-se como um arranjo tridimensional de fios condutores unidimensionais paralelos. A estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é monoclinica, com grupo espacial $P2_1/m$ (No. 11) e parâmetros de rede: $a = 12,762(2)\text{Å}$, $b = 5,523(1)\text{Å}$, $c = 9,499(1)\text{Å}$, $\beta = 90,61(1)^\circ$. Uma representação da sua estrutura é apresentada na figura 7.

Figura 7. Célula unitária do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ exibindo canais de Mo-O na direção cristalográfica b , que são responsáveis pelo comportamento quase-1D desse material [43].

Analisando essa estrutura cristalina é possível determinar que a sua célula unitária contém 6 sítios de molibdênio independentes. Dois dos átomos de molibdênio, Mo(3) e Mo(6), possuem 4 sítios vizinhos ocupados por oxigênio formando um tetraedro de MoO_4 , enquanto os outros quatro formam zig-zags e possuem 6 sítios vizinhos ocupados por oxigênio formando um octaedro de MoO_6 . Os canais em zig-zags estendem-se ao longo do eixo b formando um par de canais de ligações Mo-O espaçados entre si na célula unitária [43].

Na figura 8 são apresentadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura ao longo do eixo b (figura 8a), onde estão os canais infinitos de Mo-O, e ao longo de uma direção perpendicular ao eixo b (figura 8b) de um monocristal de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$.

Figura 8. Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (a) ao longo ($\rho_{\parallel}$) (b) e perpendicularmente ($\rho_{\perp}$) ao eixo b de um monocristal. Uma transição metal-isolante ocorre em aproximadamente 24 K. A 1,9 K o material torna-se supercondutor [48].

A razão de anisotropia da resistividade $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ a temperatura ambiente é de 260, mostrando a alta anisotropia desse composto. O material torna-se supercondutor em aproximadamente 1,9 K, abaixo de 24 K ele comporta-se como semiconductor e acima de 24 K possui um comportamento metálico.

Outros detalhes sobre o comportamento elétrico quase-1D do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ serão discutidos no item sobre mecanismos de condução em condutores 1D.

1.2 - ANOMALIA NA RESISTIVIDADE E MAGNETIZAÇÃO DO Na_xCoO_2

Conforme será apresentado no item de resultados e discussões, o $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ mostra anomalia nas medidas de resistência elétrica em função da temperatura que estão relacionadas a uma transição magnética. Após vasto levantamento bibliográfico, o único composto reportado na literatura que apresenta resultados similares é o composto Na_xCoO_2 com x entre 0,70 e 0,82 [59-61]. Sendo assim, nessa sessão será apresentada uma breve revisão sobre os resultados de anomalia nas medidas de resistividade e magnetização deste composto.

A figura 9 apresenta a dependência do calor específico (C_p), susceptibilidade magnética (M/H), e da resistividade elétrica em função da temperatura para o composto $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$.

Figura 9. (a) Calor específico (C_p), (b) susceptibilidade magnética (M/H), e (c) resistividade elétrica em função da temperatura para o $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$. O inserto na figura c exibe a curva de resistividade elétrica medida até a temperatura ambiente [59].

Um pico é observado na curva de calor específico $C_p(T)$ em 21,8 K, indicado na figura por T_m . O pico tem uma forma típica de uma transição de segunda ordem (transição λ) [62]. Abaixo de T_m , a susceptibilidade magnética aumenta rapidamente sob campo magnético aplicado de 1, 10 e 100 Oe, exibindo uma histerese não convencional entre os regimes de medidas resfriando-se a amostra sem campo magnético aplicado (ZFC) e com campo magnético aplicado (FC). É possível verificar ainda que a resistividade elétrica diminui abaixo de T_m apresentando um comportamento anômalo nessa faixa de temperatura [59]. Como observado, todas essas transições acontecem na mesma temperatura T_m .

Na figura 10 é apresentada a curva do inverso da susceptibilidade magnética ($\chi^{-1} = H/M$) em função da temperatura medida com um campo magnético aplicado de 10 Oe para o composto $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$.

Figura 10. Curva do inverso da susceptibilidade χ^{-1} em função da temperatura com um campo magnético aplicado de 10 Oe para o $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$. A linha sólida representa o melhor ajuste da lei de Curie Weiss acima de $T_m = 22$ K [59].

A curva obedece a lei de Curie-Weiss, $\chi = \frac{C}{(T-\Theta)}$, acima de T_m , onde C é a constante de Curie e Θ é a temperatura de Weiss. Os valores de C e Θ encontrados são, respectivamente, 0,234 emu.K/(mol.Oe) e -166,4 K. O valor negativo de Θ sugere que a interação magnética é do tipo antiferromagnética [59-61].

A figura 11 apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, $M(H)$, medidas nas temperaturas de 2, 5, 10, 20 e 50 K.

Figura 11. Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ medidas nas temperaturas de 2, 10, 20 e 50 K. O inserto mostra uma ampliação da curva medida a 2 K na região de baixo campo.

Na curva de $M(H)$ a 2 K, um aumento não linear da magnetização e uma pequena histerese podem ser observados na região de baixo campo (veja também o inserto da figura 11). Uma não linearidade da magnetização em função do campo magnético é também observada nas medidas realizadas nas temperaturas de 5 e 10 K. Já para a temperatura de 50 K ($T > T_m$), a magnetização torna-se proporcional ao campo magnético aplicado, indicando um comportamento paramagnético ($M \propto H$) [59-64].

Resultados de magnetização para monocristais de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ mostram queda nas medidas de $M(T)$ indicando comportamento antiferromagnético abaixo de T_M neste composto [63]. Medidas de difratometria de nêutrons, resistividade, magnetização e calor específico associado as amostras de Na_xCoO_2 parecem confirmar a existência de um material com ordenamento magnético com comportamento metálico em função da temperatura para $x \sim 0,75$ [59-64].

2 - MODELOS SOBRE A CONDUTIVIDADE EM CONDUTORES UNIDIMENSIONAIS

Embora exista uma vasta discussão teórica e experimental que aborda resultados acerca da condutividade elétrica em condutores unidimensionais, citaremos aqui dois dos mais importantes modelos: a transição de Peierls para o estado “Charge Density Wave” (CDW) e a teoria do Líquido de Luttinger (LL). Seguem abaixo algumas considerações acerca destes modelos.

2.1 - TRANSIÇÃO DE PEIERLS E “CHARGE DENSITY WAVE” (CDW)

Uma rede unidimensional constituída de átomos dispostos ordenadamente produz um perfil de densidade de portadores de carga livres homogeneamente distribuídos ao longo da rede (veja lado esquerdo da Fig. 12a) [65]. No intervalo do vetor de onda k entre $-\pi/a$ a π/a , com a sendo o parâmetro da rede unidimensional, a energia dos elétrons é contínua e todos os estados eletrônicos são permitidos. Para uma distribuição eletrônica em que o nível de Fermi k_F encontra-se abaixo de π/a , então o material possui elétrons livres com um comportamento de metal unidimensional (Figura 12a à direita).

Caso um material unidimensional apresente, por algum motivo estrutural, efeitos de modulação ou incomensurabilidade de sua rede cristalina, a densidade eletrônica homogênea da situação anterior é radicalmente alterada (veja lado esquerdo da Fig. 12b). Se a densidade eletrônica adquire uma periodicidade devido à distorção com uma distância de modulação λ_C , tal que $\lambda_C = \pi/k_F$, então haverá o aparecimento de um “gap” de energia exatamente no nível de Fermi. Isto fará com que o material unidimensional deixe de ser metálico e torne-se isolante (estado CDW). Essa transição é denominada transição Peierls, em homenagem a Rudolph Ernst Peierls que propôs este modelo.

Figura 12. *a)* Rede unidimensional constituída de átomos dispostos ordenadamente. A densidade eletrônica homogênea. Em *b)* a situação é radicalmente alterada devido a efeitos de modulação ou incomensurabilidade da rede cristalina [65].

