UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LEANDRO MARCOS SALGADO ALVES

Estrutura cristalina e propriedades físicas do condutor anômalo $K_xMoO_{2-\delta}$

Lorena - SP
2014

LEANDRO MARCOS SALGADO ALVES

Estrutura cristalina e propriedades físicas do condutor anômalo $K_xMoO_{2-\delta}$

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Concentração: Supercondutividade Aplicada.

Orientador: Carlos Alberto Moreira dos Santos.
Co-Orientador: Antônio Jefferson da Silva Machado.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP
Junho, 2014

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.

Catálogo na Publicação

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Alves, Leandro Marcos Salgado

Estrutura cristalina e propriedades físicas do condutor anômalo $K_xMoO_{2-\delta}$ / Leandro Marcos Salgado Alves.—ed. Reimpr., corr.-- 2014.

115 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Supercondutividade Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2014.

Orientador: Carlos Alberto Moreira dos Santos; Co-orientador: Antonio Jefferson da Silva Macahdo

1. Oxido de molibdênio 2. Condutores anômalos 3. Supercondutividade e magnetismo 4. Transição de fase I. Título.

CDU 538.945

Aos meus pais, Carlos e Maria, com infinita gratidão pelo amor incondicional capaz de acalmar as tempestades da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela minha vida e a de todas as pessoas que participaram da elaboração e execução desse trabalho.

À minha família pelo esforço em me oferecer o melhor, pelo companheirismo e principalmente pela paciência e compreensão nas horas difíceis.

Ao professor Carlos Alberto Moreira dos Santos, por mais de 5 anos de amizade e orientação, tanto no campo profissional quanto pessoal. Pelo esforço dedicado para me tornar uma pessoa e um profissional melhor.

Ao professor Antônio Jefferson da Silva Machado pela co-orientação e pelo auxílio incondicional a esse trabalho e em minha formação.

Aos professores Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo, Dr. Mário Sérgio da Luz e Dr. Gilberto Carvalho Coelho que contribuíram nas discussões e no desenvolvimento científico do trabalho.

Em memória ao funcionário Sr. Geraldo do Prado pela amizade e colaboração no processo de preparação das amostras analisadas nesse trabalho.

Aos colaboradores Dr. Juscelino B. Leão, Dr. José Albino Oliveira de Aguiar e Prof. Dr. John J. Neumeier pelo auxílio na realização das medidas e na discussão dos resultados.

Ao aluno de doutorado Bruno Sanches de Lima, à aluna de mestrado Margareth Andrade e aos alunos de iniciação científica Felipe Souza Oliveira, Sueh Saboia Benaion e Carolina Marinho Romanelli pela valiosa participação e colaboração nesse trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e pela bolsa de doutorado (Proc. 2010/06637-2).

*“A mente que se abre para uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein.

RESUMO

ALVES, L. M. S. **Estrutura cristalina e propriedades físicas do condutor anômalo $K_xMoO_{2-\delta}$** . 2014. 115 p. Tese (Doutor em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

Este trabalho apresenta o estudo das propriedades físicas de amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$ e MoO_y . São reportados resultados de difratometria de raios X e de nêutrons, cálculo de densidade de estados pela teoria do funcional da densidade, medidas de espectroscopia de fotoemissão, resistividade elétrica, magnetização, calor específico e expansão térmica. Resultados de difratometria de raios X e de nêutrons, com ajustes baseados em simulações realizadas com o programa GSAS, permitiram selecionar as amostras monofásicas e de boa qualidade. As medidas de espectroscopia de fotoemissão mostram que a existência de alta fração Mo^{3+}/Mo^{4+} em diversas amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$ e MoO_y é a responsável pela anomalia da resistividade elétrica descrita pela lei de potência prevista no modelo do líquido de Luttinger (LL). A observação da anomalia nas curvas de resistividade elétrica em amostras de MoO_2 deficientes em oxigênio suporta que tal comportamento está relacionado à presença de íons Mo^{3+} e não com a presença de K. Resultados de magnetização e resistividade elétrica confirmaram a existência de supercondutividade no sistema K-Mo-O. Foi observada que a temperatura crítica (T_C) é função da composição inicial de K, sendo que foi encontrada a mais alta T_C reportada para este sistema ($T_C \sim 9,5$ K). Medidas de magnetização mostraram ainda a coexistência de supercondutividade e magnetismo no composto $K_xMoO_{2-\delta}$. Foi ainda observada uma transição do tipo metal de Bose para isolante em uma amostra de $K_xMoO_{2-\delta}$ que reforça a evidência da formação de pares de Cooper nesse sistema. Por fim, medidas de calor específico, expansão térmica e resistividade elétrica evidenciaram a existência de uma transição de fase de primeira ordem em altas temperaturas (entre 250 e 270 K) tanto em amostras policristalinas de $K_xMoO_{2-\delta}$ e MoO_y quanto em monocristais de MoO_2 . A transição observada no MoO_2 nunca foi reportada para este material. Esta transição é discutida com base na movimentação dos átomos de Mo existentes nas ligações unidimensionais de Mo-Mo e nas distorções dos octaedros de MoO_6 presentes na sua estrutura cristalina.

Palavras-chave: Óxido de Molibdênio. Condutores anômalos. Supercondutividade e Magnetismo. Transição de fase.

ABSTRACT

ALVES, L. M. S. **Crystalline structure and physical properties of anomalous conductor $K_xMoO_{2-\delta}$** . 2014. 115 p. Thesis (Doctor of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

This work presents the study of physical properties in polycrystalline samples of $K_xMoO_{2-\delta}$, and MoO_y . We present results of X-ray and Neutrons diffraction patterns, density of states calculations by density functional theory, photoemission spectroscopy, electrical resistivity, magnetization, specific heat, and thermal expansion measurements. X-ray and neutrons diffraction results as well as calculations of the structure and diffractograms carried out by simulations using GSAS shown which the samples are high quality. Photoemission spectroscopy measurements shown the existence of Mo^{3+}/Mo^{4+} in high fraction for $K_xMoO_{2-\delta}$ and MoO_y which are responsible to electrical anomalous behavior described by powder law predicted in the Luttinger Liquid theory. The observation of anomalous is related to Mo^{3+} ions in the samples. Magnetization and electrical resistivity confirm the existence of superconductivity in K-Mo-O system. It was observed that the critical temperature (T_C) is a function of the starting composition of K and the higher T_C found out and reported for this system ($T_C \sim 9.5$ K). Magnetization measurements also have shown the coexistence of superconductivity and magnetism in $K_xMoO_{2-\delta}$. It was observed a Bose metal-insulator transition in $K_{0.05}MoO_{2-\delta}$ which further evidence of the formation of Cooper pairs in the system. Finally, specific heat measurements, thermal expansion and electrical resistivity evidenced the existence of first order phase transition in high temperatures (between 250 and 270 K) in $K_xMoO_{2-\delta}$ and MoO_y polycrystalline as well as MoO_2 single crystal. This transition is discussed looking for Mo atoms moving in the one-dimensional links Mo-Mo and of the distortions of MoO_6 octahedra in the crystalline structure.

Key-words: Molybdenum oxide. Anomalous conductors. Superconductivity and Magnetism. Phase Transition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	A estrutura do Rutilo (MeO_2)	22
Figura 1.2 -	Representação da estrutura cristalina do MoO_2	23
Figura 1.3 -	Estrutura cristalina monoclinica do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	24
Figura 1.4 -	Difratogramas de raios X calculados do TiO_2 , MoO_2 e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$..	25
Figura 1.5 -	Curva de resistividade elétrica em função da temperatura do MoO_2	26
Figura 1.6 -	Comportamento elétrico em função da temperatura típico de amostras de $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	27
Figura 1.7 -	Resistência elétrica em função da temperatura no resfriamento e no aquecimento do $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_{1,5}$	27
Figura 1.8 -	Curvas de resistência elétrica e magnetização ($H = 200$ Oe) em função da temperatura para a amostra $\text{K}_{0,14}\text{MoO}_{1,58}$	28
Figura 1.9 -	Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{1,58}$. No inserto medida de resistência elétrica em função da temperatura próxima da temperatura de transição	29
Figura 2.1 -	Fluxograma das interações num procedimento auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham	32
Figura 2.2 -	Mudanças nas propriedades termodinâmicas nas transições de fase de (a) primeira e (b) segunda ordem.....	34
Figura 2.3 -	Dependência da resistência elétrica com a temperatura do VO_2 no resfriamento e no aquecimento próximo a temperatura de transição	35
Figura 2.4 -	Calor específico em função da temperatura do VO_2	36
Figura 2.5 -	À esquerda encontra-se um esquema de um metal unidimensional acima da temperatura de transição de Peierls ($T > T_P$) de cadeia atômica periódica de parâmetro de rede a . À direita a distorção da rede cristalina ocorrendo abaixo da temperatura de transição de Peierls ($T < T_P$) criando uma superestrutura de parâmetro de rede $2a$	37
Figura 2.6 -	Dependência da resistividade elétrica com a temperatura ao longo dos eixos a , b e c do monocristal de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	38

Figura 2.7 -	(a) C_P/T versus T nas vizinhanças da temperatura de transição T_{P2} e (b) C_P versus T nas vizinhanças da temperatura de transição T_{P1} .	38
Figura 2.8 -	Estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	39
Figura 2.9 -	Ajuste da resistência elétrica em função da temperatura para o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ usando o modelo do LL	40
Figura 2.10 -	Resistência elétrica em função da temperatura abaixo de 70 K para a amostra de composição $\text{K}_{0,14}\text{MoO}_{1,58}$. A linha cheia em vermelho representa o melhor ajuste segundo a lei de potência com um expoente anômalo positivo	41
Figura 2.11 -	Estado fundamental do gás de elétrons em uma dimensão e excitação partícula-buraco em torno da superfície de Fermi	42
Figura 2.12 -	Excitação elétron-buraco (à esquerda) e possível comparação com o movimento harmônico simples (à direita)	43
Figura 2.13 -	Resistência em função da temperatura. Para T tendendo a zero a resistência vai a zero se $\alpha > 0$ (favorecido por interações atrativas) e diverge se $\alpha < 0$ (favorecido por interações repulsivas)	43
Figura 2.14 -	(a) Magnetoresistencia para uma amostra de $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ que apresenta estado metálico. O inserto evidencia o estado metálico em campo magnético nulo. (b) Isotermas mostrando o ponto de cruzamento em H_C . O inserto mostra o colapso dos dados próximo a H_C segundo a teoria de escala de Das and Doniach	45
Figura 2.15 -	(a) Resistência elétrica em função da temperatura e (b) susceptibilidade magnética em função da temperatura do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	47
Figura 2.16 -	Ciclos isotérmicos de magnetização em função do campo magnético aplicado medidos no $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ a $T = 5, 50$ e 200 K. No inserto é mostrado uma ampliação na região de baixo campo magnético.....	48
Figura 3.1 -	Pastilhas encapsuladas a vácuo em tubo de quartzo	49
Figura 3.2 -	Pó de MoO_2 e tetracloreto de telúrio encapsulados em tubos de quartzo	50
Figura 3.3 -	Monocristais de MoO_2 obtidos por transporte por vapor	50

Figura 3.4 -	Monocristal no suporte de amostra preparado para medidas de difratometria de raios X pelo método Laue	52
Figura 3.5 -	Esquema da câmara de Laue utilizada na orientação dos monocristais	53
Figura 3.6 -	Difratômetro de nêutrons de alta resolução BT1 para análise de pó	54
Figura 3.7 -	Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de fotoemissão de raios X	55
Figura 3.8 -	Linha de raios X mole (SXS) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS)	56
Figura 3.9 -	<i>Puck</i> de amostras do opcional de resistividade preparado para medidas de resistência elétrica em função da temperatura em PPMS – QD	57
Figura 3.10 -	<i>Puck</i> para medida de calor específico	59
Figura 3.11 -	Sistema para aquisição de dados de expansão térmica em função da temperatura	60
Figura 3.12 -	Célula de quartzo utilizada para as medidas de expansão térmica.	61
Figura 3.13 -	Esquema da célula de quartzo utilizada nas medidas de expansão térmica de alta resolução	61
Figura 4.1 -	Difratogramas de raios X de amostras de MoO_y	62
Figura 4.2 -	Dados experimentais de difratometria de raios X, refinamento Rietveld (linha vermelha) e a diferença entre ambos (linha azul) para amostras de MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,05$. No lado direito uma ampliação do pico próximo de $2\theta = 26^\circ$ é mostrada para melhor avaliação do ajuste no refinamento	63
Figura 4.3 -	Variação dos parâmetros de rede em função da composição y no MoO_y . A linha pontilhada é utilizada como guia	65
Figura 4.4 -	Dados experimentais de difratometria de nêutrons do MoO_2 (pontos), refinamento Rietveld (linhas vermelhas) e diferença entre ambos (linhas azuis) em diferentes temperaturas. No lado direito uma ampliação do pico próximo de $2\theta = 26^\circ$ é mostrada para melhor avaliação do ajuste no refinamento	66

Figura 4.5 -	Varição dos parâmetros de rede do MoO_2 com a temperatura	67
Figura 4.6 -	Dados experimentais de difratometria de raios X (pontos), refinamento Rietveld (linhas vermelhas) e a diferença entre ambos (linhas azuis) para amostras de $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com $x \leq 0,20$. À direita ampliações da mesma região angular exibindo a qualidade do ajuste assim como os picos relacionados às impurezas da fase $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_2$	68
Figura 4.7 -	Varição dos parâmetros de rede do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com a quantidade de K	69
Figura 4.8 -	Dados experimentais de difratometria de nêutrons do $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (pontos), refinamento Rietveld (linhas vermelhas) e diferença entre ambos (linhas azuis) em diferentes temperaturas. No lado direito uma ampliação do pico próximo de $2\theta = 53^\circ$ é mostrada para melhor avaliação do ajuste no refinamento	70
Figura 4.9 -	Varição dos parâmetros de rede do $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ com a temperatura	71
Figura 4.10 -	Distância entre as ligações Mo-O dos octaedros de MoO_6 em função da temperatura para o (a) $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_2$ e (b) o MoO_2	72
Figura 4.11 -	Grau de distorção S (%) dos octaedros de MoO_6	73
Figura 4.12 -	Fotografia de um monocristal de MoO_2 de estrutura monoclinica (pseudo-tetragonal). As letras A e B indicam duas faces diferentes do monocristal	74
Figura 4.13 -	Resultados de difratometria de raios X para um monocristal de MoO_2 com orientação (0 k l)	74
Figura 4.14 -	Fotografia Laue e o padrão encontrado por simulação do monocristal de MoO_2 com os feixes de raios X incidindo paralelamente as direções [100], [010] e [001] respectivamente.	75
Figura 4.15 -	R/R_{250K} em função da temperatura para (a) duas amostras de composição inicial $\text{MoO}_{2,05}$ (amostras A e B) e um monocristal medido na direção [100]. Em (b) são mostradas curvas para amostras de MoO_y com y entre 1,85 e 2,00	75
Figura 4.16 -	Espectro de energia de fotoemissão para amostras de MoO_y com	