Como esse efeito envolve mudança na estrutura eletrônica, na rede cristalina e nas energias envolvidas com os estados abaixo e acima da transição, muitas propriedades físicas são capazes de permitir sua detecção. O exemplo mais importante parece ser o do $K_{0.3}MoO_3$, cuja transição para o estado CDW foi observada por muitas técnicas experimentais, destacando-se medidas de expansão térmica por dilatométrica e por difratometria em função da temperatura, estudo de picos de incomensurabilidade por difratometria, medidas de condutividade elétrica e óptica, e medidas de calor específico [65-70]. Na figura 13 são apresentados resultados de calor específico e expansão térmica relacionados com distorções estruturais no $K_{0.3}MoO_3$.

Figura 13 – Medidas de calor específico e expansão térmica em função da temperatura para o $K_{0,3}MoO_3$. Uma transição de fase estrutural pode ser observada em 180 K [72].

Em ambos os resultados fica evidente a existência de uma transição de fase estrutural a 180 K no $K_{0,3}MoO_3$. Estes resultados associados à transição metal-isolante observadas nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura [30,66,71], e ao caráter unidimensional da estrutura cristalina [30,65] mostram excelente concordância com o modelo da transição de Peierls. Medidas mais recentes de fotoemissão [72], condutividade óptica [66] e cálculo de estrutura de banda do $K_{0,3}MoO_3$ [73] demonstraram, de forma inequívoca, que esse composto é um metal quase 1D em altas temperaturas ($T > 180$ K) passando ao estado isolante CDW abaixo de aproximadamente 180 K.

2.2 - MODELO DO LÍQUIDO DE LUTTINGER (LL)

O comportamento elétrico em materiais metálicos convencionais é bem descrito pela teoria do Líquido de Fermi [74]. Luttinger, no entanto, demonstrou que em sistemas unidimensionais a teoria do líquido de Fermi não é válida [74]. A física de baixas energias de um sistema de elétrons interagentes unidimensional é descrito por outro modelo conhecido como teoria do Líquido de Luttinger [74-76].

O modelo denominado de Líquido de Luttinger (LL) prevê que elétrons, partículas carregadas e descritas por uma distribuição do tipo Fermi-Dirac (spin semi-inteiro), sofrem um efeito denominado separação spin-carga. Os entes resultantes dessa separação seguem estatísticas de partículas bosônicas (spin nulo ou inteiro) com movimentos independentes [74]. Na figura 14 é mostrada uma sequência ilustrativa onde é possível visualizar o intrigante efeito de separação spin-carga.

Figura 14. Efeito de separação spin-carga.

Na figura 14(a) um fóton com energia suficiente para arrancar um elétron incide sobre uma cadeia 1D antiferromagnética. A figura 14(b) mostra a rede 1D com um buraco deixado pelo elétron arrancado. Na figura 14(c) o elétron da esquerda com spin para baixo caminha

para o buraco formando um par de elétrons com spin para baixo (indicado por um colchete deitado). Como consequência, o buraco caminha para a esquerda. Outro elétron da esquerda caminha para o buraco na figura 14(d). Na figura 14(e) o elétron a direita do par formado na figura 14(c) troca de posição com outro elétron da direita formando um novo par de elétrons com spin para baixo. De uma forma geral, uma carga $-2e$ com spin inteiro caminha para a direita, enquanto uma carga $+e$ sem spin caminha para a esquerda. Como os tempos de movimentos são distintos, este processo forma o mecanismo denominado separação spin-carga previsto na teoria do LL [74-76].

Outra previsão importante do modelo de LL é que ele considera que as funções de correlação são descritas por leis de potência com um expoente anômalo α , que está relacionado ao grau de interação coulombiana [74]. No nível de Fermi a densidade eletrônica perde sua descontinuidade, passando a ser descrita por uma função contínua do tipo $n(k) = (k - k_F)^\alpha$ [76], onde α é denominado expoente anômalo. Isto tem levado vários pesquisadores teóricos a demonstrar que o modelo do LL impõe que muitos parâmetros físicos mensuráveis, como a condutividade térmica e elétrica, também sejam descritas por leis de potência [77-79].

Em função dessas previsões, muitos pesquisadores têm procurado por exemplos reais de materiais que apresentem comportamentos descritos pelo modelo do LL. Alguns candidatos são os condutores quase-1D orgânicos, como o $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$ [49,80], nanotubos de carbono [40] e compostos inorgânicos, como NbSe_3 e TaS_3 [41,81-82] e $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [42-48], além dos compostos isolantes de cadeias 1D com ordenamentos antiferromagnéticos, como o Sr_2CuO_3 e SrCuO_2 [82]. Um problema na busca por exemplos para o modelo do LL é a existência de transições para o estado CDW isolante que acontecem comumente nos sistemas quase-1D, dificultando o estudo do comportamento metálico em baixas temperaturas.

Existem vários resultados na literatura sobre ajustes experimentais da resistividade elétrica em função da temperatura e outras propriedades físicas [42,77-79]. Um deles é apresentado para o composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, como pode ser observado na figura 15. A curva da resistência elétrica em função da temperatura pode ser ajustada com uma lei de potência com dois termos, onde $R(T) = AT^\alpha + BT^{-\beta}$, sendo A e B constantes [42].

Figura 15. Curva de resistência elétrica em função da temperatura do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ com o ajuste matemático (linhas sólidas) segundo a lei de potência [42].

Foram feitos 18 ajustes utilizando a lei de potencia com dois termos para diferentes amostras. Os valores médios encontrados para os coeficientes foram $\alpha = 0,43 \pm 0,04$ e $\beta = 1,6 \pm 0,3$.

O ajuste matemático é um forte indicativo de comportamento unidimensional como prediz a teoria do líquido de Luttinger [74-76]. Devido a esse ajuste, a anisotropia estrutural [46,48], a anisotropia na resistividade [42], medidas de foto-emissão [45] e cálculos de estrutura de bandas [43,47], atualmente o composto $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é considerado o melhor exemplo para o modelo do LL[44].

Devido às características peculiares dos molibdatos no que tange a existência de diversos estados de oxidação do Mo e a diversidade de comportamentos elétricos, o estudo da possível correlação entre estado metálico, anisotropia e supercondutividade, e a descoberta de novos condutores unidimensionais, especialmente aqueles que não apresentam estado CDW em baixas temperaturas, são de grande importância. Neste trabalho são apresentados resultados para o composto de estequiometria $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$, uma nova fase do sistema K-Mo-O que apresenta comportamento elétrico metálico anômalo em baixas temperaturas. Este comportamento anômalo é discutido com base nos resultados do condutor antiferromagnético $\text{Na}_{0.75}\text{MoO}_2$, bem como no modelo do líquido de Luttinger.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras policristalinas de composição nominal $K_xMoO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) foram preparadas pelo método convencional de reação do estado sólido. Como reagentes foram utilizados os seguintes pós de alta pureza: Mo, MoO_3 , K_2MoO_4 e Na_2MoO_4 . O K_2MoO_4 e o Na_2MoO_4 foram obtidos a partir de reações estequiométricas usando-se Na_2CO_3 , K_2CO_3 e MoO_3 da seguinte forma: os reagentes foram pesados em proporções adequadas e misturados em um almofariz, utilizando-se pistilo. Depois de homogeneizado, o pó foi levado ao forno para o tratamento térmico ao ar. A temperatura foi elevada de 100°C para 400°C, permanecendo em 400°C por um período de 24 h. Em seguida a temperatura foi elevada para 700°C, permanecendo por mais 24 h. Foi então reduzida para 60°C. Tanto a taxa de aquecimento quanto a de resfriamento foi de 100°C/h.

Devido às propriedades delíquescuentes do Na_2MoO_4 e do K_2MoO_4 , eles foram aquecidos até 300°C e mantidos nessa temperatura por um período mínimo de 12 h para remover possíveis umidades antes de serem utilizados.