	1,85 $\leq y \leq$ 2,05	77
Figura 4.17 -	Espectro de fotoemissão próximo aos picos de Mo 3p _{1/2} e Mo 3p _{3/2} de (a) duas amostras de MoO _{2,05} (Amostras A e B) e (b) com y entre 1,85 e 2,00	77
Figura 4.18 -	Resistência elétrica em função da temperatura exibindo uma transição de fase próximo a temperatura ambiente para amostras de MoO _y com y igual a (a) 2,00 e (b) 1,90	79
Figura 4.19 -	Resistividade elétrica do monocristal de MoO ₂ em função da temperatura medida na direção das ligações metálicas Mo-Mo [100] no resfriamento e aquecimento	80
Figura 4.20 -	Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura exibindo transição de fase próximo a temperatura ambiente para amostras de K _x MoO _{2-δ} sendo x = 0,05 (amostra C) e x = 0,15	81
Figura 4.21 -	Medidas de calor específico em função da temperatura para amostras policristalinas de (a) K _{0,3} MoO _{2-δ} , (b) K _{0,05} MoO _{2-δ} (Amostra C), (c) para o monocristal de MoO ₂ e (d) MoO _{1,90} . Nos insertos são mostradas ampliações próxima da temperatura de transição	82
Figura 4.22 -	Expansão térmica linear de altíssima resolução normalizada para o comprimento em 300 K medida de 4,2 a 350 K nas direções dos eixos principais do monocristal de MoO ₂	84
Figura 4.23 -	Expansão térmica linear de altíssima resolução normalizada para o comprimento em 300 K medida de 4,2 a 350 K da amostra policristalina de K _{0,05} MoO ₂ (Amostra C). No inserto superior é mostrado uma ampliação próxima a temperatura de transição de alta temperatura juntamente com o coeficiente de expansão térmica (α). No inserto inferior está mostrado uma ampliação entre 40 e 80 K para ΔL/L _{300K}	85
Figura 4.24 -	Densidade de estados total e parcial do (a) MoO ₂ , (b) K _{0,25} MoO ₂ e (c) K _{0,5} MoO ₂	87
Figura 4.25 -	Curvas de C _p /T versus T ² que permitem a estimativa da temperatura de Debye e da constante de Sommerfeld para as amostras (a) K _{0,3} MoO _{2-δ} , (b) K _{0,05} MoO _{2-δ} (Amostra C), (c) MoO ₂	

	(monocristal) e (d) $\text{MoO}_{1,90}$	89
Figura 4.26 -	Densidade de estados total e parcial positiva (<i>up</i>) e negativa (<i>down</i>) do $\text{K}_{0,50}\text{MoO}_2$	91
Figura 4.27 -	Curva de resistência elétrica abaixo de 84 K para a amostra de $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (Amostra C). A linha verde representa o ajuste segundo a lei de potência com expoente anômalo α	92
Figura 4.28 -	(a) Espectro de fotoemissão das amostras de $\text{MoO}_{2,05}$ (Amostra A) e $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (Amostra D). (b) Ampliação próxima aos picos de $\text{Mo } 3p_{1/2}$, $\text{Mo } 3p_{3/2}$ e $\text{K } 2s$	93
Figura 4.29 -	Resistência elétrica em função da temperatura para as amostras de composição nominal (a) $\text{MoO}_{1,85}$ e (b) $\text{MoO}_{1,90}$ com comportamento elétrico anômalo obedecendo uma lei de potência em relação a temperatura	94
Figura 4.30 -	Resistência em função da temperatura para uma amostra de $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (Amostra C) em campo magnético nulo e aplicado de 7T. O inserto ilustra a supressão do comportamento anômalo abaixo de 70K	95
Figura 4.31 -	Resistência em função da temperatura reduzida $R(T)/R(5K)$ para uma amostra de $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (Amostra C) em diversos valores de campo magnético. O inserto evidencia a T_{min} onde ocorre a transição do estado metálico para isolante	96
Figura 4.32 -	(a) Isotemas evidenciando $H_C = 5,59$ T. (b) Magnetoresistencia reduzida $\log(\Delta R/\Delta R_0)$ medida em diferentes temperaturas.....	97
Figura 4.33 -	Análise de escala de Das e Doniach sobre os dados da Figura 4.32. Observe o colapso dos dados com $H_C = 5,59$ T e expoentes críticos $\nu = \frac{4}{3}$ e $z = 1$	98
Figura 4.34 -	Curvas de magnetização nos regimes ZFC e FC em função da temperatura para o $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (Amostra E) medidas em (a) 200 e (b) 10 Oe. No inserto a ampliação da curva FC exhibe maior detalhe do ordenamento magnético	99
Figura 4.35 -	(a) Curvas de histerese da magnetização em função do campo	

magnético aplicado até 1, 2 e 10 kOe para o $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ (Amostra E) medidas a 2 K. No inserto é mostrado a curva de $M(H)$ a 20 K.

(b) Curvas de histerese a 4, 5, 6, 8 e 9 K com $0 < H < 1$ kOe 100

Figura 4.36 - (a) Curva de magnetização nos regimes ZFC e FC como função da temperatura para o $K_{0,3}MoO_{2-\delta}$ medida com campo aplicado de 100 Oe. O inserto a esquerda mostra a transição supercondutora e o da direita mostra o ordenamento magnético. Na figura (b) é mostrada a resistividade elétrica em função da temperatura com o início da transição supercondutora. No inserto inferior é mostrado em detalhe a transição supercondutora com $T_C = 3,9$ K. O inserto superior mostra a dependência da T_C com o campo magnético aplicado 102

Figura 4.37 - Medidas de magnetização em função da temperatura para amostras com diferentes composições de potássio. A T_C de cada amostra é indicada por setas verticais. No inserto é possível observar o comportamento da temperatura crítica magnética em função de x 103

LISTA DE TABELAS

4.1 - Dados cristalográficos do MoO ₂ monoclinico padrão. O grupo espacial é P2 ₁ /c (14) com parâmetros de rede $a = 5,6109 \text{ \AA}$, $b = 4,8562 \text{ \AA}$, $c = 5,6285 \text{ \AA}$ e $\beta = 120,95^\circ$	63
4.2 - Parâmetros de rede e fatores de concordância R_{wp} obtidos do refinamento Rietveld para amostras de MoO _y com $1,85 \leq y \leq 2,05$	64
4.3 - Parâmetros de rede e fatores de concordância R_{wp} obtidos no refinamento Rietveld do MoO ₂ em diferentes temperaturas	66
4.4 - Parâmetros de rede (em $\text{\AA}$) e fatores de concordância R_{wp} obtidos do refinamento Rietveld para amostras de K _x MoO _{2-δ} com x entre 0,05 e 0,30 ...	68
4.5 - Parâmetros de rede e fatores de concordância R_{wp} obtidos do refinamento Rietveld para amostra de K _{0,05} MoO _{2-δ} em diferentes temperaturas	70
4.6 - Energia total na convergência para diferentes posições de Wyckoff	86
4.7 - Parâmetros de rede utilizados no cálculo de estrutura de bandas do composto K _x MoO ₂	87
4.8 - Resultado dos ajustes segundo a expressão de Debye-Summerfeld em baixas temperaturas	90

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	História do $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e motivação deste trabalho	21
1.2	Da estrutura cristalina do rutilo (tetragonal) à do $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ (monoclínica)	22
1.3	Revisão das propriedades físicas do MoO_2 e do $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$	26
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	30
2.1	Cálculo de estrutura de bandas	30
2.2	Termodinâmica das transições de fase	33
2.3	Instabilidade de Peierls e <i>Charge Density Wave</i> (CDW)	36
2.4	Modelo de Luttinger para condutores unidimensionais	39
2.5	Transição metal de Bose-isolante	44
2.6	Supercondutividade e magnetismo	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	Preparação de amostras	49
3.2	Difratometria de raios X pelo método convencional de geometria θ-2θ e pelo método Laue	51
3.3	Difratometria de nêutrons	53
3.4	Espectroscopia de fotoemissão de raios X	55
3.5	Resistência elétrica	57
3.6	Magnetização	58

3.7	Calor específico	59
3.8	Expansão térmica	60
4	RESULTADOS	62
4.1	Difratometria de raios X e de nêutrons do MoO_y e do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	62
4.2	Influência do oxigênio nas propriedades de transporte do MoO_2	75
4.3	Transição de fase de primeira ordem no $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	78
4.4	Cálculos das densidades de estados no sistema K_xMoO_2	86
4.5	Comportamento elétrico não convencional no $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	91
4.6	Transição metal de Bose-isolante no $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$	95
4.7	Supercondutividade e magnetismo no $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$	99
5	CONCLUSÕES	105
	REFERÊNCIAS	106
	APÊNDICE I – PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	112
	APÊNDICE II – PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS E VISITAS	113
	APÊNDICE III – PUBLICAÇÕES	115

1 INTRODUÇÃO

1.1 História do $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e motivação deste trabalho

Assim como muitas descobertas de grande impacto científico e tecnológico nasceram de experimentos que nem sempre tinham em foco o fenômeno de maior relevância, o composto $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ foi descoberto acidentalmente e, com o tempo, mostrou-se suficientemente interessante para ser sistematicamente estudado.

O $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ surgiu da tentativa de preparar amostras policristalinas de composição KM_4O_6 pelo método de reação de difusão no estado sólido. Para isso foram misturados em proporções estequiométricas os reagentes K_2MoO_4 , MoO_3 e Mo. Três diferentes fases do KM_4O_6 são encontradas atualmente na literatura. Uma delas pode ser preparada por eletrólise dos reagentes K_2MoO_4 e MoO_3 fundidos (RAMANUJACHARY; et al., 1993), outra preparada pela reação do KO_2 com as paredes do tubo de Mo (RAMANUJACHARY; GREENBLAT; MARSH, 1995) e por último uma preparada pela decomposição em alta temperatura e pressão do K_2MoO_4 (RANGE; et al., 1996). Nenhuma delas tem sido reportada como sendo preparada pela rota adotada pelo nosso grupo. O resultado observado através de medidas de difratometria de raios X realizadas em amostras obtidas nessas tentativas mostrou que o material possuía difratograma de raios X muito distinto daquele das possíveis fases de KM_4O_6 . O estudo desses difratogramas levou a conclusão preliminar que no composto obtido haviam duas fases, o MoO_2 e o K_2MoO_4 , sendo o MoO_2 a fase majoritária. Posteriormente foi descoberto que alguns átomos de K difundiram-se para os interstícios da estrutura cristalina do MoO_2 , o que causou alterações nas propriedades físicas desse último (ALVES; et al., 2010). Depois de algumas tentativas, foi possível obter amostras monofásicas de MoO_2 dopadas com potássio, como veremos ao longo desse texto.

O objetivo principal deste trabalho é estudar sistematicamente as propriedades físicas e estruturais de amostras do composto $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. A intenção é entender os efeitos da dopagem com K na estrutura cristalina do MoO_2 , o comportamento elétrico anômalo no $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$, a transição de fase que ocorre próxima à temperatura ambiente e comprovar a existência de supercondutividade no sistema K-Mo-O. Para tanto serão discutidas medidas

de resistividade elétrica, magnetização, calor específico, expansão térmica, difratometria de raios X e de nêutrons e medidas de espectroscopia de fotoemissão. Sempre que possível será realizada uma comparação entre as propriedades do MoO_2 com as do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$.

1.2 Da estrutura cristalina do rutilo (tetragonal) à do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ (monoclínica)

Muitos dióxidos de metais de transição cristalizam-se numa estrutura do tipo rutilo (tetragonal), dos quais se destacam o TiO_2 , CrO_2 , OsO_2 , RuO_2 , IrO_2 , SnO_2 e o TaO_2 (ROGERS; et al., 1969). A célula unitária do rutilo (MeO_2), duplicada ao longo da direção cristalográfica c , é ilustrada na figura 1.1.

Figura 1.1 – A estrutura do Rutilo (MeO_2) (adaptado de ROGERS; et al., 1969).

MeO_2 pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$ (136) e contém duas moléculas por célula unitária. Para $\text{Me} = \text{Ti}$ os parâmetros de rede são $a = 4,6118 (3) \text{ \AA}$, $b = 4,6118 (3) \text{ \AA}$ e $c = 2,9817 (2) \text{ \AA}$, com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Os átomos de Me estão localizados na posição de Wyckoff 2a: $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ com simetria D_{2h} , enquanto que os átomos de O estão localizados na posição 4f: $\pm(u, u, 0; u+1/2, 1/2-u, 1/2)$ com simetria C_{2v} . Cada átomo de Me é rodeado por seis átomos de oxigênio formando octaedros (MeO_6). A distância entre os átomos de Me ao longo do eixo c é constante.

Alguns metais de transição formam dióxidos com variantes distorcidas da estrutura do rutilo e são conhecidos como pseudo-rutilos. Alguns exemplos são os dióxidos de Mo, W, Tc, V ($T < 340\text{K}$), Nb ($T < 1125\text{K}$), e também o de Re ($T < 573\text{K}$) (ROGERS; et al., 1969; BEN-DOR; SHIMONY, 1974; EYERT; et al., 2000). A figura 1.2 mostra uma representação da estrutura cristalina do MoO_2 .

Figura 1.2 – Representação da estrutura cristalina do MoO_2 (adaptado de MOOSBURGER-WILL; et al., 2009).

O MoO_2 cristaliza-se numa estrutura monoclinica de grupo espacial $P2_1/c$ (14) e contém quatro moléculas por célula unitária. Os parâmetros de rede são $a = 5,6109 \text{ \AA}$, $b = 4,8562 \text{ \AA}$ e $c = 5,6285 \text{ \AA}$, com $\beta = 120,95^\circ$, $\alpha = 90^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$. Os átomos de Mo bem como os átomos de oxigênio O1 e O2 ocupam as posições gerais de Wyckoff 4e: $\pm(x, y, z)$ e $\pm(x, 1/2-y, 1/2+z)$. Os átomos de oxigênio formam octaedros que contém átomos de molibdênio no seu interior (MoO_6).