Os difratogramas de raios x dos reagentes Mo, MoO_3 , K_2MoO_4 e Na_2MoO_4 utilizados na preparação das amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$ e dopadas com Na são apresentados na figura 16.

Figura 16. Difratograma dos reagentes utilizados na preparação do $K_xMoO_{2-\delta}$.

Uma vez obtidos os precursores na forma monofásica, esses reagentes foram misturados em proporções adequadas para a obtenção das amostras na composição de interesse. A mistura dos pós dos reagentes foram prensadas com em matrizes de aço inox aplicando-se pressões entre 300 e 400 MPa. As pastilhas obtidas foram encapsuladas a vácuo ou com uma pequena pressão de argônio em tubos de quartzo. Foram posteriormente sinterizadas elevando-se a temperatura do forno de 100°C para 400°C, que foi mantida por um período de 24 h. A temperatura foi elevada em seguida para 700°C, onde permaneceu por mais 72 h. A taxa de aquecimento utilizada foi de 100°C/h. Após as 72 h a 700°C as amostras foram resfriadas na mesma taxa utilizada para o aquecimento.

As mostras dopadas com sódio foram também obtidas pelo método descrito acima com o intuito de tentar estudar o efeito da substituição sobre as propriedades elétricas do $K_xMoO_{2-\delta}$.

Todos os tratamentos térmicos foram realizados em fornos do tipo tubulares construídos com tubos de alumina e resistências elétricas obtidas com fio Kanthal A1. Os perfis de temperatura dos fornos e seus valores foram medidos através de termopares de cromel-alumel ou platina-platina/ródio.

3.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios x através do método de pó (geometria θ - 2θ). Após cada tratamento térmico um pequeno pedaço da amostra foi retirado e moído. O pó foi depositado sobre uma placa de vidro contendo graxa de silicone (amorfa) que por sua vez foi montada no difratômetro de raios x com tubo de radiação $CuK\alpha$ e filtro de níquel em um equipamento SHIMAZU modelo XRD 6000. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Todos os resultados foram comparados com padrões encontrados na literatura para os compostos estudados [83,84]. O programa computacional “PowderCell” 2.4 [85] foi utilizado para a realização de simulações das estruturas cristalinas e dos difratogramas dos diversos compostos envolvidos neste trabalho.

3.3 – ANÁLISE QUÍMICA

Análises químicas foram realizadas em algumas amostras pelo método de espectroscopia de absorção atômica de chama (flame atomic absorption spectroscopy) com a colaboração de pesquisadores do Departamento de Engenharia Química dessa Escola.

3.4 – MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

As pastilhas obtidas segundo o método descrito anteriormente foram cortadas com discos diamantados na forma de barras retangulares, como pode ser observado na figura 17.

Figura 17. Ilustração do processo de corte das amostras para obtenção de barras utilizadas nas medidas de resistência elétrica.

Fios de cobre foram conectados às amostras utilizando-se tinta prata (Degusa). Os contatos de corrente foram efetuados com uma área maior de tinta prata comparado aos contatos de tensão. Este procedimento foi usado com o intuito de aumentar a área de transferência de corrente e minimizar os efeitos de aquecimento devido ao efeito Joule.

Para a realização das medidas de transporte foi utilizado um sistema constituído de criostato, suporte de amostra e instrumentação para controle e coleta de dados que se encontra no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP.

Uma fonte de corrente (KEITHLEY 2410) foi utilizada para aplicar corrente na amostra. Um nanovoltímetro (KEITHLEY 181) foi utilizado para medir a diferença de potencial na amostra em função da temperatura. Para a determinação da temperatura da amostra foi utilizado um sensor de temperatura (Cernox) sendo que uma fonte de corrente

analógica (de 0,01 a 10 mA) foi utilizada para aplicar corrente no sensor de temperatura e um voltímetro (KEITHLEY 196) foi utilizado para determinar a diferença de potencial no sensor. A diferença de potencial no sensor varia de acordo com a temperatura e uma tabela de calibração foi utilizada para determinar a temperatura. Através dessa relação o programa “LabView” converte o valor da tensão em temperatura do sensor que está em equilíbrio térmico com a amostra.

Algumas das medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram realizadas com um PPMS (*Physical Properties Measurement System*) da *Quantum Design* instalado na Universidade Estadual de Montana em Bozeman nos EUA. Este sistema possui opcional para He-3, que permite realizar medidas no intervalo de temperatura entre 0,3 e 300K.

3.5 - MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

As medidas de magnetização em função da temperatura foram efetuadas em um magnetômetro SQUID da *Quantum Design* - modelo MPMS-5 instalado no Instituto de Física da UNICAMP. Este sistema permite aplicar campos magnéticos de até 5,5 T e realiza medidas entre temperaturas de 1,8 a 400 K. Algumas medidas também foram feitas medidas no Departamento de Física e Astronomia da Universidade da Califórnia em Irvine, utilizando um magnetômetro VSM-SQUID 7 T. Em geral, pequenas amostras em forma de barras foram colocadas em suportes de bronze ou plástico, que foram introduzidas na região homogênea com campo magnético. As amostras analisadas foram estudadas principalmente através de curvas de magnetização em função da temperatura a baixo campo aplicado (até 200 Oe) através de medidas ZFC (medida da magnetização após resfriamento a campo magnético nulo) e FC (medida da magnetização com resfriamento no campo magnético de interesse). Algumas amostras também foram estudadas por medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas fixas.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$: UMA NOVA FASE DO SISTEMA K-Mo-O

Resultados de difratometria de raios x de várias amostras são apresentados na figura 18.

Figura 18. Difratoograma de raios x para diferentes amostras obtidas neste trabalho.

Após algum trabalho de comparação com padrões dos reagentes e outros molibdatos, notou-se que os difratogramas da figura 18 possuem diversas semelhanças com aquele do composto MoO_2 [16,56-58]. Dentre as amostras apresentadas na figura 18 somente a amostra $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (B) possui picos nítidos de impurezas, mas em pequena quantidade, como indicado no difratograma.

Para uma confirmação da similaridade entre os difratogramas do MoO_2 com as amostras de $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$, foram preparadas amostras de composição inicial sem potássio ($x = 0$). A figura 19 compara o difratograma da amostra $\text{K}_x\text{MoO}_{1,5}$ (A) com o do MoO_2 obtidos por procedimentos similares.

Figura 19. Comparação entre difratograma de raios x do $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A) e do MoO_2 .

Os difratogramas apresentam-se muito similares, com exceção de pequenos deslocamentos de picos. Esses resultados induzem a concluir preliminarmente que os átomos de potássio estão sendo perdidos no processo de síntese das várias amostras. De fato, evaporações de componentes durante o processo de preparação de algumas amostras foram observadas por inspeção visual dos tubos de quartzo. Perda de massa de aproximadamente 1,2% foi observada na preparação da amostra de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A).

Entretanto, com o objetivo de verificar o que acontece com a composição de potássio durante processo de preparação, as amostras de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A) e MoO_2 foram submetidas a análise química. Os resultados encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 – Dados de análise química do composto de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A) e MoO_2 .

Composição nominal	Resultado da análise química (% atômica)		Composição média da amostra
	K	Mo	
MoO_2	0	74,86	$MoO_{2,01}$
$K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A)	4,18	75,79	$K_{0,13}MoO_{1,59}$

A partir dos dados mostrados na tabela 1, pode-se concluir que a amostra de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A) apresenta conteúdo de potássio inferior ao esperado.

O que explica a perda da massa por evaporação. Por outro lado, a amostra contém composição química diferente da amostra de composição MoO_2 tanto no conteúdo de oxigênio quanto na existência de potássio.

Uma vez que é sabido que pequenas alterações na composição em óxidos podem alterar drasticamente suas propriedades elétricas, passou-se à estudar o comportamento elétrico dessas amostras. A resistência elétrica dessas amostras foram medidas em função da temperatura. Os resultados para baixas temperaturas são apresentados na figura 20.

Figura 20. Resistência elétrica em função da temperatura medida para os compostos de composição nominal $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5} \text{ (A)}$ e MoO_2 .

Observa-se que o comportamento elétrico da amostra contendo potássio é diferente daquele apresentado pelo MoO_2 . Este último apresenta decréscimo aproximadamente linear da resistência elétrica com a redução da temperatura, enquanto que o $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5} \text{ (A)}$ mostra uma queda não convencional. Vale a pena ressaltar ainda que nenhum comportamento elétrico diferente daquele esperado para condutores convencionais jamais foi reportado para o MoO_2 (veja novamente figura 4) [57].

A figura 21 apresenta medidas de resistência elétrica em função da temperatura para $T < 60 \text{ K}$ para seis diferentes amostras obtidas nesse trabalho.

Figura 21. Curvas de resistência elétrica em função da temperatura para diferentes amostras de composição $K_xMoO_{2-\delta}$. Também são apresentados resultados para duas amostras dopadas com sódio.

Todas as amostras mostram comportamento elétrico semelhante e apresentam queda anômala com o decréscimo da temperatura. Estes resultados, aliados às medidas de difratometria de raios x apresentadas na figura 18, mostram excelente reprodutibilidade na preparação das amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$.

Como base nos resultados mostrados acima, pode-se admitir que o composto MoO_2 admite dopagens com potássio e/ou sódio. Para tentar comprovar isto, foram realizadas várias simulações da estrutura cristalina do MoO_2 usando o programa PowderCell [85].

A idéia mais simples é admitir que os átomos de potássio ocupam posições intersticiais da estrutura do MoO_2 . Isto não deve ocasionar mudanças significativas na sua estrutura cristalina, se somente poucos átomos de potássio são adicionados.

Para a realização destas simulações, foram utilizados os dados cristalográficos do MoO_2 [56-58] e as posições de Wyckoff indicadas na tabela 2. Em primeira aproximação, a dopagem com potássio foi suposta não causar distorções da rede cristalina mantendo os mesmos parâmetros de rede e o mesmo grupo espacial do MoO_2 .

Tabela 2 – Dados cristalográficos dos compostos $K_xMoO_{2-\delta}$ com o potássio ocupando diferentes posições de Wyckoff. A célula adotada para o $K_xMoO_{2-\delta}$ é monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14) e com parâmetros de rede $a = 5,58$, $b = 4,84$ e $c = 5,61$ e $\beta = 121^\circ$ do MoO_2 [56].

$K_xMoO_{2-\delta}$	Wyckoff	x	y	z
Mo	4e	0,232	0,000	0,017
O1	4e	0,110	0,210	0,240
O2	4e	0,390	0,700	0,300
K	2a	0,000	0,000	0,000
K	2b	0,500	0,000	0,000
K	2c	0,000	0,000	0,500
K	2d	0,500	0,000	0,500

A figura 22 apresenta os difratogramas obtidos com as simulações das estruturas cristalinas do MoO_2 e do $K_xMoO_{2-\delta}$, em que os átomos de potássio podem ocupar as posições intersticiais de Wyckoff 2a, 2b, 2c e 2d, como indicado na tabela 2.

Figura 22. Difratogramas simulados pelo método de mínimos quadrados no programa “Powder Cell” para os compostos $K_xMoO_{2-\delta}$ com o potássio ocupando diferentes posições de Wyckoff nos sítios intersticiais do MoO_2 . O difratograma do MoO_2 é mostrado para efeito de comparação.

Os picos dos difratogramas dos compostos MoO_2 e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ apresentam basicamente diferenças nas intensidades dos principais picos, especialmente aqueles nas proximidades de $2\theta = 26, 37$ e 54° .

Na figura 23 são apresentadas as estruturas cristalinas do MoO_2 e dos diferentes compostos $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ obtidas pela simulações com as várias posições intersticiais para os átomos de potássio.

Figura 23. *a)* Estrutura cristalina do MoO_2 (esquerda) e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ (direita) com o potássio ocupando a posição intersticial mais provável (2d) Em *b)* São mostradas as estrutura cristalina do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com o potássio ocupando posições intersticiais de Wyckoff 2a, 2b e 2c.

O MoO_2 apresenta estrutura parecida com a dos compostos do tipo rutilo (TiO_2), mas com uma rede cristalina levemente distorcida. Acrescentando-se células unitárias ao longo da direção cristalográfica a , são formados canais infinitos de ligações Mo-Mo [32,56-58].

Uma análise cuidadosa dos diferentes sítio de ocupação de potássio sugerem que para as posições intersticiais de Wyckoff 2a, 2b e 2c são menos prováveis que a posição 2d, uma vez que essa última possui o maior espaço intersticial entre os átomos de Mo. Duas conseqüências podem ser obtidas se for admitido que os átomos de potássio entram na posição 2d: *i*) os átomos de potássio não interferem diretamente nas cadeias metálicas de Mo-Mo e *ii*) os átomos de potássio devem interferir na densidade de portadores do MoO_2 , o que pode explicar as diferenças de comportamento elétrico observadas nas medidas de resistividade.

Outra observação importante é que as intensidades dos picos no difratograma simulado para a posição 2d é que mais se aproxima do experimental. A figura 25 mostra a comparação dos difratogramas simulado para a posição 2d e o experimental para o $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A).

Figura 24. Comparação do difratograma experimental para a amostra $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_2$ (A) com o difratograma simulado com átomos de potássio na posição 2d. Dentre os difratogramas simulados da figura 22, este é o que mais se aproxima do experimental.

Com o intuito de comprovar, de forma direta, que átomos de potássio dopam a estrutura cristalina do MoO_2 , foram comparados os picos mais intensos dos difratogramas de raios x das amostras de $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com composições nominais $x = 0; 0,05; 0,1$ e $0,2$. A figura 25 apresenta os difratogramas dos picos dessas amostras.

Figura 25. Comparação dos picos mais intensos dos difratogramas das amostras de composição nominal MoO_2 , $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_2$, $\text{K}_{0,1}\text{MoO}_2$ e $\text{K}_{0,2}\text{MoO}_2$ mostrando o deslocamento dos picos para baixo ângulo a medida que a quantidade de potássio aumenta nas amostras.

É possível se observar pequenos deslocamentos dos vários picos para baixos ângulos com o aumento do conteúdo de potássio. Isto demonstra que há acréscimo dos parâmetros de rede do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com o aumento de x , além de mostrar, de forma inequívoca, que o potássio dopa a rede do MoO_2 .

4.2 – TRANSIÇÃO DE FASE EM ALTA TEMPERATURA

A figura 26 apresenta a curva da resistência elétrica em função da temperatura entre 2 e 300 K para o $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A). Nos insertos estão mostrados as ampliações na região próxima da transição para a amostra $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (A) e $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$ (B).

Figura 26. Medidas de resistência elétrica em função da temperatura para a amostra de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A). No inserto superior é apresentado uma ampliação da região próxima a T_p para a amostra $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A). O inserto inferior mostra a ampliação nas proximidades de T_p para a amostra $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (B).

Um comportamento elétrico do tipo metálico é observado em grande faixa de temperatura. Esse comportamento geral se reproduz em todas as amostras estudadas.

Dependendo do conteúdo de potássio, as curvas de resistência elétrica apresentam uma transição de fase entre 220 e 250 K (veja as setas nas temperaturas T_p). Para verificar o tipo de transição, foram realizadas medidas de histereses nas curvas de resistência elétrica em função da temperatura para algumas amostras. O resultado para uma das amostras é mostrado na figura 27.

Figura 27. Histerese na medida de resistência elétrica em função da temperatura para uma amostra de composição $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (E).

O comportamento histerético de $R(T)$ sugere que a transição é de primeira ordem e deve estar relacionada a alguma transição estrutural no $K_xMoO_{2-\delta}$.