Diferentemente da estrutura do rutilo, nos pseudo-rutilos os átomos do metal (Mo) localizam-se ora mais próximos e mais distantes uns dos outros ao longo do eixo a , o que ocasionam zig-zags que são responsáveis pelas pequenas distorções da célula em relação a do rutilo (EYERT; et al., 2000; MOOSBURGER-WILL; et al., 2009). As indicações das direções cristalográficas tanto na estrutura monoclinica quanto na estrutura do rutilo apresentadas na figura 1.2 deixam visíveis as diferenças entre as duas estruturas. Por essa

razão os pseudo-rutilos apresentam diminuição em sua simetria de tetragonal (idealmente sem distorção dos octaedros) para monoclínica (com distorção dos octaedros). Embora os dióxidos de metais de transição sejam bem conhecidos, a transição estrutural de tetragonal para monoclínica mediada pela movimentação dos átomos que formam os octaedros de MoO_6 e sua influência sobre as propriedades físicas continua atraindo atenção (EYERT; et al., 2000; MOOSBURGER-WILL; et al., 2009).

Poucos trabalhos têm sido encontrados na literatura onde se tenha evidenciado a ocupação intersticial do MoO_2 por outros átomos. Talvez o mais reconhecido seja as dopagens do MoO_2 com lítio (COX; et al., 1982) e, mais recentemente, observadas por nosso grupo com sódio e potássio (ALVES; et al., 2010; ALVES, 2010). A figura 1.3 mostra uma representação da estrutura do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ realizada no programa computacional Vesta 3 (MOMMA; IZUMI, 2011).

Figura 1.3 – Estrutura cristalina monoclínica do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$. Esferas verdes representam átomos de molibdênio, azuis de oxigênio e vermelhas de potássio.

Os átomos de Mo continuam ocupando a posição de Wyckoff 4e: $\pm(x, y, z)$ e os de O também a 4e: $\pm(x, 1/2-y, 1/2+z)$. Já os átomos de potássio ocupam a posição 2d: $\pm(1/2+x, y, 1/2+z)$ que está localizada nas faces laterais da célula unitária ao lado dos canais de ligações metálicas Mo-Mo. Posições intersticiais de Wyckoff possíveis para a ocupação dos átomos de potássio são 2a, 2b, 2c e 2d. Contudo, as simulações dos difratogramas realizadas para amostras dopadas com potássio e sódio mostraram que a posição mais

provável é a 2d. Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada na referência (ALVES, 2010). As outras posições são menos prováveis, pois o potássio faria com que os átomos de molibdênio ficassem mais próximos uns dos outros (ALVES; et al., 2010; ALVES, 2010) o que causaria um aumento de energia para o sistema. Resultados de difratometria de nêutrons do MoO_2 dopado com lítio e titânio, mostraram que a posição de Wyckoff mais provável para o metal é a 4e (0,25;0,00;0,50) (COX; et al., 1982). Esse resultado foi obtido após vários ciclos de refinamento utilizando todas as possíveis posições. No caso do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$, além do que já foi citado acima, a dopagem no sítio 2d não alterou a existência dos canais de Mo-Mo ao longo do eixo a , que pode ser responsável pelo caráter anisotrópico do composto (ALVES, 2010).

Através das informações, como parâmetros de rede e posições atômicas, os difratogramas de raios X do TiO_2 , MoO_2 e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ foram calculados e são mostrados na figura 1.4.

Figura 1.4 – Difratogramas de raios X calculados para o TiO_2 , MoO_2 e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$.

O difratograma de raios X do TiO_2 com estrutura tetragonal é claramente diferente daqueles do MoO_2 e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$, já que os dois últimos são monoclinicos.

Embora os difratogramas de raios X do MoO_2 e do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ apresentem grande semelhança, devido a similaridade das duas estruturas, a presença de átomos de potássio na matriz de MoO_2 causam defeitos que alteram suas propriedades físicas. As diferentes

propriedades físicas observadas para esses dois compostos de estruturas tão semelhantes serão discutidas nos itens a seguir.

1.3 Revisão das propriedades físicas do MoO_2 e do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$

Dentre os dióxidos de metais de transição que formam estrutura do tipo pseudo-rutilo, o MoO_2 ($4d^2$) e o WO_2 ($5d^2$) apresentam condutividade elétrica do tipo metálica convencional, com um elétron extra por sítio do metal. A figura 1.5 mostra a resistividade elétrica em função da temperatura para o MoO_2 . Essa figura foi adaptada utilizando os dados para esse composto do trabalho de Rogers e colaboradores (ROGERS; et al., 1969).

Figura 1.5 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura do MoO_2 (adaptado de ROGERS; et al., 1969).

A dependência da resistividade elétrica do MoO_2 com a temperatura mostra que a resistividade diminui com a diminuição da temperatura e sofre saturação em temperaturas muito baixas, o que representa comportamento típico de um metal convencional (KITTEL, 1953). Nenhuma anomalia é reportada para o comportamento elétrico do MoO_2 no trabalho de Rogers et al e nem em trabalhos de outros autores sobre esse composto (ROGERS; et al., 1969; BEN-DOR; SHIMONY, 1974). Já com a adição de potássio o comportamento elétrico do MoO_2 muda, como é mostrado, por exemplo, na figura 1.6 para uma amostra de composição nominal $\text{K}_{0,14}\text{MoO}_{1,58}$.

Figura 1.6 – Comportamento elétrico em função da temperatura típico de amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$. (adaptado de ALVES; et al., 2010).

Da curva característica de resistividade elétrica do MoO_2 da figura 1.5 comparada com a apresentada na figura 1.6 para o $K_xMoO_{2-\delta}$ observamos que existem duas diferenças marcantes: a dependência da resistência elétrica (R) do $K_xMoO_{2-\delta}$ com a temperatura (T) de 250 K à 300 K e de 2 K à 70 K.

Na medida no aquecimento, próximo a temperatura ambiente, a curva $R(T)$ apresenta uma transição de fase. A figura 1.7 mostra o comportamento das curvas $R(T)$ obtidas no resfriamento e no aquecimento para outra amostra do sistema $K_xMoO_{2-\delta}$ próximo a temperatura de transição.

Figura 1.7 – Resistência elétrica em função da temperatura no resfriamento e no aquecimento do $K_{0,25}MoO_{1,5}$ (adaptado de ALVES; et al., 2010).

A presença de histerese na curva de resistência elétrica em função da temperatura mostrado na figura 1.7, próximo a temperatura de transição, é atribuída a uma transição de primeira ordem (ALVES; et al., 2010).

Abaixo de 70 K a curva de resistência elétrica como função da temperatura apresenta uma queda contínua da resistência com a temperatura, que não é característica de metal convencional.

Quase todas as amostras de MoO_2 dopadas com potássio reportadas por nosso grupo até o momento (ALVES; et al., 2010; ALVES, 2010) exibem comportamento elétrico semelhante aquele da figura 1.6, apresentando a transição de fase de alta temperatura (~ 300 K) e a mesma anomalia abaixo de 70 K.

Com intuito de tentar entender esta anomalia, recorreu-se à literatura referente ao modelo do líquido de Luttinger (LL) para condutores unidimensionais (VOIT, 1994; OGATA; ANDERSON, 1993; KANE, 1992). Uma breve revisão teórica que descreve a anomalia observada na curva de resistência elétrica da figura 1.6 será apresentada no item 2.4.

A figura 1.8 mostra a curva da magnetização e resistência elétrica em função da temperatura para a amostra de composição $\text{K}_{0,14}\text{MoO}_{1,58}$.

Figura 1.8 – Curvas de resistência elétrica e magnetização ($H = 200 \text{ Oe}$) em função da temperatura para a amostra $\text{K}_{0,14}\text{MoO}_{1,58}$. Um ordenamento magnético ocorre em $T_M \sim 70 \text{ K}$. O desvio do comportamento linear convencional de $R(T)$ ocorre próximo dessa temperatura, o que evidencia que a anomalia deve estar relacionada ao ordenamento magnético (adaptado de ALVES; et al., 2010).

As medidas de magnetização nos regimes *Field Cooling* (FC) e *Zero Field Cooling* (ZFC) mostram uma transição magnética em $T_M \sim 70$ K. A análise conjunta dos resultados de resistência elétrica e de magnetização em função da temperatura sugere que a anomalia está diretamente relacionada com um ordenamento magnético. A origem dessa relação é um dos assuntos de investigação desse trabalho.

Por fim, comportamento supercondutor também foi observado em uma das amostras de $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. A figura 1.9 apresenta a curva de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $K_{0,05}\text{MoO}_{1,58}$ nos regimes *FC* e *ZFC*.

Figura 1.9 – Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra $K_{0,05}\text{MoO}_{1,58}$. No inserto medida de resistência elétrica em função da temperatura próxima a temperatura de transição. A transição supercondutora é observada em 6,5 K para um campo magnético aplicado de 200 Oe (adaptado de ALVES; et al., 2010).

Um comportamento diamagnético é observado abaixo de 6,5 K para um campo magnético aplicado de 200 Oe. Como pode ser observado no inserto da figura 1.9, não existe transição supercondutora na medida de resistência elétrica em função da temperatura. Uma estimativa da fração supercondutora baseado nas medidas de magnetização apresentadas acima resulta em um valor de 4%, que está bem abaixo do limite de percolação (LEGGET, 1984).

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Cálculo de estrutura de bandas

Um sólido é um conjunto de partículas pesadas e carregadas positivamente, denominada núcleo, e partículas mais leves carregadas negativamente, denominadas elétrons. Se um sólido de interesse possui N núcleos, o problema envolve $N + ZN$ partículas eletricamente interagentes, onde Z é o número atômico. Este é um problema de muitos corpos que envolve partículas muito pequenas em grande velocidade. A hamiltoniana para este sistema pode ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

onde M_i representa a massa do núcleo localizada na posição $\vec{R}_i$ e m_e a massa dos elétrons na posição $\vec{r}_i$. O primeiro termo do operador energia cinética é referente ao núcleo e o segundo aos elétrons. Os últimos 3 termos são descritos devido à interação coulombiana entre elétrons-núcleos, elétrons-elétrons e núcleos-núcleos. A solução exata é somente possível por meio de aproximações.

Num sistema de muitos átomos os núcleos, sendo muito mais pesados e muito mais lentos que os elétrons, podem ser tratados como estacionários, como descreve a aproximação de Born-Oppenheimer (CONTTENIER, 2004). Como consequência dessa aproximação o primeiro termo da equação anterior desaparece sendo que a energia cinética dos núcleos é zero e o último termo possui uma dependência paramétrica com as posições dos núcleos. Assim, esse sistema satisfaz a seguinte equação:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.2)$$

Hohenberg e Kohn (CONTTENIER, 2004) descobriram ser possível calcular a energia E_0 do estado fundamental partindo da densidade eletrônica n_0 correspondente ao estado. Assim, E_0 é um funcional único de n_0 :

$$E_0 \equiv E_0[n_0]. \quad (2.3)$$

O cálculo de densidade de estados foi realizado, além do autor desta tese, pelo professor Dr. Rodrigo Mossaneck e seu aluno de doutorado Eduardo B. Guedes, com base

na teoria do funcional da densidade (DFT) (CONTTENIER, 2004). Desse modo, a variável fundamental a ser determinada dentro da DFT é a densidade eletrônica n . Isso é possível minimizando a energia total do sistema de modo iterativo, através das equações de Kohn-Sham (CONTTENIER, 2004):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.4)$$

onde $n(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2$;

$V_{ext}(\vec{r})$ é o potencial dos caroços atômicos;

$\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}'$ é potencial de repulsão eletrônica (termo de Hartree); e

$V_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação.

Nessa equação os três primeiros termos podem ser calculados facilmente. Porém o último corresponde a toda contribuição de correlação eletrônica não-local. Dessa forma, esse termo depende da densidade eletrônica em todos os pontos do espaço, o que torna o seu cálculo bastante complicado. Assim, nesse trabalho foi usada a aproximação bastante comum em cálculos de estrutura eletrônica, denominada Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) (PERDEW; et al., 1992). Consideramos que se a densidade eletrônica apresenta uma variação suficientemente suave, o termo de troca e correlação pode ser aproximado por um potencial que depende apenas da densidade avaliada no ponto em questão. Para a realização dos cálculos foi utilizado o programa computacional LMTART que é gratuito e possui uma versão para Windows chamada MindLab que foi utilizada na versão 7 (SAVRASOV, 2005). Um esquema da atividade que o programa realiza nos cálculos é apresentado na figura 2.1.

Figura 2.1 – Fluxograma das interações num procedimento auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham (adaptado de CONTTENIER, 2004).

Tanto o operador Hartree V_H quanto o operador de troca-correlação V_{xc} dependem da densidade ρ , que por sua vez depende do Φ_i que está sendo pesquisado. Isso significa que o problema é auto-consistente. As soluções (Φ_i) determinam a equação original (V_H e V_{xc} em H_{KS}), e a equação não pode ser escrita e resolvida antes que a sua solução seja conhecida. Um processo iterativo torna-se necessário para escapar desse paradoxo. Um valor de densidade inicial ρ_0 é sugerido e uma hamiltoniana H_{KS1} é construída com ele. O problema de autovalores é resolvido, e os resultados em um conjunto de Φ_1 , do qual a densidade ρ_1 é obtida. É muito provável que ρ_0 seja diferente do ρ_1 . Agora ρ_1 é usado para construir H_{KS2} , o que irá originar um ρ_2 e assim sucessivamente. O procedimento pode ser configurado de tal modo que esta série irá convergir para uma densidade ρ_f que gerará um H_{KSf} que produzirá uma nova solução com a mesma ρ_f . Esta densidade final é então consistente com

o hamiltoniano. Esse valor de densidade de estados dará um valor de energia mínima para o sistema.

2.2 Termodinâmica das transições de fase

Transição de fase é a transformação de uma fase ou um estado da matéria para outro. Uma fase homogênea ou um estado da matéria de um sistema termodinâmico tem propriedades físicas uniformes. Durante uma transição de fase certas propriedades mudam de forma contínua ou descontínua como resultado de alguma condição externa, tais como temperatura, pressão, composição química, campo eletromagnético, entre outros (PIPPARD, 1964). Da classificação introduzida por Ehrenfest a ordem de uma transição é determinada pela mais baixa ordem do coeficiente da função diferencial de Gibbs (G), que mostra uma descontinuidade em torno da transição (PIPPARD, 1964). Assim, em uma transição de fase que envolve calor latente, G é uma função contínua, mas suas derivadas $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ e $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ são descontínuas. Tal transição é classificada como de primeira ordem. Na transição de um supercondutor em campo magnético zero não há calor latente e o volume praticamente não muda, assim a primeira derivada do G é contínua, mas as segundas derivadas, que representam o calor específico, o coeficiente de expansão e a compressibilidade são descontínuas, tal que essa é uma transição de segunda ordem (KITTEL, 1953). Essa classificação é estendida para mais altas ordens, embora quando a ordem da transição aumenta as mudanças nas propriedades termodinâmicas tornam-se menos e menos claras (PIPPARD, 1964).

Podemos resumir que a diferença fundamental entre as transições de fase de primeira e segunda ordem é que a transição de primeira ordem envolve calor latente enquanto que na transição de segunda ordem não há calor latente envolvido. Devido a isso é muito comum encontrar histereses em transições de primeira ordem.

Algumas curvas representando a variação de volume (V), entalpia (H), potencial químico (μ), entropia (S) e calor específico (C_P) em função da temperatura são desenhadas na figura 2.2 e organizadas para apresentar as duas principais variantes da classificação de Ehrenfest (PIPPARD, 1964).

Figura 2.2 – Mudanças nas propriedades termodinâmicas nas transições de fase de (a) primeira e (b) segunda ordem (adaptado de CARRINGTON, 2010).

Em alguns casos as transições de primeira ordem observadas em curvas de calor específico não apresentam o pico infinito observado na figura 2.2 porque o calor envolvido na reação é pequeno assim como a mudança no volume é também pequena. Um exemplo desse tipo de transição é a que acontece na transição de fase do γ -Fe para o α -Fe próximo de 1400°C , como é apresentado na figura 42 da referência (PIPPARD, 1964).

Assim como em outras propriedades, nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura a histerese ocorre devido à presença de uma fase predominante passando pela transição no aquecimento ou no resfriamento com diferentes calores específicos (GURVITCH; et al., 2010).

Um exemplo de transição de primeira ordem é a que acontece no VO_2 . A fase tetragonal de alta temperatura ($T > 340 \text{ K}$) sofre uma transição estrutural para a fase monoclinica de baixa temperatura ($T < 340 \text{ K}$). Nessa transição há uma movimentação dos átomos de vanádio (V) de tal forma que os octaedros presentes no interior da célula unitária da fase tetragonal sofrem grande distorção, que é responsável pela formação da fase monoclinica (ver novamente discussão da figura 1.2).

A figura 2.3 mostra o comportamento elétrico do VO₂ em função da temperatura no aquecimento e no resfriamento próximo à temperatura de transição.

Figura 2.3 – Dependência da resistência elétrica elétrica com a temperatura para o VO₂ no resfriamento e no aquecimento próximo à temperatura de transição. A histerese observada é um indicativo de transição de fase de primeira ordem (adaptado de NAG, 2011).

Acima de 340 K a fase tetragonal exibe comportamento metálico. Na transição de fase a resistência elétrica muda ordens de grandeza (10^3 - 10^5). A histerese é observada próximo à temperatura de transição entre as curvas de aquecimento e resfriamento. Abaixo de 340 K o VO₂ de estrutura monoclinica passa a se comportar como isolante (NAG, 2011).

A figura 2.4 mostra a dependência do calor específico com a temperatura para o VO₂.

Figura 2.4 – Calor específico em função da temperatura do VO₂. Pico infinito no calor específico na temperatura de transição é indicativo de transição de primeira ordem (adaptado de BERGLUND; GUGGENHEIM, 1969).

Na temperatura de transição um pico estreito e infinito é observado, o que confirma que a transição de fase é de primeira ordem (BERGLUND; GUGGENHEIM, 1969).

2.3 Instabilidade de Peierls e *Charge Density Wave* (CDW)

Em um metal de estrutura unidimensional a distância interatômica é constante e igual ao parâmetro de rede a . Na ausência de perturbações o seu estado fundamental corresponde ao mostrado na figura 2.5 à esquerda. Nesse caso o potencial interativo é basicamente uniforme ao longo da rede e a densidade de portadores é homogênea. Para $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$, a energia dos elétrons é contínua e todos os estados eletrônicos podem ser acessados. Numa distribuição eletrônica em que o nível de Fermi esteja em $0 < k_F < \pi/a$ o material possui elétrons livres e comporta-se como metal unidimensional (GRÜNER, 1988).

Figura 2.5 – À esquerda encontra-se um esquema de um metal unidimensional acima da temperatura de transição de Peierls ($T > T_P$) de cadeia atômica periódica de parâmetro de rede a . À direita a distorção da rede cristalina ocorrendo abaixo da temperatura de transição de Peierls ($T < T_P$) criando uma superestrutura de parâmetro de rede $2a$ (adaptado de KARTTUNEN; et al., 2004).

Na presença de interações elétron-fônon o sistema pode perder a estabilidade e a formação de uma distorção periódica λ poderá se tornar energeticamente favorável. Essa distorção está relacionada com o vetor de onda de Fermi (k_F) por:

$$\lambda = \frac{\pi}{k_F} \quad (2.5)$$

Nesse caso, a periodicidade da rede sofre uma modulação, ocorrendo a formação de uma superestrutura. Devido a aproximação de átomos aos pares, o potencial eletrônico da rede sofre uma variação local e a densidade eletrônica pode perder a homogeneidade. Se a modulação da rede atender a condição $\lambda = 2a$ haverá a abertura de um *gap* exatamente no nível da Energia de Fermi, como observado à direita da figura 2.5. Assim, o sistema passa a se comportar como isolante e, portanto, sofre uma transição do tipo metal-isolante denominada por transição de Peierls (GRÜNER, 1988). Também pode ocorrer que a modulação abra um *gap* acima ou abaixo do nível de Fermi se $\lambda \neq 2a$ e o material se torne um metal com comportamento elétrico diferente daquele anterior a transição. Em ambos os casos o material sofre uma transição do tipo CDW (GRÜNER, 1988).

O Mo_4O_{11} que é um integrante do grupo conhecido como fases de Magnéli e apresenta a transição do tipo metal-isolante induzida pelo estado CDW. Na figura 2.6 é

apresentado o comportamento elétrico em função da temperatura do η -Mo₄O₁₁ ao longo dos eixos cristalográficos a , b e c .

Figura 2.6 – Dependência da resistividade elétrica com a temperatura ao longo dos eixos a , b e c do monocristal de η -Mo₄O₁₁ (adaptado de GREENBLATT, 1988).

O comportamento elétrico do η -Mo₄O₁₁ é anisotrópico sendo que os valores da razão de resistividade elétrica à temperatura ambiente são $\rho_a : \rho_b : \rho_c = 1000 : 26 : 48$. Duas transições são encontradas nas curvas de resistividade elétrica em função da temperatura. Em mais altas temperaturas observa-se um comportamento metálico até a temperatura de transição de Peierls, $T_{P1} = 109$ K, induzida pela modulação da rede, e um aumento da resistividade abaixo dessa temperatura. Próximo à $T_{P2} = 30$ K a resistividade volta a diminuir caracterizando uma segunda transição, do tipo CDW (GREENBLATT, 1988). A figura 2.7 mostra medidas de calor específico em função da temperatura para o η -Mo₄O₁₁.

Figura 2.7 – (a) C_p/T versus T nas vizinhanças da temperatura de transição T_{P2} e (b) C_p versus T nas vizinhanças da temperatura de transição T_{P1} (adaptado de GREENBLATT, 1988).

Apesar do aparecimento sutil de uma mudança da linearidade no calor específico, essas medidas mostram transições de fase estruturais tanto na temperatura de transição T_{P2} quanto em T_{P1} . Os resultados de resistividade elétrica em função da temperatura mostrando a transição metal-isolante e o caráter quase-unidimensional, assim como as medidas de calor específico em função da temperatura mostrando a transição de fase estrutural, apresentam concordância com o modelo da transição de Peierls.

2.4 Modelo de Luttinger para condutores unidimensionais

Ogata e Anderson (OGATA e ANDERSON, 1993) propuseram uma descrição teórica baseada no modelo do Líquido de Luttinger (LL) em que a resistividade elétrica de um condutor unidimensional deve ser descrita por uma lei de potência 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 do LL (VOIT, 1994; OGATA; ANDERSON, 1993; KANE, 1992).

Este modelo tem sido testado com sucesso em condutores quase-unidimensionais (DOS SANTOS; et al., 2008; HAGER; et al., 2005; WANG; et al., 2006; TSUKAMOTO; KAWAKAMI, 2000; LEKSHMI; GAYEN; HEGDE, 2005). Muitos óxidos de molibdênio recebem a classificação de quase unidimensionais, pois, apesar de apresentarem estrutura tridimensional, a resistividade elétrica é fortemente dependente da orientação cristalográfica. O exemplo mais marcante parece ser o do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ que possui várias propriedades físicas descritas por lei de potência (DOS SANTOS; et al., 2008; HAGER; et al., 2005; WANG; et al., 2006).

A estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é mostrada na figura 2.8.

Figura 2.8 – Estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (POPOVIĆ; SATPATHY, 2006).

A alta anisotropia desse material tem sido atribuída à existência de canais em zig-zags na direção do eixo b com estrutura $\text{Mo}(1) - \text{O} - \text{Mo}(4)$. Esses canais podem ser visualizados na figura 2.8 com uma coloração cinza mais clara.

Um resultado importante está relacionado ao ajuste da resistência elétrica em função da temperatura usando o modelo do LL com uma equação contendo dois termos de lei de potência: um com expoente anômalo positivo e outro negativo (DOS SANTOS; et al., 2008). A figura 2.9 apresenta tal resultado.

Figura 2.9 – Ajuste da resistência elétrica em função da temperatura para o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ usando o modelo do LL (adaptado de DOS SANTOS; et al., 2008).

Exemplos de condutores quase-unidimensionais contendo somente um termo da lei de potência com o expoente anômalo positivo ($\alpha > 0$) e sem transições para isolante em baixas temperaturas não parecem ter sido reportados. Diante disso, decidiu-se verificar se a teoria de Ogata e Anderson (OGATA; ANDERSON, 1993) pode descrever os resultados do comportamento anômalo da resistência elétrica obtidas nas amostras do composto $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$.

Um ajuste foi realizado para a medida da resistência elétrica em função da temperatura da amostra $\text{K}_{0,14}\text{MoO}_{1,58}$ (ver novamente figura 1.6) utilizando a lei de potência do tipo $R(T) = R_0 + CT^\alpha$ em temperaturas inferiores a 70 K. O resultado do ajuste é representado pela linha cheia em vermelho mostrado na figura 2.10.

Figura 2.10 – Resistência elétrica em função da temperatura abaixo de 70 K para a amostra de composição $K_{0,14}MoO_{1,58}$. A linha cheia em vermelho representa o melhor ajuste segundo a lei de potência com um expoente anômalo positivo (adaptado de ALVES; et al., 2010).

O expoente anômalo $\alpha = 0,473$ encontrado para a curva de resistência elétrica em função da temperatura representou o melhor ajuste usando o método de mínimos quadrados.

Diferentes amostras foram estudadas por esse método e os valores de α para nove delas estão reportados na dissertação de mestrado (ALVES, 2010). O valor médio encontrado a partir dos ajustes foi $\langle \alpha \rangle = 0,52 \pm 0,07$.

Valores de α entre 0 e 1 indicam comportamento metálico unidimensional (DOS SANTOS; et al., 2008; HAGER; et al., 2005; WANG; et al., 2006; TSUKAMOTO; KAWAKAMI, 2000; LEKSHMI; GAYEN; HEDGE, 2005; WANG; et al., 2006). Exemplo marcante é do $Li_{0,9}Mo_6O_{17}$ que apresenta valores do expoente anômalo positivo α próximos de 0,5 para temperaturas acima da temperatura de passagem para isolante ($\alpha < 0$). Valores de α similares têm sido encontrados para esse material em outras propriedades físicas (DOS SANTOS; et al., 2008; HAGER; et al., 2005; WANG, et al., 2006; WANG, et al., 2006).

Normalmente, comportamentos unidimensionais têm sido observados em materiais de estruturas de baixa simetria, que possuem canais infinitos de ligações metálicas ao longo de uma determinada direção. Esse é o caso do $Li_{0,9}Mo_6O_{17}$, que possui ligações

Mo-O-Mo ao longo da direção cristalográfica b (DA LUZ; et al., 2011). Como apresentado na figura 1.3 o $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ possui canais em zig-zag de Mo-Mo ao longo do eixo a , o que pode ser o responsável pelo comportamento anômalo.

Vale ressaltar que todos os exemplos de condutores quase-unidimensionais conhecidos até o momento exibem transições para o regime isolante por conta da transição de Peierls (DOS SANTOS; et al., 2008; HAGER; et al., 2005; WANG; et al., 2006; TSUKAMOTO, KAWAKAMI, 2000; LEKSHMI, GAYEN; HEGDE, 2005; WANG; et al., 2006; SHI, 1995; GUYOT; et al., 2006; COLLINS; et al., 1988). Isso não foi observado no composto $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$, o que faz dele um excelente candidato a exemplo para o metal do Líquido de Luttinger sem a presença de transições de Peierls para o estado *Charge Density Wave* (CDW) (THORNE, 1996), típicas em condutores quase-unidimensionais. Porém, há um caminho muito longo para provar tal comportamento.

A teoria do LL é um modelo usado para descrever a interação entre elétrons num material unidimensional. Assim como a teoria do Líquido de Fermi, utilizada para descrever materiais tridimensionais, o modelo de Luttinger observa excitações de baixas energias em torno do nível de Fermi.

A figura 2.11 mostra a energia em função do vetor de onda para um gás de elétrons em uma dimensão.

Figura 2.11 – Estado fundamental do gás de elétrons em uma dimensão e excitação partícula-buraco em torno da superfície de Fermi (PEREIRA, 2004).

Próximo ao nível de Fermi as excitações elétron-buraco acontecem com frequência ω , o que permite estudar o problema considerando o movimento de salto do elétron como um movimento harmônico simples. A figura 2.12 mostra uma representação da excitação elétron-buraco à esquerda e o movimento harmônico gerado na excitação à direita.