4.3 – ORDENAMENTO MAGNÉTICO E ANOMALIA ELÉTRICA NO $K_xMoO_{2-\delta}$

A figura 28 apresenta medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A) para um campo magnético aplicado de 100 Oe nos regimes FC e ZFC. No inserto é apresentado o resultado para a amostra de composição nominal $K_{0,3}MoO_2$ entre 2 e 300 K.

Figura 28. Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A).

Abaixo de aproximadamente 70 K (T_M) a susceptibilidade magnética exibe diferentes comportamentos para as curvas medidas nos regimes ZFC e FC. Acima de T_M , a dependência de $M(T)$ lembra o comportamento paramagnético. O comportamento magnético acima e abaixo de T_M indica que o composto $K_xMoO_{2-\delta}$ possui um ordenamento magnético abaixo dessa temperatura.

Uma comparação das curvas de magnetização e resistência elétrica em função da temperatura são apresentadas na figura 29 para a amostra $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A).

Figura 29. Curvas de susceptibilidade magnética (M/H) e resistência elétrica em função da temperatura para o $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A).

É possível observar que a medida que a susceptibilidade magnética do $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A) passa pela transição em T_M a resistência elétrica desvia-se do comportamento metálico convencional indicado pela reta.

Diante disso, pode-se afirmar que o comportamento anômalo observado na curva de resistência elétrica parece estar relacionado ao ordenamento magnético. Esse resultado lembra o comportamento anômalo nas medidas de magnetização e resistividade elétrica no Na_xCoO_2 apresentado na introdução (veja figura 9). A origem do comportamento elétrico anômalo neste composto continua sobre investigação, entretanto o ordenamento magnético é reconhecido atualmente como antiferromagnético [59,62-64].

Diante disso, os dados de magnetização obtidos neste trabalho foram analisados de forma similar aqueles do Na_xCoO_2 (veja novamente item 1.2).

A figura 30 apresenta a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A).

Figura 30. Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A). Por extrapolação é possível encontrar a temperatura de Weiss ($\Theta = -268$ K). O valor negativo da temperatura de Weiss indica um ordenamento antiferromagnético.

Usando a lei de Curie-Weiss, $\chi = C/(T - \Theta)$, onde C é a constante de Curie e Θ é a temperatura de Weiss, é possível ajustar a curva do inverso da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) a uma reta para valores de temperatura acima de T_M . A reta mostrada na figura 30 representa o melhor ajuste linear. Fazendo a extrapolação da reta até o eixo da temperatura, encontra-se um valor $\Theta = -268$ K. Alguns autores têm argumentado que valores negativos da temperatura de Weiss sugerem um ordenamento magnético do tipo antiferromagnético abaixo da temperatura de transição magnética [59-64].

Outra evidência de ordenamento antiferromagnético aparece das curvas de magnetização em função do campo aplicado mostradas na figura 31 para as temperaturas de 1,8; 70 e 150 K.

Figura 31. Curva de magnetização em função do campo aplicado para a amostra de composição nominal $K_{0.25}MoO_{1.5}$ (A) nas temperaturas de 1,8; 70 e 150 K.

Na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado medida na temperatura de 1,8 K observa-se um aumento da magnetização de forma não linear indicando um ordenamento magnético. A histerese mostrada no inserto comprova a existência deste ordenamento. A 70 K ($T \sim T_M$), ainda há sinais de não linearidade. Já em 150 K, a magnetização é pequena e proporcional ao campo magnético aplicado ($M \sim H$), indicando um comportamento paramagnético nas temperaturas acima de T_M .

Similar comportamento foi também observado para o Na_xCoO_2 (veja figura 11), sugerindo a existência de ordenamento antiferromagnético no $K_xMoO_{2-\delta}$ abaixo de T_M .

Uma evidência direta do comportamento antiferromagnético neste composto aparece na curva de $M(T)$ do inserto da figura 28, onde a magnetização decresce com a diminuição da temperatura para a medida no modo ZFC.

4.4 - POSSÍVEL CARÁTER UNIDIMENSIONAL NO $K_xMoO_{2-\delta}$

Este item tem como intuito discutir o comportamento anômalo da resistência elétrica observada abaixo de T_M .

Na figura 32(a) e (b) são apresentadas curvas de resistência elétrica em função da temperatura para diversas amostras para $T < T_M$.

Figura 32. Curvas de resistência elétrica em função da temperatura com o ajuste matemático segundo a lei de potência para quatro amostras de composição nominal $K_{0.25}MoO_{1.5}$.

Figura 33. Curva de resistência elétrica em função da temperatura com o ajuste matemático segundo a lei de potência para duas amostras dopadas com sódio.

Pode-se observar que a resistência elétrica em função da temperatura possui comportamento anômalo em todas as medidas. Com intuito de tentar entender esta anomalia, recorreu-se a literatura referente ao modelo do líquido de Luttinger (LL) para condutores unidimensionais [74-76].

Ogata e Anderson [75] propuseram uma descrição teórica baseada no modelo de LL em que a resistividade elétrica de um condutor unidimensional deve ser descrita por uma equação do tipo $\rho(T) = \rho_0 + CT^\alpha$, onde ρ_0 é a resistência residual, C é uma constante não universal e α é o expoente anômalo previsto no modelo de LL [74-76].

Este modelo tem sido testado com sucesso em alguns condutores quase-unidimensionais [42,44-45,86]. O exemplo mais marcante parece ser o do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ que possui várias propriedades físicas descritas como leis de potência [75-76]. Um resultado importante está relacionado ao ajuste da resistência elétrica em função da temperatura com uma equação contendo dois termos de lei de potência: um com expoente anômalo positivo e outro negativo (veja novamente a figura 15) [42].

Exemplos de condutores quase-unidimensionais contendo somente um termo da lei de potencia com o expoente metálico ($\alpha > 0$) e sem transições para isolante em baixas temperaturas parecem não ter sido reportado na literatura. Diante disso, decidiu-se verificar se

a teoria de Ogata e Anderson [75] pode descrever os resultados do comportamento anômalo da resistência elétrica obtidos com as amostras deste trabalho.

As linhas cheias das curvas apresentadas na figura 32 são ajustes matemáticos utilizando uma lei de potência do tipo $R(T) = R_0 + CT^\alpha$. Os expoentes anômalos α indicados para cada curva de resistência elétrica em função da temperatura são os melhores valores encontrados pelos ajustes usando-se o método de mínimos quadrados. Também estão indicados os desvios padrões correspondentes. Os ajustes são de boa qualidade para todas as curvas apresentadas.

A tabela 3 apresenta os valores de α obtidos para nove diferentes amostras estudadas neste trabalho. O valor médio encontrado a partir desses valores é $\langle \alpha \rangle = 0,52 \pm 0,07$.

Tabela 3. Tabela contendo os valores dos expoentes calculados para os ajustes matemáticas das curvas $R(T)$ com as composições nominais de cada amostra e os respectivos desvios.

Composição nominal	Valor do expoente (α)
$K_{0,25}MoO_{1,5}$ (A)	$0,473 \pm 0,004$
$K_{0,25}MoO_{1,5}$ (B)	$0,493 \pm 0,005$
$K_{0,25}MoO_{1,5}$ (C)	$0,449 \pm 0,001$
$K_{0,25}MoO_{1,5}$ (D)	$0,429 \pm 0,001$
$K_{0,225}Na_{0,025}MoO_{1,5}$	$0,627 \pm 0,004$
$K_{0,2}Na_{0,05}MoO_{1,5}$	$0,603 \pm 0,003$
$K_{0,175}Na_{0,075}MoO_{1,5}$	$0,554 \pm 0,007$
$K_{0,15}Na_{0,10}MoO_{1,5}$	$0,548 \pm 0,001$
$K_{0,125}Na_{0,125}MoO_{1,5}$	$0,462 \pm 0,002$

Valores de α entre 0 e 1 indicam comportamento metálico unidimensional e têm sido reportados com certa frequência na literatura [42,44-45,78-79,86]. Exemplo marcante é do $Li_{0,9}Mo_6O_{17}$ que apresenta valores de α próximos de 0,5 para várias propriedades físicas [42,44,45,86].