Figura 2.12 – Excitação elétron-buraco (à esquerda) e possível comparação com o movimento harmônico simples (à direita) (KANE, 2005).

O modelo impõe propriedades físicas do tipo $f(k) = |k - k_F|^\alpha$ (KANE, 2005). A resistividade elétrica é função da frequência de salto elétron-buraco com $\rho(\omega) \propto \omega^\alpha$, onde $\alpha = g + \frac{1}{g} - 2$ e $g = \left(\frac{h v_F}{2V_0}\right)^{\frac{1}{2}}$. A dependência da resistividade com a temperatura pode ser escrita como $\rho(T) \propto T^{2(D-1)} = T^\alpha$ (PEREIRA, 2004; OGATA; ANDERSON, 1993). A figura 2.13 mostra a variação da resistividade elétrica com a temperatura de acordo com os possíveis valores de α .

Figura 2.13 – Resistência em função da temperatura. Para T tendendo a zero a resistência vai a zero se $\alpha > 0$ (favorecido por interações atrativas) e diverge se $\alpha < 0$ (favorecido por interações repulsivas) (PEREIRA, 2004).

Para temperaturas baixas tendendo a zero, a resistividade diminui rapidamente sem apresentar saturação se $\alpha > 0$, favorecido por interações atrativas, e passa a apresentar comportamento isolante se $\alpha < 0$, favorecido por interações repulsivas.

2.5 Transição metal de Bose-isolante

A transição supercondutor-isolante (SIT) ou metal de Bose-isolante (BMI) em sistemas de baixa dimensionalidade (1D ou 2D) têm atraído grande atenção de experimentalistas e teóricos nas últimas décadas. Vários experimentos mostraram que estas transições podem ser provocadas tanto pela aplicação de um campo magnético, desordem no sistema ou também pela corrente elétrica aplicada (ORR, 1985; ORR; et al., 1986; JAEGER; et al., 1986; JAEGER; et al., 1989; MARKOVIĆ; CHRISTIANSEN; GOLDMAN, 1998; HEBARD; PAALANEN, 1990; PAALANEN; HEBARD; RUEL, 1992; YAZDANI; KAPITULNIK, 1995; SEIDLER; ROSENBAUM; VEAL, 1992; VAN DER ZANT; et al., 1992; KOPELEVICH; et al., 2006; DOS SANTOS; et al., 2008; DAS; DONIACH, 2001; DA LUZ; et al., 2007; DOS SANTOS; et al., 2000; DOS SANTOS, 2000). Tentando explicar a SIT, Fisher et. al desenvolveram uma teoria de escala baseada na dualidade entre vórtices e pares de Cooper (FISHER; et al., 1989; FISHER, 1990). Em resumo, a fase supercondutora é caracterizada pela localização dos vórtices e uma condensação de Bose dos pares de Cooper, havendo assim estado de resistência elétrica nula. Com a aplicação de campo magnético, por exemplo, vórtices tornam-se condensados enquanto os pares de Cooper ficam localizados, não havendo assim estado de resistência nula. Posteriormente, D. Das e S. Doniach (DAS; DONIACH, 2001) propuseram uma aproximação fenomenológica de escala de dois parâmetros para as transições de fases quânticas moduladas pelo campo magnético aplicado. Eles mostraram que o estado metálico observado em filmes finos de MoGe (DAS; DONIACH, 2001) está relacionado à uma fase intermediária entre o estado supercondutor e um isolante, o que está em perfeita sintonia com o cenário de um metal de Bose.

O metal de Bose tem sido caracterizado como sendo um sistema de pares de Cooper sem ordem de longo alcance, caracterizando assim um estado metálico no zero absoluto. Quando um campo magnético suficientemente alto é aplicado neste sistema, os pares de Cooper localizam-se completamente levando o material para um estado isolante. Dentro deste contexto, D. Das e S. Doniach propuseram uma lei de escala usada para caracterizar a transição de um metal de Bose para isolante (DAS; DONIACH, 2001). De acordo com esta lei de escala, a transição BMI pode ser descrita por dois parâmetros de escalonamento de tal forma que,

$$RT^{1+2/z}/\delta^{2\beta} = f(\delta/T^{1/z}), \quad (2.6)$$

onde $\beta = \mathcal{V}(z + 2)/2$, $\mathcal{V}$ e z são expoentes críticos não universais, $\delta = H - H_c$ é variável de escala e H_c é o campo magnético crítico onde ocorre a transição de metal de Bose para isolante.

Como exemplo da aplicação desta teoria, recentemente uma transição do tipo metal de Bose-isolante em monocristais de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ foi reportada por C. A. M. dos Santos e colaboradores (DOS SANTOS; et al., 2008). Foi mostrado que a transição metal-isolante se ajusta muito bem para um campo crítico $H_c = 4600$ Oe com parâmetros de escala $\mathcal{V} = \frac{4}{3}$ e $z = 1$). A figura 2.14 mostra os resultados para a transição BMI no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$.

Figura 2.14 – (a) Magnetoresistência para um monocristal de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ que apresenta estado metálico. O inserto evidencia o estado metálico em campo magnético nulo. (b) Isotermas mostrando o ponto de cruzamento em H_c . O inserto mostra o colapso dos dados próximo a H_c segundo a teoria de escala de Das e Doniach (DAS; DONIACH, 2001).

Na figura 2.14 (a) podemos observar uma transição de um estado metálico para isolante induzida por campo magnético aplicado. Na figura (b) a separação de um estado

metálico para isolante fica evidenciada pelo ponto de cruzamento em H_C (DAS; DONIACH, 2001). O inserto mostra o colapso dos dados próximo a H_C segundo a teoria de escala de Das e Doniach (DAS; DONIACH, 2001).

Outros resultados apresentaram diferentes expoentes de escalonamento, como por exemplo, para o grafite ($\mathcal{V} = \frac{2}{3}$ e $z = 1$) e para o bismuto ($\mathcal{V} = 2$ e $z = 1$) (KOPELEVICH; et al., 2006).

A explicação para a natureza desta transição ainda se apresenta como um desafio para grupos teóricos e experimentais. Assim, a busca por novos materiais que apresentam este comportamento é de fundamental importância para seu entendimento.

2.6 Supercondutividade e magnetismo

Do ponto de vista da coexistência de supercondutividade e magnetismo um exemplo marcante a ser citado seria o dos rutenatos, que despertaram grande interesse por serem supercondutores de alta temperatura crítica (possuem planos de CuO_2 como os cupratos) (CAVA; et al., 1992) e são ferromagnéticos com temperatura de Curie (T_M) superiores a T_C (FELNER; et al., 1994; FELNER; et al., 1997; BERNHARD; et al., 1999) .

A figura 2.15 mostra a resistência elétrica e a susceptibilidade magnética para o $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

Figura 2.15 – (a) Resistência elétrica em função da temperatura e (b) susceptibilidade magnética em função da temperatura do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (adaptado de BERNHARD; et al., 1999).

Em ambas as curvas é possível observar tanto a transição supercondutora ($T_C = 16$ K) quanto a magnética ($T_M = 133$ K), evidenciando a coexistência entre os estados supercondutor e magnético em baixas temperaturas. No caso deste material a razão $T_M/T_C \sim 8$ (BERNHARD; et al., 1999).

Na figura 2.16 são mostradas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em três diferentes temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição magnética.

Figura 2.16 – Ciclos isotérmicos de magnetização em função do campo magnético aplicado medidos no $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ a $T = 5, 50$ e 200 K. No inserto é mostrado uma ampliação na região de baixo campo magnético (adaptado de BERNHARD; et al., 1999).

Acima da temperatura de transição magnética o comportamento é paramagnético. Tanto abaixo da temperatura de transição magnética quanto da supercondutora há um ordenamento magnético (BERNHARD; et al., 1999). Embora não mostrado, as medidas de magnetização em baixos campos aplicados devem evidenciar o efeito Meissner (KITTEL, 1953).

Mais recentemente a descoberta de supercondutividade de alta temperatura crítica coexistindo com o magnetismo nos pnictídeos, como por exemplo nas fases LaOFeAs (ISHIDA; NAKAI; HOSONO, 2009), FeSe (HSU-F.-CHU; et al., 2008) e $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ (YIN; et al., 2009), provou definitivamente que a velha idéia da inexistência de supercondutividade em compostos a base de ferro não é verdadeira.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação de amostras

Todo o processo de preparação de amostras foi realizado na Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), no Departamento de Engenharia de Materiais. As amostras policristalinas de composição nominal $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) foram preparadas pelo método convencional de reação de difusão no estado sólido. Pelo mesmo método foram preparadas amostras de MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,20$. Como reagentes foram utilizados pós de alta pureza de Mo (Sigma-Aldrich, 99,99%) MoO_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%) e K_2MoO_4 (Sigma-Aldrich, 99,9%). Devido às propriedades higroscópicas do K_2MoO_4 este precursor foi previamente aquecido a 300°C por um período de aproximadamente 12 h para remover umidades. Os reagentes foram misturados em um almofariz com um pistilo.

As misturas foram prensadas em matrizes de aço inox com pressões entre 300 a 400 MPa aplicadas na horizontal em uma prensa hidráulica.

As pastilhas obtidas após a prensagem foram encapsuladas à vácuo em tubos de quartzo e, em alguns casos, em atmosfera inerte de argônio, como mostrado na figura 3.1.

Figura 3.1 – Pastilhas encapsuladas a vácuo em tubo de quartzo. As amostras mostradas nessa figura possuem cerca de 8 x 8 mm.

Posteriormente as amostras foram tratadas a 400°C por um período de 24 h e em seguida a 700°C por mais 72 h. A taxa de aquecimento e resfriamento utilizada foi de 100°C/h em todos os tratamentos térmicos.

Monocristais de MoO_2 foram preparados pelo autor e também pelos alunos de doutorado Bruno Sanches de Lima e de iniciação científica Felipe Souza Oliveira usando o método de transporte por vapor utilizando o tetracloreto de telúrio (TeCl_4) (Sigma-Aldrich,

99,9%) como agente de transporte. Pós de MoO_2 de alta pureza foram encapsulados a vácuo juntamente com TeCl_4 , como mostra a figura 3.2, e mantidos em um gradiente de temperatura, como descrito no trabalho de Mercier e colaboradores (MERCIER; et al., 1982).

Figura 3.2 – Pó de MoO_2 e tetracloreto de telúrio encapsulados em tubos de quartzo.

A figura 3.3 mostra alguns monocristais encontrados na região fria do tubo de quartzo após o tratamento térmico.

Figura 3.3 – Monocristais de MoO_2 obtidos por transporte por vapor.

Os monocristais de MoO_2 apresentaram cor escura e formato de barras com até 2 mm de comprimento. Em alguns casos foram obtidos monocristais de até 6 mm de comprimento, como aquele utilizado em diversas caracterizações, que será mostrado na discussão de resultados.

Fora dos limites de x no $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e de y no MoO_y mencionados anteriormente, as amostras obtidas se mostraram não monofásicas. Por isso não serão apresentados resultados nesse trabalho.

As amostras estudadas nesse trabalho são:

- **Sistema MoO_y :** $\text{MoO}_{1,85}$, $\text{MoO}_{1,90}$, $\text{MoO}_{1,95}$, MoO_2 (policristalino), MoO_2 (monocristalino), $\text{MoO}_{2,05}$ (amostras A e B), $\text{MoO}_{2,10}$, $\text{MoO}_{2,15}$, $\text{MoO}_{2,20}$;

- **Sistema $K_xMoO_2-\delta$:** $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ (amostra C), $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ (amostra D), $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ (amostra E), $K_{0,10}MoO_{2-\delta}$, $K_{0,15}MoO_{2-\delta}$, $K_{0,20}MoO_{2-\delta}$, $K_{0,25}MoO_{2-\delta}$ e $K_{0,30}MoO_{2-\delta}$.

Vários esforços foram empregados na tentativa de se determinar a composição final das amostras por diferentes métodos. Pode-se destacar a espectroscopia de absorção atômica e técnicas de análise química por via úmida. Entretanto, a determinação da proporção da quantidade de Mo e O nas amostras mostrou-se extremamente difícil, devido à mudança dos estados de oxidação do Mo durante o processo de dissolução das amostras em meio aquoso. Por esse motivo as composições apresentadas nesse trabalho são nominais e não finais.

3.2 Difratomia de raios X pelo método convencional de geometria θ - 2θ e pelo método Laue.

Após a preparação, as amostras foram analisadas por difratometria de raios X para identificação das fases e de suas respectivas estruturas cristalinas através do método de pó (geometria θ - 2θ). Essas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena. Depois de cada tratamento térmico um pequeno pedaço da pastilha foi retirado e moído. O pó obtido foi depositado sobre um suporte de alumínio ou de vidro contendo graxa de silicone (amorfa).

Após o pó ser depositado no suporte este foi encaixado em um goniômetro de um difratômetro de raios X da marca SHIMADZU, modelo XRD 6000, com tubo de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) e filtro de níquel.

Os raios X difratados pelas famílias de planos do material podem sofrer interferência construtiva ou destrutiva. A interferência construtiva acontece quando a diferença de caminho entre os raios refletidos por planos consecutivos for igual a um número inteiro de comprimentos de onda, que é conhecida como a lei de Bragg (KITTEL, 1953), dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Normalmente assumimos $n = 1$ que considera apenas as difrações de primeira ordem. Um determinado conjunto de planos atômicos gera reflexões construtivas em determinados ângulos que são vistos como picos em um padrão de difração chamado de difratograma.

Variando-se o ângulo de incidência (θ - 2θ) as condições de Bragg são satisfeitas por diferentes espaçamentos interplanares. Analisando-se as posições angulares e as intensidades dos picos da radiação difratada, o difratograma resultante produz um padrão que é característico de cada material. Sempre que houver uma mistura de fases diferentes o difratograma resultante será formado pela adição dos padrões individuais proporcionais a presença de cada fase.

Os difratogramas foram obtidos no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. O programa computacional GSAS (interface EXPGUI) (TOBY, 2001) foi utilizado para a realização das simulações dos difratogramas e dos cálculos de parâmetros de rede das estruturas cristalinas e tamanho de ligações das diversas amostras envolvidas neste trabalho.

As medidas de difratometria de raios X pelo método Laue foram realizadas pelo autor da tese no laboratório do colaborador Dr. John Jacob Neumeier no Instituto de Física da *Montana State University* (MSU), nos Estados Unidos em um difratômetro da *Nicolet XRD corporation*.

Os monocristais foram montados no suporte de amostra conforme mostrado na figura 3.4.

Figura 3.4 – Monocristal no suporte de amostra preparado para medidas de difratometria de raios X pelo método Laue. A amostra possui cerca de 8 mm.

O suporte com a amostra é fixado em um goniômetro, que em seguida é montado no difratômetro.

Segundo esse método, os raios X policromáticos colidem com o cristal e são difratados, criando pontos de interferência construtiva no filme que são como a impressão digital do material. As medidas apresentadas nesse trabalho foram realizadas utilizando 30 kV de tensão e 30mA de corrente com um tempo de exposição de 12 minutos. Após o tempo de exposição, o filme é retirado e revelado para a observação dos pontos de interferência construtiva. O padrão experimental é comparado com o calculado para a identificação da direção cristalográfica. A figura 3.5 é usada para representar o fenômeno.

Figura 3.5 – Esquema da câmera de Laue utilizada na orientação dos monocristais. Adaptado da referência (BLACK; LONG, 2004).

O padrão de interferência indica que família de planos está sendo penetrada pelo feixe. Dessa forma é possível orientar os monocristais de acordo com a direção desejada. O programa computacional QLaue foi utilizado para calcular os padrões de difração dos monocristais estudados permitindo a identificação correta de cada direção cristalográfica dos monocristais.

3.3 Difratometria de nêutrons

Embora a difratometria de raios X seja muito similar à de nêutrons, as duas técnicas possuem diferenças fundamentais. Essas diferenças são essencialmente devido à forma que raios X e nêutrons interagem com a matéria. Enquanto os fótons de raios X são difratados pela interação com os elétrons em torno do núcleo atômico, nêutrons interagem com o próprio núcleo, podendo ou não interagir com os elétrons. No último caso a interação se dá entre o momento magnético de átomos de alguns elementos gerados por elétrons desemparelhados em órbita em torno do núcleo desses átomos. Dessa forma a análise de amostras por difratometria de nêutrons permite observações mais precisas da estrutura cristalina que as obtidas por difratometria de raios X já que a mesma possibilita obter informações de átomos mais leves, como o oxigênio, por exemplo (VOGEL, 2013).

As medidas de difração de nêutrons foram realizadas pelo colaborador Dr. Juscelino B. Leão no *National Institute of Standards and Technology* (NIST), em Gaithersburg, USA. Foram utilizados nos experimentos 5g de $K_{0,05}MoO_2$ e MoO_2 em pó. As medidas

foram tomadas em diferentes temperaturas, sendo elas 5, 10, 50, 100, 200 e 300 K. Os difratogramas foram coletados no intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 168^\circ$ com um passo de $0,05^\circ$ usando o difratômetro de nêutrons, mostrado na figura 3.6, para análise de pó com detector BT-32-1. Informações adicionais sobre o instrumento de medida podem ser consultadas na referência (NIST, 2013).

Figura 3.6 – Difratômetro de nêutrons de alta resolução BT1 para análise de pó (NIST, 2013).

Os conjuntos de dados em diferentes temperaturas foram obtidos em um sistema de refrigeração do tipo Gifford-McMahon (G-M) montado próximo à amostra. Um monocromador de Cu (311) ($\lambda = 1,5401(1) \text{ \AA}$), um colimador em pilha com um ângulo de 90° e $60'$ de arco foi usado para coletar os dados em toda a faixa de temperatura. O programa computacional GSAS (interface EXPGUI) foi utilizado para a análise dos dados coletados.

3.4 Espectroscopia de fotoemissão de raios X

A espectroscopia de fotoemissão é uma técnica de análise fundamentada no efeito fotoelétrico. A figura 3.7 mostra de forma esquemática como o processo acontece.

Figura 3.7 – Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de fotoemissão de raios X. Adaptado da referência (MOSSANEK, 2010).

Em essência esta técnica consiste em iluminar uma amostra com raios X contendo fótons de energia $h\nu$ e coletar os fotoelétrons emitidos em um analisador de elétrons capaz de contá-los em função das respectivas energias cinéticas (E_K). Conhecendo-se a energia do feixe de fótons incidentes ($h\nu$), obtém-se o valor da energia de ligação (E_B) pela relação:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_0, \quad (3.2)$$

onde ϕ_0 é a função trabalho.

Os raios X incidentes podem ser provenientes de fontes de luz monocromáticas convencionais ou de luz síncrotron. Dependendo da energia do fóton contido na fonte de luz, a técnica pode receber diferentes denominações, como por exemplo, fotoemissão de raios X duros (HXPS), de raios X moles (SXPS), de raios X (XPS), de ultravioleta (UPS), entre outros.

A técnica, além de obter o resultado da contagem de elétrons em função da sua energia de ligação, permite mapear os estados desocupados. Isto permite ainda uma comparação com a densidade total de estados ocupados obtida em cálculos de estrutura de bandas ou aos estados de remoção calculados no modelo de cluster (MOSSANEK, 2010).

As medidas de espectroscopia de fotoemissão foram realizadas pelo autor da tese, pelo professor Dr. Rodrigo Mossaneck e pelo seu aluno de doutorado Eduardo B. Guedes, ambos da Universidade Federal do Paraná (UFPA), na linha de raios X mole (SXS), mostrada na figura 3.11, no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), localizado em Campinas – SP.

Figura 3.8 – Linha de raios X mole (SXS) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).

A linha é equipada com um monocromador com duplo cristal de InSb(111). Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente e com pressão na faixa de 10^{-9} mbar. A energia dos fótons incidentes foram ajustadas para 1840 eV fornecendo uma resolução experimental de 0,4 eV. Nesta energia, a técnica consegue obter informações com uma profundidade de até 25 Å. O nível de Fermi foi determinado usando folha de ouro. As amostras foram polidas antes de cada medida para remover qualquer tipo de contaminação da superfície.

A técnica foi utilizada nesse trabalho para identificar o tipo de ligação entre os átomos e a presença de potássio nas amostras dopadas. Os espectros de fotoemissão obtidos permitiram a determinação da existência de dois estados de oxidação nos átomos de Mo (Mo^{3+} e Mo^{4+}) contido nas amostras de $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e MoO_y .

3.5 Resistência elétrica

As medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram realizadas pelo no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena. Para essas análises foram utilizados os equipamentos *Physical Properties Measurements System* (PPMS) da *Quantum Design* (QD), o MagLab da *Oxford Instruments* e um sistema *Cryofree* da *Janis*.

Em particular, o PPMS apresenta três tipos de opcionais que servem para medir resistência elétrica, magnetização e calor específico. O sistema permite análises em diferentes temperaturas que vão de 1,8 até 400 K e campos magnéticos de 0 a 9T.

Em geral as medições de resistência elétrica foram feitas no intervalo de 2 à 300 K. Os limites de operação do sistema estão entre 0,01 e 5000 μA para corrente elétrica, entre 0,001 e 1000 μW para potência e entre 1-95 mV para tensão. Esses valores foram ajustados de acordo com cada medida para tentar diminuir o ruído. Em alguns casos foram realizadas análises explorando toda a faixa de temperatura e de campo magnético possíveis. O método utilizado para a realização das medidas foi o método padrão das 4 pontas.

As amostras, na preparação para as medições, foram cortadas e lixadas tendo suas espessuras minimizadas para maximizar a homogeneidade do campo elétrico sobre ela. Depois desse processo, fios de cobre ou platina foram conectados à amostra com tinta prata ou epóxi de prata. A figura 3.9 mostra o *puck* do opcional de resistividade montado com amostras nos 3 canais disponíveis para aquisição de dados no PPMS. Corrente elétrica de valor conhecido flui pela amostra pelos contatos conectados aos terminais identificados por I+ e I-.

Figura 3.9 – *Puck* de amostras do opcional de resistividade preparado para medidas de resistência elétrica em função da temperatura no PPMS - QD. O papel quadriculado, 2 x 2 mm², abaixo da amostra foi colocado somente para noções de dimensão. Além disso, durante as medidas as amostras são encostadas no *puck* por questão de estabilidade térmica.

Entre os contatos representados por V+ e V- é criada uma diferença de potencial que é armazenada no sistema de aquisição de dados e é utilizada para calcular a resistência elétrica do material em cada temperatura. Uma das vantagens da utilização desse método é que a contribuição resistiva dos conectores é minimizada em relação à resistência total da amostra. O voltímetro possui alta impedância de modo que a corrente gerada pela diferença de potencial é muito baixa. Portanto, utilizando o método das 4 pontas, é possível saber, com elevado grau de precisão, tanto a corrente quanto a diferença de potencial na amostra, e assim calcular a resistência elétrica. O cálculo da resistência elétrica é realizado pela lei de Ohm.

Através da utilização desse *puck* do opcional de resistividade do PPMS é possível realizar a aquisição de dados de até três amostras ao mesmo tempo. É importante lembrar que as medidas precisam ser realizadas com as amostras sentadas sob a superfície do *puck*. Em todos os casos as amostras são posicionadas com uma graxa APIEZON N para melhorar o contato térmico.

Os contatos elétricos foram avaliados quanto à sua qualidade no que diz respeito à baixa resistência elétrica e boa resistência mecânica.

3.6 Magnetização

Medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas pelo autor da tese e pelo aluno de doutorado Bruno Sanches de Lima em PPMS acoplado com VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) da QD instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP. Algumas medidas foram realizadas pela aluna de doutorado Maria Danielle Rodrigues Marques na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

O opcional VSM do PPMS possui um magnetômetro DC rápido e sensível. As medidas são realizadas através da oscilação da amostra próxima à região de detecção da bobina que faz a leitura da voltagem induzida. Utilizando um gradiômetro na bobina, com uma oscilação de relativamente grande amplitude (1 a 3 mm) e uma frequência de 40 Hz, o sistema é capaz de detectar mudanças de menos de 10^{-6} emu a uma taxa de coleta de 1 Hz.

Em geral pequenas amostras em forma de barras são colocadas em suportes plásticos ou metálicos e introduzidas na região homogênea de campo magnético do PPMS.

As amostras foram estudadas principalmente através de curvas de magnetização em função da temperatura entre 1,8 e 300 K com baixo campo aplicado (10 a 200 Oe) seguindo o procedimento ZFC (medidas obtidas com o campo magnético aplicado após a amostra ter sido resfriada sem aplicação de campo magnético) e o FC (medidas tomadas no resfriamento da amostra com o campo magnético aplicado). Algumas amostras também foram estudadas com campo aplicado mais elevados ($> 1\text{T}$) e por medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas fixas.

3.7 Calor específico

Medidas de calor específico foram realizadas pelo método de relaxação em PPMS. As amostras foram montadas em uma plataforma contendo graxa do tipo Apiezon N ou H. A plataforma da amostra é suspensa por oito fios finos que fazem contato elétrico com o resistor utilizado para o aquecimento do suporte e com o sensor de temperatura. Na figura 3.10 é mostrada uma fotografia do *puck*.

Figura 3.10 – *Puck* para medida de calor específico.

Os fios também fornecem uma ligação térmica bem definida entre a plataforma da amostra e o suporte de medida. Um termômetro adicional incorporado ao *puck* proporciona uma determinação precisa da temperatura na plataforma da amostra. Um escudo térmico auxilia na estabilidade da temperatura da amostra. Para garantir que o calor não seja dissipado por convecção, o sistema funciona em alto vácuo que mantém a pressão na câmara da amostra próxima de 0,01 mbar.

As medidas de calor específico forneceram informações sobre a rede cristalina, interações eletrônicas e transições de fase das amostras estudadas.

3.8 Expansão térmica

As medidas de expansão térmica de alta resolução foram realizadas pelo autor da tese no laboratório do colaborador Prof. John Jacob Neumeier da Universidade Estadual de Montana, nos Estados Unidos. O sistema de medição e aquisição de dados é mostrado na figura 3.11.

Figura 3.11 – Sistema para aquisição de dados de expansão térmica em função da temperatura.

O sistema é constituído por um criostato apropriadamente adaptado com base para isolamento de vibrações para diminuir as perturbações externas. As medidas podem ser realizadas em temperaturas entre 4,2 e 350 K. Uma ponte capacitiva (AH 2500 1kHz *ultra-precision capacitance bridge*) e um controlador de temperatura (LakeShore 340 *temperature controller*) acoplados ao suporte de amostra e a um computador são usados para a leitura da capacitância da célula e da temperatura da amostra. A célula de quartzo de alta resolução utilizada nas medidas de expansão térmica é mostrada na figura 3.12. Ela foi desenvolvida pelo colaborador Prof. John J. Neumeier (NEUMEIER; *et al.*, 2008).

Figura 3.12 – Célula de quartzo utilizada para as medidas de expansão térmica (NEUMEIER; *et al.*, 2008).

Através da foto da figura 3.12 é possível ter uma idéia do tamanho e da fragilidade da célula. Duas folhas de quartzo mais finas que uma folha de papel são utilizadas para a sustentação do "L interno". Um cuidado especial deve ser tomado para que elas não sejam quebradas. Na figura 3.13 é mostrado um esquema detalhado da célula.

Figura 3.13 – Esquema da célula de quartzo utilizada nas medidas de expansão térmica de alta resolução (adaptado de NEUMEIER; *et al.*, 2008).

A amostra é posicionada entre a cunha de quartzo e a peça móvel em forma de L para que a sua expansão ou contração contribuam para a variação do espaço vazio (*gap*) do capacitor e assim a variação da capacitância total. A variação do tamanho da amostra em função da temperatura é calculada fazendo-se pequenas correções em relação à variação de tamanho da célula de quartzo vazia. Para maiores detalhes veja a referência (NEUMEIER; *et al.*, 2008).

4 RESULTADOS

4.1 Difratometria de raios X e de nêutrons do MoO_y e do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$

Amostras policristalinas de MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,20$ e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com $0,05 \leq x \leq 0,30$ foram preparadas pelo método de reação de difusão no estado sólido, como descrito no item 3. Para identificar as fases e estudar suas estruturas cristalinas foram realizadas medidas de difratometria de raios X na temperatura ambiente em todo o conjunto de amostras. Difratometria de nêutrons em diferentes temperaturas foram realizadas em duas delas, sendo uma representante de cada grupo, que são o MoO_2 e o $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_2$.

Os difratogramas de raios X das amostras de MoO_y são apresentados na figura 4.1.

Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X de amostras de MoO_y . Os picos acompanhados pelo símbolo * indicam impurezas.

MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,05$ são monofásicos do ponto de vista da técnica de difratometria de raios X. Já com $y \geq 2,10$ o limite de solubilidade é atingido e as amostras passam a apresentar picos de outras fases que não são indexadas aos reagentes (os picos principais de impurezas estão indicados pelo símbolo * no difratograma da amostra com y

= 2,20). As amostras monofásicas foram estudadas por refinamento Rietveld através do programa GSAS e a interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). Os dados iniciais das coordenadas atômicas do MoO_2 monoclinico (EYERT; et al., 2000) utilizados no cálculo dos difratogramas de raios X são mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados cristalográficos do MoO_2 monoclinico padrão. O grupo espacial é $P21/c$ (14) com parâmetros de rede $a = 5,6109 \text{ \AA}$, $b = 4,8562 \text{ \AA}$, $c = 5,6285 \text{ \AA}$ e $\beta = 120,95^\circ$ (EYERT; et al., 2000).

Átomos	Posições de Wyckoff	x	y	z
Mo	4e	0,2316	-0,0084	0,016
O1	4e	0,1123	0,2171	0,2335
O2	4e	0,3908	-0,3031	0,2987

A figura 4.2 mostra os dados experimentais de difratometria de raios X do MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,05$, o refinamento Rietveld final e a diferença entre ambos.

Figura 4.2 – Dados experimentais de difratometria de raios X, refinamento Rietveld (linha vermelha) e a diferença entre ambos (linha azul) para amostras de MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,05$. No lado direito uma ampliação do pico próximo de $2\theta = 26^\circ$ é mostrada para melhor avaliação do ajuste no refinamento.

Os resultados dos cálculos de parâmetros de rede e os fatores de concordância do refinamento são apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros de rede e fatores de concordância R obtidos do refinamento Rietveld para amostras de MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,05$.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	χ^2	R_{wp}
1,85	5,589(4)	4,843(3)	5,608(4)	120,922(4)	2,481	0,1478
1,90	5,600(4)	4,852(4)	5,619(4)	120,935(4)	2,021	0,0668
1,95	5,608(4)	4,860(4)	5,627(5)	120,932(3)	2,027	0,0608
2,00	5,607(4)	4,859(4)	5,627(4)	120,930(3)	2,228	0,0629
2,05	5,603(5)	4,855(5)	5,624(5)	120,929(4)	4,146	0,1913

O parâmetro R_{wp} representa o perfil ponderado (MCCUSKER; et al., 1999), que é definido como:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i [y_i(obs)]^2}, \quad (4.1)$$

onde $y_i(obs)$ é a intensidade observada no intervalo i , $y_i(calc)$ é a intensidade calculada no refinamento e w_i o peso ponderado. A expressão no numerador é o valor que é minimizado durante o refinamento Rietveld.

Idealmente, o R_{wp} final deveria aproximar-se do valor estatisticamente esperado para R_{exp} que é definido como:

$$R_{exp}^2 = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i^N w_i y_i(obs)^2} \right], \quad (4.2)$$

onde N é o número de observações e P o número de parâmetros utilizados no refinamento.

R_{exp} reflete a qualidade dos dados medidos. Logo, a razão entre os dois é:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4.3)$$

O valor de χ^2 deve se aproximar de 1 à medida que o refinamento aproxima-se do ideal.

Os resultados encontrados para χ^2 nos refinamentos da figura 4.2 estão entre 2 e 4, os de R_{wp} entre 6 e 19%, que, para esse tipo de amostras, indicam boa qualidade dos refinamentos (MCCUSKER; et al., 1999).

A figura 4.3 apresenta de forma gráfica a variação dos parâmetros de rede do MoO_y em função da quantidade de oxigênio (y).

Figura 4.3 – Variação dos parâmetros de rede em função da composição y no MoO_y . A linha pontilhada é utilizada como guia.

Observa-se que para $y < 1,95$ ocorrem pequenas variações dos parâmetros de rede. Já para quantidades superiores de oxigênio ($y \geq 1,95$), a estrutura não sofre variação quando se considera o desvio padrão da técnica. Esse resultado indica que o sistema está próximo do equilíbrio da fase de maior estabilidade, com $y = 2,00$.

Com o intuito de avaliar a dependência da estrutura do MoO_2 com a temperatura foram realizadas medidas de difratometria de nêutrons em 5, 50, 100, 200 e 300 K.

Na figura 4.4 são mostrados difratogramas experimentais obtidos por nêutrons, os difratogramas calculados por refinamento Rietveld e a diferença entre ambos.

Figura 4.4 – Dados experimentais de difratometria de nêutrons do MoO_2 (pontos), refinamento Rietveld (linhas vermelhas) e diferença entre ambos (linhas azuis) em diferentes temperaturas. No lado direito uma ampliação do pico próximo de $2\theta = 26^\circ$ é mostrada para melhor avaliação do ajuste no refinamento.

De 5 a 300 K não foi observada nenhuma mudança de fase no MoO_2 já que em todas as temperaturas a melhor concordância entre os dados experimentais e os obtidos por simulação foram para o mesmo grupo espacial, $P2_1/c$.

Na tabela 4.3 encontram-se os parâmetros de rede calculados e os fatores de concordância obtidos nos refinamentos.

Tabela 4.3 – Parâmetros de rede e fatores de concordância R_{wp} obtidos no refinamento Rietveld do MoO_2 em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	χ^2	R_{wp}
300	5,60752(8)	4,85779(7)	5,62543(8)	120,928(1)	1,810	0,0776
200	5,60436(8)	4,85717(7)	5,62395(8)	120,925(1)	1,784	0,0739
100	5,60256(7)	4,85687(6)	5,62301(8)	120,922(1)	1,908	0,0781
50	5,60223(8)	4,85689(6)	5,62285(8)	120,923(1)	1,910	0,0783
5	5,60217(7)	4,85686(6)	5,62293(8)	120,922(1)	1,946	0,0790

Na figura 4.5 observa-se a dependência dos parâmetros de rede do MoO_2 com a temperatura.

Figura 4.5 – Variação dos parâmetros de rede do MoO_2 com a temperatura.

Abaixo de 300 K o MoO_2 comporta-se como a maioria dos materiais convencionais sofrendo contração com a diminuição da temperatura até alcançar a saturação abaixo de 50 K.

Depois de estudar a estrutura cristalina das amostras de MoO_y foram estudadas as amostras dopadas com potássio. Os difratogramas de raios X das fases sem impurezas foram analisados por refinamento Rietveld.

A figura 4.6 mostra os difratogramas de raios X experimentais do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,20$ e $0,30$), o refinamento Rietveld final e a diferença entre os resultados experimentais e os calculados. Apesar de termos estudado três amostras diferentes com $x =$

0,05 mostra-se aqui apenas um difratograma de raios X, pois não houve diferença entre eles.

Figura 4.6 – Dados experimentais de difratometria de raios X para amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$ com $x \leq 0,30$ (pontos), refinamento Rietveld (linhas vermelhas) e a diferença entre ambos (linhas azuis). À direita ampliações de uma determinada região angular exibindo a qualidade do ajuste assim como os picos pertencentes às impurezas da fase $K_{0,30}MoO_2$.

Os resultados dos cálculos de parâmetros de rede e os fatores de concordância são apresentados na tabela 4.4 para as amostras monofásicas.

Tabela 4.4 – Parâmetros de rede e fatores de concordância R_{wp} obtidos do refinamento Rietveld para amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$ com x entre 0,05 e 0,20.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	χ^2	R_{wp}
0,05	5,600(8)	4,850(7)	5,619(6)	120,906(4)	1,419	0,1238
0,10	5,602(2)	4,854(3)	5,621(6)	120,926(3)	2,213	0,1570
0,20	5,604(3)	4,856(3)	5,623(8)	120,934(3)	1,526	0,1482

Para amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$ com $x \geq 0,30$ passa-se a observar nos difratogramas picos pertencentes ao padrão de difração de raios X do K_2MoO_4 . O difratograma de raios X

da amostra $K_{0,30}MoO_2$ é mostrado na figura 4.6. Esse resultado indica que o limite de solubilidade foi atingido.

Na figura 4.7 é mostrada a variação dos parâmetros de rede com a quantidade de K (x) nas amostras.

Figura 4.7 – Variação dos parâmetros de rede do $K_xMoO_{2-\delta}$ com a quantidade de K.

Com o aumento da quantidade de potássio observa-se um pequeno aumento do volume da célula unitária, que é causado pela inserção de K na rede cristalina do MoO_2 . Para $x = 0,05$ o volume da célula unitária é de $131,11(5) \text{ \AA}^3$ e para $x = 0,20$ é de $131,25(5) \text{ \AA}^3$, o que representa um aumento de aproximadamente 1,06%.

A figura 4.8 mostra os difratogramas experimentais obtidos por nêutrons do K_xMoO_2 em 5, 50, 100, 200 e 300 K, os difratogramas calculados por refinamento Rietveld e a diferença entre o experimental e o calculado.

Figura 4.8 – Dados experimentais de difratometria de nêutrons do $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ (pontos), refinamento Rietveld (linhas vermelhas) e diferença entre ambos (linhas azuis) em diferentes temperaturas. No lado direito uma ampliação do pico próximo de $2\theta = 53^\circ$ é mostrada para melhor avaliação do ajuste no refinamento.

Na tabela 4.5 são mostrados os parâmetros de rede calculados e os fatores de concordância obtidos nos refinamentos.

Tabela 4.5 – Parâmetros de rede e fatores de concordância R_{wp} obtidos do refinamento Rietveld para amostra de $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	χ^2	R_{wp}
300	5,6093(8)	4,8601(4)	5,6273(8)	120,931(1)	1,990	0,0786
200	5,6067(4)	4,8596(9)	5,6263(7)	120,928(3)	1,976	0,0779
100	5,6044(1)	4,8590(3)	5,6250(6)	120,927(3)	1,557	0,0705
50	5,6045(8)	4,8594(3)	5,6252(2)	120,927(1)	1,477	0,0689
5	5,6042(1)	4,8591(6)	5,6248(5)	120,927(1)	1,508	0,0695

A figura 4.9 apresenta a variação dos parâmetros de rede do $K_{0,05}MoO_2$ com a temperatura.

Figura 4.9 – Variação dos parâmetros de rede do $K_{0,05}MoO_2$ com a temperatura.

Os parâmetros de rede do $K_{0,05}MoO_2$ comportam-se de forma bastante semelhante aos do MoO_2 . Entretanto, observa-se que ao invés de uma saturação abaixo de 100 K o composto sofre uma pequena expansão, o que pode estar relacionado ao ordenamento magnético assim como à anomalia próxima de 60 K observada nas medidas de resistividade elétrica.

Com os dados cristalográficos do MoO_2 e do $K_{0,05}MoO_2$ obtidos por difratometria de nêutrons foi possível calcular a distorção dos octaedros formados por seis oxigênios com um molibdênio no centro.

O grau de distorção dos octaedros foi calculado pela relação:

$$S = \left(\frac{100}{d}\right) \left[\sum \frac{(d_i - d)^2}{5} \right]^{1/2}, \quad (4.4)$$

onde d_i são os comprimentos das ligações químicas entre Mo-O e d é a média aritmética dos comprimentos dessas ligações (ROMANOV; SKROBOT, 2009).

A figura 4.10 mostra o tamanho das ligações Mo-O em função da temperatura para o $K_{0,05}MoO_2$ e para o MoO_2 obtidas a partir dos resultados de difratometria de nêutrons.

Figura 4.10 – Distância entre as ligações Mo-O dos octaedros de MoO_6 em função da temperatura para o (a) $K_{0,05}MoO_2$ e (b) o MoO_2 .

Da figura 4.10 observamos que a distância entre as ligações Mo-O em diferentes temperaturas para o MoO_2 é quase constante, enquanto que para o $K_{0,05}MoO_2$ apresenta uma grande variação em 200 K.

A figura 4.11 mostra a variação do grau de distorção dos octaedros de MoO_6 em função da temperatura para o MoO_2 e para o $K_xMoO_{2-\delta}$.

Figura 4.11 – Grau de distorção S (%) dos octaedros de MoO₆. As linhas tracejadas são guias visuais.

As distorções dos octaedros tanto na estrutura do MoO₂ quanto do K_{0,05}MoO₂ são semelhantes abaixo de 100 K. Acima dessa temperatura as distorções dos octaedros na fase MoO₂ continuam seguindo uma mesma tendência com pequenas variações. Entretanto os octaedros da amostra dopada com potássio sofrem uma diminuição das distorções de 2,73 a 100 K para ~2,40% em 200 K e volta a aumentar na temperatura ambiente para ~2,9%. A mudança da distorção de 300 K para 200 K representa uma variação percentual de 18%, indicando uma grande distorção da célula unitária. Essa mudança da distorção, que causa uma aproximação ou afastamento dos átomos de Mo, deve ter influência significativa na transição de fase de alta temperatura observada no K_xMoO_{2-δ}, como será discutido no subitem 4.3, que trata da transição de fase de alta temperatura nesse composto. Vale ressaltar que a distância entre os átomos de Mo está diretamente relacionada com os estados de oxidação desse átomo. Dessa forma, a existência de distorções é um indicativo da existência de Mo de diferentes valências que devem estar influenciando no aparecimento dessa transição.

A figura 4.12 mostra a fotografia do monocristal de MoO₂ utilizado no estudo das propriedades de transporte.

Figura 4.12 – Fotografia de um monocristal de MoO_2 de estrutura monoclínica (pseudo-tetragonal). As letras A e B indicam as diferentes superfícies do monocristal.

Inicialmente foram realizadas medidas de difratometria de raios X nas superfícies do monocristal indicadas pelas letras A e B na figura 4.12.

A figura 4.13 mostra o difratograma de raios X obtido em cada uma das faces.

Figura 4.13 – Resultados de difratometria de raios X para um monocristal de MoO_2 com orientação $(0\ k\ l)$.

Os resultados mostram que as faces A e B do monocristal têm orientação $(0\ k\ l)$. Como a medida na superfície B apresentou um resultado muito semelhante, conclui-se que a direção mais longa do cristal é a direção cristalográfica $[100]$. Isto é consequência do caráter pseudo-tetragonal do monocristal de MoO_2 mostrado na figura 4.12. As medidas de difratometria de raios X pelo método Laue, confirmaram esse resultado, como mostrado na figura 4.14.

Figura 4.14 – Fotografias Laues e os padrões encontrados por simulações do monocristal de MoO_2 com os feixes de raios X incidindo paralelamente às direções [100], [010] e [001], respectivamente.