Por fim, vale a pena ressaltar que todos os exemplos de condutores quase-unidimensionais conhecidos até o momento exibem transições para regime isolante por conta da transição de Peierls [19,20,22,27,29-31,32-36]. Isto faz do composto $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$, descoberto neste trabalho, um excelente candidato a exemplo para o metal do LL sem a presença de transições para o estado CDW.

5 – CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram a existência de uma nova fase de estequiometria $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ no sistema K-Mo-O. Esta fase possui estrutura cristalina similar ao MoO_2 , onde os átomos de potássio são adicionados como dopantes nos sítios intersticiais deste composto.

Foi observado comportamento metálico anômalo em baixas temperaturas ($T < 70$ K) que parece estar diretamente ligado a um ordenamento antiferromagnético. A anomalia nas curvas de resistência elétrica em função da temperatura é bem descrita pelo modelo de lei de potência com expoente anômalo próximo de 0,5. Isto pode indicar que o mecanismo de condução unidimensional possa ser o responsável pelo comportamento elétrico metálico anômalo. Caso isto seja confirmado, o $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ pode ser o primeiro exemplo de condutor quase-unidimensional descrito pelo modelo do líquido de Luttinger com um único expoente anômalo sem apresentar transição metal -isolante para o estado CDW em baixas temperaturas, típico de condutores unidimensionais.

6 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos neste, podem ser sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

A) Estudar a influencia da quantidade de oxigênio sobre as propriedades elétricas do MoO_2 ;

B) Estudar sistematicamente os efeitos de dopagem no MoO_2 com outros átomos de tamanhos similares ao potássio;

C) Estudar a transição de fase de primeira ordem em altas temperaturas por medidas de expansão térmica e difratometria de alta resolução;

D) Estudar o ordenamento magnético abaixo de T_M por difração de nêutrons, bem como utilizar esta técnica para determinar as posições dos átomos de potássio; e

E) Estudar a obtenção de monocristais de $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ para medir suas propriedades físicas direcionais, como por exemplo, a anisotropia na condutividade elétrica e avaliar diretamente seu caráter unidimensional.

REFERÊNCIAS

- [1] BRAUNER, A.; NUNES, C. A.; BORTOLOZO, A. D.; RODRIGUES, G.; MACHADO, A. J. S. Superconductivity in the new $\text{Nb}_5\text{Si}_{3-x}\text{B}_x$. **Solid State Communication**, v. 149, p. 467-470, 2009.
- [2] BEDNORZ, J. G.; MILLER, K. A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. **Zeitschrift für Physik B:Condensed Matter**, v. 64, p. 189-193, 1986.
- [3] CHU, C. W.; GAO, L.; CHEN, F.; HUANG, Z. J.; MENG, R. L.; XUE Y. Y. Superconductivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at high pressures. **Letters to Nature**, v. 365, p. 323-325, 1993.
- [4] CHENG, P.; SHEN, B.; MU, G.; ZHU, X.; HAN, F.; ZENG, B.; WEN, HAI-HU. High- T_c superconductivity induced by doping rare-earth elements into CaFeAsF . **Europhysics Letters**, v. 85, p. 1-4, 2009.
- [5] MIZUGUCHI, Y.; TOMIOKA, F.; TSUDA, S.; YAMAGUCHI, T.; TAKANO, Y. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 1-3, 2008.
- [6] CHEN, X. H.; WU, T.; WU, G.; LIU, R. H.; CHEN, H.; FANG, D. F. Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. **Letters to Nature**, v. 453, p. 761-762, 2008.
- [7] BERTHIER, C.; MOLINIÉ, P; JÉROME, D. Evidence for a connection between charge density waves and the pressure enhancement of superconductivity in 2H-NbSe_2 . **Solid State Communications**, v. 18, p. 1393-1395, 1976.
- [8] PALISTRANT, M. E.; PÉDURE, I. V. Coexistence of Spin-Density-Wave and Superconductivity in Quasi-one-Dimensional Systems. **Matematicheskaya Fizika**, v. 62, p. 117-126, 1985.
- [9] CHEN, G. F.; LI, Z.; WU, D.; LI, G.; HU, W. Z.; DONG, J.; ZHENG, P.; LUO, J. L.; WANG, N. L. Superconductivity at 41 K and Its Competition with Spin-Density-Wave Instability in Layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, **Physical Review Letters**, v. 100, p. 1-4, 2008.
- [10] BASOVICH, O. M.; KHAIKINA, E. G.; SOLODOVNIKOV, S. F.; TSYRENOVA, G. D. Phase formation in the systems $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Er}$) and properties of triple molybdates $\text{LiKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 1580-1588, 2005.

- [11] BOULLAY, PH.; HERVIEU, M.; RAVEAU, B. A New Manganite with an Original Composite Tunnel Structure: $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 132, p. 239-248, 1997.
- [12] KOOLS, F. X. N. M.; KOSTER, A. S.; RIECK, G. D. The Structures of Potassium, Rubidium and Caesium Molybdate and Tungstate. **Acta Crystallographica**. v. B26, p. 1974-1977, 1970.
- [13] KAMATA, K.; NAKAMURA, T.; SATA, T. Valence Stability of of Molybdenum in Alkaline Earth Molybdates. **Materials Research Bulletin**, v. 10, p. 373-378, 1975.
- [14] ANTONIO, M. R.; BRAZDIL, J. F.; GLAESER, L. C.; MEHICIC, M.; TELLER, R. G. Structural Environments and Oxidation States of Metal Cations in Bismuth Cerium Molybdate Solid Solutions by X-ray Absorption Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 2338-2345, 1988.
- [15] BHOSLE, V.; TIWARI, A.; NARAYAN, J. Epitaxial growth and properties of MoO_x ($2 < x < 2,75$) films. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 1-6, 2005.
- [16] BEN-DOR, L.; SHIMONY, Y. Crystal Structure, Magnetic Susceptibility and Electrical Conductivity of Pure and NiO-doped MoO_2 and WO_2 . **Materials Research Bulletin**, v. 9, p. 837-844, 1974.
- [17] SATO, M.; ONODA, M.; MATSUDA, Y. Structural transitions in $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 9$ and 10). **Journal of Physics C: Solid State Physics**. v. 20, p. 4763-4771, 1987.
- [18] PRAKASH, R.; PHASE, D. M.; CHOUDHARY, R. J.; KUMAR, R. Structural, electrical, and magnetic properties of $\text{Mo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0 - 0,05$) thin films grown by pulsed laser ablation. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 1-6, 2008.
- [19] RAMANUJACHARY, K. V.; GREENBLATT, M.; JONES, E. B.; McCARROLL, W. H. Synthesis and Characterization of a New Modification of the Quasi-Low-Dimensional Compound KM_4O_6 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 102, p. 69-78, 1993.
- [20] McCARROLL, W. H.; BORGIA, M.; RAMANUJACHARY, K. V.; GREENBLATT, M.; GOUGEON, P.; GREEDAN, J. E. Synthesis and Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Mo}_5\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$): A New Class of Oxides with Metallic Properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 138, p.7-17, 1998.
- [21] SLEIGHT, A. W.; BITHER, T. A.; BIERSTEDT, P. E. Superconducting Oxides of Rhenium and Molybdenum with Tungsten Bronze Type Structures. **Solid State Communications**, v. 7, p. 299-300, 1969.
- [22] SHI, F.; MENG, J.; REN, Y. Semiconductor to Metal Transition in $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ Compounds. **Materials Research Bulletin**, v. 30, p. 1285-1291, 1995.

- [23] KOO, H.-J.; WHANGBO, M.-H.; McCARROLL, W. H.; GREENBLATT, M.; GAUTIER, R.; HALET, J.-F.; GOUGEON, P. On the Origin of the Anomalous Electrical Resistivity of LnMo_5O_8 (Ln = Trivalent rare earth). **Solid State Communications**, v. 108, p. 539-544, 1998.
- [24] XUE, L.; CHEN, D.; LIN, Z.; LV, P.; HUANG, F.; LIANG, J. Subsolidus phase relation in the system $\text{ZnO-Li}_2\text{O-MoO}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 430, p. 67-70, 2007.
- [25] BRIZITSKII, V. M.; GREBENKINA, V. G.; DYSHEL, D. E.; PANOV, L. I.; BRIZITSKAYA, K. A.; SMOLIN, M. D. Electrical Properties of Cobalt Molybdate-base Composites. **Poroshkovaya Metallurgiya**, v. 318, p. 62-65, 1989.
- [26] RAPOS, M.; CALDERWOOD, J. H.; Dielectric properties of MoO_3 under the simultaneous action of AC and DC voltages. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 7, p. 1838-1842, 1974.
- [27] HAYASHI, S.; AOKI, R. Metallic Conductivity in Perovskite-Type Compounds AMoO_3 (A=Ba, Sr, Ca) down to 2.5 K. **Materials Research Bulletin**, v. 14, p. 409-413, 1979.
- [28] XIONG, R.; TIAN, M.; LIU, H.; TANG, W.; JING, M.; SUN, J.; KOU, Q.; TIAN, D.; SHI, J. Crystal growth and electrical properties of thallium molybdenum purple bronze $\text{TlMo}_6\text{O}_{17}$ by molten salt electrolysis. **Materials Science and Engineering B**, v. 87, p. 191-196, 2001.
- [29] GUYOT, H.; BALASKA, H.; PERRIER, P.; MARCUS, J. Band structure of the quasi two-dimensional purple molybdenum bronze. **Surface Science**, v. 600, p. 3860-3864, 2006.
- [30] GREENBLATT, M.; Molybdenum Oxide Bronzes with Quasi-Low-Dimensional Properties. **Chemical Reviews**, v. 88, p. 31-53, 1988.
- [31] JUNG, D.; CHOI, K.; KIM, S. Factors Affecting the Magnitude of the Metal-Insulator Transition Temperature in AMo_4O_6 (A = K, Sn). **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 25, p. 959-964, 2004.
- [32] EYERT, V.; HORNY, R.; HÖCK, K-H; HORN, S. Embedded Peierls instability and the electronic structure of MoO_2 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, p. 4923-4946, 2000.
- [33] SATO, M.; NAKAO, K.; HOSHINO, S. Anomalies in resistivity and magnetic susceptibility in low-dimensional conductors, Mo_8O_{23} and $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 17, p. L817-L821, 1984.
- [34] CANADELL, E.; WHANGBO, M.-H. Band Electronic Structure Study of the Structural Modulation in the Magnéli Phase Mo_8O_{23} . **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 2256-2260, 1990.

- [35] KANG, D.-B. Theoretical Study of Bonding and Electrical Conductivity in the Ternary Molybdenum Oxide KM_2O_6 . **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 16, p. 929-933, 1995.
- [36] COLLINS, B. T.; GREENBLATT, M.; MCCARROLL, W. H.; HULL, G. W. Quasi-One-Dimensionality in the New Bronze-like Compound $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 73, p. 507-513, 1988.
- [37] KUNTSCHER, C. A.; SCHUPPLER, S.; HAAS, P.; GORSHUNOV, B.; DRESSEL, M.; GRIONI, M.; LICHTENBERG, F.; HERRNBERGER, A.; MAYR, F.; MANNHART, J. Extremely Small Energy Gap in the Quasi-One-Dimensional Conducting Chain Compound $\text{SrNbO}_{3.41}$. **Physical Review Letters**, v. 89, p. 1-4, 2002.
- [38] OHTANI, T.; YOKOTA, Y.; SAWADA, H. Charge Density Waves in Quasi-One-Dimensional Compound $\text{In}_x\text{Nb}_3\text{Te}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$): Electron Diffraction Observations. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 38, p. L142-L144, 1999.
- [39] DA LUZ, M. S.; DOS SANTOS, C. A. M.; MORENO, J.; WHITE, B. D.; NEUMEIER, J. J. Anisotropic electrical resistivity of quasi-one-dimensional $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ determined by the Montgomery method. **Physical Review B**, v. 76, p. 1-3, 2007.
- [40] TARKIAINEN, R.; AHLISKOG, M.; PENTTILÄ, J.; ROSCHIER, L.; HAKONEN, P.; PAALANEN, M.; SONIN, E. Multiwalled carbon nanotube: Luttinger versus Fermi liquid. **Physical Review B**, v. 64, p. 1-4, 2001.
- [41] ARTEMENKO, S. N.; REMIZOV, S. V. Low-temperature conductivity of quasi-one-dimensional conductors: Luttinger liquid stabilized by impurities. **Physical Review B**, v. 72, p. 1-12, 2005.
- [42] DOS SANTOS, C. A. M.; DA LUZ, M. S.; YU, Y.-K.; NEUMEIER, J. J.; MORENO, J.; WHITE, B. D. Electrical transport in single-crystalline $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$: A two-band Luttinger liquid exhibiting Bose metal behavior. **Physical Review B**, v. 77, p. 1-4, 2008.
- [43] POPOVIĆ, Z. S.; SATPATHY, S. Density-functional study of the Luttinger liquid behavior of the lithium molybdenum purple bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. **Physical Review B**, v. 74, p. 1-6, 2006.
- [44] HAGER, J.; MATZDORF, R.; HE, J.; JIN, R.; MANDRUS, D.; CAZALILLA, M. A.; PLUMMER, E. W. Non-Fermi-Liquid Behavior in Quasi-One-Dimensional $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. **Physical Review Letters**, v. 95, p. 1-4, 2005.
- [45] WANG, F.; MO, S.-K.; ALLEN, J. W.; KIM, H.-D. HE, J.; JIN, R.; MANDRUS, D.; SEKIYAMA, A.; TSUNEKAWA, M.; SUGA, S. Case for bulk nature of spectroscopic

Luttinger liquid signatures observed in angle-resolved photoemission of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. **Physical Review B**, v. 74, p. 1-4, 2006.

[46] ONODA, M.; TORIUMI, K.; MATSUDA, Y.; SATO, M. Crystal Structure of Lithium Molybdenum Purple Bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 66, p. 163-170, 1987.

[47] XUE, J.; DUDA, L.-C.; SMITH, K. E; HULBERT, S. L.; McCARROLL, W.; GREENBLATT, M. Electronic Structure near the Fermi Surface in the Quasi-One-Dimensional Conductor $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. **Physical Review Letters**, v. 83, p. 1235-1238, 1999.

[48] GREENBLATT, M.; McCARROLL, W. H.; NEIFIELD, R.; CROFT, M.; WASZCZAK, J. V. Quasi two-dimensional electronic properties of the lithium molybdenum bronze, $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. **Solid State Communications**, v. 51, p. 671-674, 1984.

[49] BOURBONNAIS, C.; JÉROME, D. The normal-phase of quasi-one-dimensional organic superconductors, in "Advances in Synthetic Metals". **Zeitschrift für Physik B:Condensed Matter**, v. 1, p. 206-301, 1999.

[50] TORARDI, C. C.; McCARLEY, E. R. Sodium Tetramolybdenum Hexoxide (NaMo_4O_6). A Metallic Infinite-Chain Polymer Derived by Condensation of Octahedral Clusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, p. 3963-3964, 1979.

[51] McCARLEY, R. E. Some structure-bonding correlations in reduced ternary molybdenum oxides with infinite chains of edge-shared octahedral cluster units. **Polyhedron**, v. 5, p. 51-61, 1986.

[52] RAMANUJACHARY, K. V.; GREENBLATT, M.; MARSH, R. E. On the tetragonal forms of KM_4O_6 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, p. 217-218, 1995.

[53] RANGE, K.-J.; RAU, F.; HEYNS, A. M.; STEINER, C. KM_4O_6 revisited evidence for Mo_6 cluster-centering interstitial atoms in the high pressure phase KM_4O_6 -II. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 238, p. 41-45, 1996.

[54] GITZENDANNER, R. L.; DISALVO, F. J. The synthesis of LiMo_4O_6 , $\text{Zn}_{0.5}\text{Li}_x\text{Mo}_4\text{O}_6$ and $\text{Li}_x\text{Mo}_4\text{O}_6$ ($x \approx 0.1$) from InMo_4O_6 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 218, p. 9-12, 1995.

[55] JUNG, D.; LEE, B.-H.; KIM, S.-J.; KANG, W. Synthesis, characterization, and electronic structure of a new molybdenum bronze SnMo_4O_6 . **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 1625-1629, 2001.

[56] BRANDT, B. G.; SKAPSKI, A. C. A refinement of the Crystal Structure of Molybdenum dioxide. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 21, p. 661-672, 1967.

- [57] ROGERS, D. B.; SHANNON, R. D.; SLEIGHT, A. W.; GILLSON, J. L. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. **Inorganic chemistry**, v. 8, p. 841-849, 1969.
- [58] VICKERY, R. C.; HIPPI, J. C. Molybdenum dioxide single crystals. **Journal of applied physics**, v. 37, p. 1, 1966.
- [59] MOTOHASHI, T.; UEDA, R.; NAUJALIS, E.; TOJO, T.; TERASAKI, I.; ATAKE, T.; KARPPINEN, M.; YAMAUCHI, H. Unconventional magnetic transition and transport behavior in $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. **Physical Review B**, v. 67, p. 1-5, 2003.
- [60] SALES, C. B.; JIN, R.; AFFHOLTER, K. A.; KHALIFAH, P.; VEITH, G. M.; MANDRUS, D. Magnetic, thermodynamic, and transport characterization of $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ single crystals. **Physical Review B**, v. 70, p. 1-9, 2004.
- [61] SUGIYAMA, J.; ITAHARA, H. Static magnetic order in $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ detected by muon spin rotation and relaxation. **Physical Review B**, v. 67, p. 1-5, 2003.
- [62] BAYRAKCI, S. P.; BERNHARD, C.; CHEN, D. P.; KEIMER, B.; KREMER, R. K.; LEMMENS, P.; LIN, C. T.; NIEDERMAYER, C.; STREMPFER, J. Bulk antiferromagnetism in $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ single crystals. **Physical Review B**, v. 69, p. 1-4, 2004.
- [63] DOS SANTOS, C. A. M.; NEUMEIER, J. J.; YU, Y.-K.; BOLLINGER, R. K.; JIN, R.; MANDRUS, D.; SALES, B. C. Thermodynamic nature of the antiferromagnetic transition in Na_xCoO_2 . **Physical Review B**, v. 74, p. 1-4, 2006.
- [64] HUANG, Q.; FOO, M. L.; PASCAL, R. A.; JR., LYNN, J. W.; TOBY, B. H.; HE, T.; ZANDBERGEN, H. W.; CAVA, R. J. Coupling between electronic and structural degrees of freedom in the triangular lattice conductor Na_xCoO_2 . **Physical Review B**, v. 70, p. 1-7, 2004.
- [65] THORNE, R. E. Charge-density-wave conductors. **Physics Today**, p. 42-47, 1996.
- [66] PERLOFF, D. S.; VLASSE, M.; WOLD, A. Anisotropic electrical behavior of the blue potassium molybdenum bronze, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, p. 1071-1076, 1969.
- [67] HAUSER, M. R.; PLAPP, B. B.; MOZURKEWICH, G. Thermal expansion associated with the charge-density wave in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. **Physical Review B**, v. 43, p. 8105-8112, 1991.
- [68] BRILL, J. W.; CHUNG, M.; KUO, Y.-K.; ZHAN, X.; FIGUEROA, E. Thermodynamics of the charge-density-wave transition in blue bronze. **Physical Review Letters**, v. 74, p. 1182-1185, 1995.
- [69] TIAN, M.; CHEN, L. Temperature dependence of the structural parameters of the host lattice in blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. **Physical Review B**, v. 62, p. 1504-1507, 2000.

- [70] FLEMING, R. M.; SCHNEEMEYER, L. F. MONCTON, D. E. Commensurate-incommensurate transition in the charge-density-wave state of $\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$. **Physical Review B**, v. 31, p. 899-903, 1985.
- [71] FOGLE, W.; PERLSTEIN, J. H. Semiconductor-to-metal transition in the Blue Potassium Molybdenum Bronze $\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$; Example of a possible excitonic insulator. **Physical Review B**, v. 6, p. 1402-1412, 1972.
- [72] ANDO, H.; YOKOYA, T.; ISHIZAKA, K.; TSUDA, S.; KISS, T.; SHIN, S.; EGUCHI, T.; NOHARA, M.; TAKAGI, H. Angle-resolved photoemission study of $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$: direct observation of temperature-dependent Fermi surface across the Peierls transition. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 4935-4940, 2005.
- [73] MOZOS, J. L.; ORDEJÓN, P.; CANADELL, E. First-principles study of the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. **Physical Review B**, v. 65, p. 1-4, 2002.
- [74] VOIT, J. One-dimensional Fermi Liquids. **Reports on Progress in Physics**, v. 57, p. 977-1116, 1994.
- [75] OGATA, M.; ANDERSON, P. W. Transport properties in the Tomonaga-Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 70, p. 3087-3090, 1993.
- [76] KANE, C. L.; FISHER, M. Transport in a one-channel Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 1220-1223, 1992.
- [77] POKROVSKII, V. Ya.; GOLOVNYA, A. V.; ZAITSEV-ZOTOV, S. V. Peierls transition as spatially inhomogeneous gap suppression. **Physical Review B**, v. 70, p. 1-4, 2004.
- [78] TSUKAMOTO, Y.; KAWAKAMI, N. Critical properties of One-Dimensional electron Systems with $1/r^\alpha$ -type long-range interactions. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 69, p. 149-154, 2000.
- [79] LEKSHMI, I.; GAYEN, A.; HEGDE, M. S. The effect of strain on nonlinear temperature dependence of resistivity in SrMoO_3 and $\text{SrMoO}_{3-x}\text{N}_x$ films. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p.93-104, 2005.
- [80] ARTEMENKO, S. N.; REMIZOV, S. V. High-frequency oscillations in low-dimensional conductors and semiconductor superlattices induced by current in stack direction. **Physical Review B**, v. 72, p. 1-8, 2005.
- [81] ZAITSEV-ZOTOV, S. V. Transport properties of TaS_3 and NbSe_3 crystals of nanometer-scale transverse dimensions. **Microelectronic Engineering**, v. 69, p. 549-554, 2003.

- [82] MOTOYAMA, N.; EISAKI, H.; UCHIDA, S. Magnetic Susceptibility of Ideal Spin $\frac{1}{2}$ Heisenberg Antiferromagnetic Chain Systems, Sr_2CuO_3 and SrCuO_2 . **Physical Review Letters**, v. 76, p. 3212-3215, 1996.
- [83] INAGAKI, M.; NISHIKAWA, Y.; SAKAI, M. Synthesis and Phase Transitions of K_2MoO_4 . **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, p. 323-325, 1992.
- [84] GAVRICHEV, K. S.; SMIRNOVA, N. N.; RYUMIN, M. A.; TYURIN, A. V. GUREVICH, V. M.; KOMISSAROVA, L.; N. Heat capacity and thermodynamic functions of Na_2MoO_4 in the temperature range 0-300 K. **Thermochimica Acta**, v. 463, p. 41-43, 2007.
- [85] KRAUS, W.; NOLZE, G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, p. 301-303, 1996.
- [86] WANG, F.; ALVAREZ, J. V.; MO, S.-K.; ALLEN, J. W., GWEON, G.-H; HE, J.; MANDRUS, D.; HÖCHST, H. New Luttinger-Liquid Physics from Photoemission on $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. **Physical Review Letters**, v. 96, p. 1-4, 2006.