4.2 Influência do oxigênio nas propriedades de transporte do MoO_2

A figura 4.15 (a) mostra medidas de resistência elétrica em função da temperatura normalizada a 250 K para amostras de composição nominal $\text{MoO}_{2,05}$ (amostras A e B) e um monocristal de MoO_2 medido ao longo do eixo a . Na figura 4.15 (b) as medidas referem-se à amostras de MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,00$.

Figura 4.15 – $R/R_{250\text{K}}$ em função da temperatura para (a) duas amostras de composição inicial $\text{MoO}_{2,05}$ (amostras A e B) e um monocristal medido na direção [100]. Em (b) são mostradas curvas para amostras de MoO_y com y entre 1,85 e 2,00.

Observa-se que o comportamento elétrico do MoO_y é bastante dependente do valor de y . Os diferentes comportamentos das amostras A e B de $\text{MoO}_{2,05}$, assim como o do monocristal de MoO_2 , mostrados na figura 4.15 (a), são atribuídos ao difícil controle da quantidade de oxigênio contido nas amostras durante o processo de preparação, como mencionado no item de preparação de amostras. A amostra A e o monocristal de MoO_2 exibem comportamentos semelhantes. Já a amostra B tem um comportamento típico de semicondutor em alta temperatura com uma transição para metal, próximo de 21 K.

Na figura 4.15 (b) são apresentados os resultados da resistência elétrica em função da temperatura para as amostras com $1,85 \leq y \leq 2,00$. É possível observar uma transição próxima de 25 K e outra próxima de 110 K para a amostra de composição $y = 2,00$. Comportamento similar ocorre nas amostras com $y = 1,95$ e $2,05$ (amostra B). Esses comportamentos observados lembram as transições que ocorrem no $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (que podem ser consultadas no sub item 2.3) que são atribuídas às instabilidades do tipo *Charge Density Wave* (CDW) (GUYOT; et al., 1983) e típicas de materiais condutores de baixa dimensionalidade (THORNE, 1996). Apesar dessa semelhança, os resultados de difratometria de raios X, apresentados nas figuras 4.1 e 4.2, não deixam dúvidas de que as fases estudadas aqui são totalmente distintas daquela do $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (KIHNBORG, 1963). A origem dessa similaridade no comportamento elétrico dessas fases ainda encontra-se sob investigação. Tal comportamento deve estar ligado aos diferentes estados de oxidação do Mo, como veremos a seguir.

Para avaliar o efeito da quantidade de oxigênio sobre a valência dos átomos de Mo e tentar entender seus efeitos no comportamento elétrico, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoemissão nas amostras de MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,05$. Os resultados são apresentados na figura 4.16.

Figura 4.16 – Espectro de energia de fotoemissão para amostras de MoO_y com $1,85 \leq y \leq 2,05$. Os picos C 1s são atribuídos à fita que suportava as amostras durante as medidas.

Todos os espectros são muito semelhantes entre si e também similares aos do MoO_2 ($y = 2,00$) reportados na literatura (SCANLON; et al., 2010).

A figura 4.17 mostra uma ampliação dos espectros de fotoemissão nas faixas de energia entre 380 e 430 eV.

Figura 4.17 – Espectro de fotoemissão próximo aos picos de $\text{Mo } 3p_{1/2}$ e $\text{Mo } 3p_{3/2}$ de (a) duas amostras de $\text{MoO}_{2,05}$ (amostras A e B) e (b) com y entre 1,85 e 2,00.

Os espectros da figura 4.17 mostram duas estruturas principais associadas aos níveis Mo $3p_{1/2}$ e Mo $3p_{3/2}$. Este último nível encontra-se em torno de 398,5 eV e é assinalado pelo estado Mo⁴⁺ ($4d^2$). Por sua vez, o estado Mo³⁺ ($4d^3$), neste mesmo nível, está próximo de 395,5 eV. Na região do nível Mo $3p_{1/2}$ as energias de ligação correspondentes aos estados Mo⁴⁺ e Mo³⁺ são 415 e 413 eV, respectivamente (CHOI; THOMPSON, 1996).

Na figura 4.17 (a) o espectro da amostra B apresenta nitidamente dois picos no nível Mo $3p_{1/2}$ que estão relacionados aos estados Mo⁴⁺ e Mo³⁺. Já a amostra A, de mesma composição, apresenta praticamente apenas um pico relacionado ao estado Mo⁴⁺. A diferença do comportamento elétrico entre as amostras A e B pode ser atribuída às diferentes proporções de Mo³⁺/Mo⁴⁺ observadas nas medidas de espectroscopia de fotoemissão. A análise conjunta dos espectros de fotoemissão das amostras com diferentes composições de oxigênio demonstra que a proporção Mo³⁺/Mo⁴⁺ aumenta com a redução de y. Certamente, as diferentes propriedades de transporte do MoO_y estão relacionadas a diferentes proporções de Mo³⁺ e Mo⁴⁺ nas amostras.

Uma anomalia no comportamento elétrico tanto das amostras de MoO_y quanto nas dopadas com potássio foi observada próximo a temperatura ambiente. Esse comportamento é melhor discutido no item seguinte.

4.3 Transição de fase de primeira ordem no K_xMoO_{2-δ}

A figura 4.18 mostra a dependência do comportamento elétrico do MoO_{2,05} (Amostra A), do MoO_{2,00} e do MoO_{1,95} nas proximidades da temperatura ambiente.

Figura 4.18 – Resistência elétrica em função da temperatura exibindo uma transição de fase próximo a temperatura ambiente para amostras de MoO_y com y igual a (a) 2,05 (amostra A), (b) 2,00 e (c) 1,95.

É observado uma transição de fase nas amostras de MoO_y próximo à temperatura ambiente, que tem sua temperatura de transição variando de acordo com a quantidade de oxigênio (y).

Tanto a revisão bibliográfica das propriedades físicas do MoO_2 quanto as medidas de difração de nêutrons discutidas no sub-item 3.1 não apresentaram evidências de transição de fase estrutural nas proximidades de 300 K. Para revisar algumas das propriedades desse composto e procurar cuidadosamente pela transição observada na figura 4.18 foram preparados monocristais de MoO_2 para medidas de transporte elétrico em função da temperatura.

Na figura 4.19 é mostrada a curva de resistividade elétrica em função da temperatura do monocristal de MoO_2 . As medidas foram realizadas no aquecimento e resfriamento entre 2 K e 300 K.

Figura 4.19 – Resistividade elétrica do monocristal de MoO₂ em função da temperatura medida na direção das ligações metálicas Mo-Mo [100] no resfriamento e aquecimento.

As medidas realizadas no resfriamento concordam parcialmente com a literatura e apresentam resultados comparáveis com os já reportados (ROGERS; et al., 1969; BEN-DOR, 1974). No trabalho de Rogers e colaboradores (ROGERS; et al., 1969) foi encontrado $3,5 \cdot 10^{-5} \Omega.\text{cm}$ a 4,2 K e $10^{-4} \Omega.\text{cm}$ na temperatura ambiente. O grupo de Ben-Dor (BEN-DOR; SHIMONY, 1974) mediu acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido e encontrou $10^{-5} \Omega.\text{cm}$ a 100 K e $10^{-4} \Omega.\text{cm}$ a 298 K. Os resultados obtidos por Ben-Dor e colaboradores (BEN-DOR; SHIMONY, 1974) são os que mais se aproximam dos resultados da figura 4.19. Os diferentes valores absolutos da resistividade elétrica nos diferentes trabalhos podem estar relacionados com a direção cristalográfica ou a quantidade de oxigênio das amostras.

As medidas realizadas durante o aquecimento apresentaram mudança de comportamento próximo de 270 K. Um dos fatores que pode ter escondido esse resultado durante anos é que o número de aquisições de pontos experimentais nas medidas de resistividade elétrica reportadas anteriormente são pequenos (BEN-DOR; SHIMONY, 1974; ROGERS; et al., 1969). Além disso, as medidas apresentadas na figura 4.19 sugerem que existe uma história térmica importante na transição de fase e que não havia sido considerada nas medidas anteriores.

A transição de fase observada em amostras de MoO₂ não dopadas com potássio levanta a questão de como a presença do metal alcalino influenciaria na transição.

A figura 4.20 mostra a dependência da resistência elétrica com a temperatura para duas amostras do sistema $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$.

Figura 4.20 – Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura exibindo transição de fase próximo à temperatura ambiente para amostras de $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ sendo $x = 0,05$ (amostra C) e $x = 0,15$.

A transição de primeira ordem continua presente nas amostras dopadas com potássio e se mantém entre 200 e 350 K no sistema $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. Assim como observado em trabalhos anteriores (ALVES, 2010; ALVES; *et al.*, 2010) e apresentado nesse capítulo, a resistividade elétrica sofre mudança próxima à temperatura ambiente. A histerese observada entre as curvas obtidas no resfriamento e no aquecimento próxima à temperatura de transição é devida à existência de calor latente que permite classificar essa transição como de primeira ordem. As medidas de difração de nêutrons em função da temperatura não mostraram evidências da transição de fase associada à mudança de grupo espacial, porém o cálculo das distorções dos octaedros mostrou que esse fator tem importância significativa nessa transição (veja novamente discussão do subitem 3.1).

A figura 4.21 exhibe a dependência do calor específico com a temperatura para amostras dos sistemas $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e MoO_y .

Figura 4.21 – Medidas de calor específico em função da temperatura para amostras policristalinas de (a) $K_{0,3}MoO_{2-\delta}$, (b) $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ (amostra C), (c) para o monocristal de MoO_2 e (d) para amostra policristalina de $MoO_{1,90}$. Nos insertos são mostradas ampliações próximas da transição.

As medidas mostram características térmicas similares para as quatro amostras. Os dados de calor específico não mostram evidência da transição magnética a 70 K, muito menos da transição supercondutora. Além disso, está claro que o limite do calor específico para altas temperaturas não obedece ao valor estipulado pela lei de Dulong-Petit (KITTEL, 1953). Porém, medidas de calor específico do VO_2 em função da temperatura apresentaram resultado semelhante ao desse trabalho, sendo que esse limite está próximo de 63 J/mol.K (BERGLUND; GUGGENHEIM, 1969).

No que tange à transição de fase observada próxima à temperatura ambiente pelas medidas de calor específico, a presença de pequenos picos confirmam a transição de fase.

Os insertos mostram ampliações nas proximidades desses picos. O início da transição é indicado nos insertos e concorda com os dados de resistividade elétrica.

Embora não haja qualquer informação na literatura acerca dessa transição, devido à similaridade da estrutura do MoO_2 com o VO_2 e devido à transição de fase que ocorre nesse último a aproximadamente 340 K (BERGLUND; GUGGENHEIM, 1969), os picos

observados no calor específico da figura 4.21 tem sido atribuído à possível transição estrutural devido à sutil movimentação dos átomos de Mo (veja figuras de 1.1 a 1.3), que concorda com o resultado sugerido na figura 4.11.

No caso do VO_2 , a movimentação dos átomos de V são muito maiores, o que causa mudanças muito mais significativas que são evidenciadas tanto na transformação estrutural (de tetragonal para monoclinico) quanto nas medidas de resistividade elétrica, passando de metal para isolante, e nas medidas de calor específico, que mostra um pico que lembra muito mais uma transição de primeira ordem devido à energia envolvida na transição (ver novamente figura 2.4).

Para a amostra de composição $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$, as medidas de C_P estenderam-se até 350 K (fig. 4.21 b). Observou-se um salto na medida de calor específico ao invés de um pico, como esperado para uma transição de primeira ordem. Porém, como citado no subitem 2.2 da introdução, a transição alotrópica do $\gamma\text{-Fe}$ para o $\alpha\text{-Fe}$ é um bom exemplo de transição relacionada a um salto no C_P . Isso ocorre quando há uma transição de fase que envolve pequeno calor latente (PIPPARD, 1964).

Para confirmar a existência da transição de fase, foram realizadas medidas de expansão térmica usando célula de quartzo. A expansão térmica linear normalizada para o comprimento da amostra de MoO_2 à 300 K nas direções [100], [010] e [001], medida de 4,2 até 350 K é mostrada na figura 4.22.

Figura 4.22 – Expansão térmica linear de altíssima resolução normalizada para o comprimento em 300 K medida de 4,2 a 350 K nas direções dos eixos principais do monocristal de MoO_2 .

Os dados de expansão térmica apresentados na figura 4.22 foram corrigidos da expansão térmica do quartzo (veja a referência de Neumeier (NEUMEIER; et al., 2008) para uma idéia do grau dessa correção). Da dependência de $\Delta L/L_{300}$ com a temperatura nas diferentes direções é possível observar comportamentos anisotrópicos. O valor da contração dos eixos cristalográficos b e c com a diminuição da temperatura são muito próximos, enquanto que na direção do eixo a na temperatura de 5 K é aproximadamente três vezes maior que nas outras duas direções. Abaixo de 60 K também é observado um aumento da contração do material, o que pode estar relacionado à anomalia elétrica.

As variações observadas na expansão térmica linear desse material, em especial perto de 250 K, devem estar relacionadas com a mudança no comportamento elétrico do monocristal próximo de 265 K (veja novamente figura 4.19).

Diante dos resultados que evidenciam a transição de fase de alta temperatura no $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e no MoO_y , a amostra de $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_2$ (amostra C) usada na medida de calor específico até 350 K foi estudada cuidadosamente em relação a essa transição.

A expansão térmica linear normalizada para o comprimento da amostra a 300 K do $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_2$ medida no regime de aquecimento de 4,2 até 350 K é mostrada na figura 4.23.

Figura 4.23 – Expansão térmica linear de altíssima resolução normalizada para o comprimento em 300 K medida de 4,2 a 350 K da amostra policristalina de $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_2$. No inserto superior é mostrada uma ampliação próxima à temperatura de transição de alta temperatura juntamente com o coeficiente de expansão térmica (α). No inserto inferior está mostrado uma ampliação entre 40 e 80 K para $\Delta L/L_{300\text{K}}$.

Em quase todo o intervalo de temperatura o comprimento da amostra aumenta no aquecimento, como ocorre com a maioria dos materiais. Contudo duas anomalias são observadas, em 54 K e em 305 K. Em 54 K, a queda abrupta de $\Delta L/L_{300\text{K}}$ está relacionada à anomalia que aparece nas medidas de resistência elétrica e com o ordenamento magnético presentes nas proximidades dessa temperatura. Em 305 K, observa-se um pico na curva de expansão térmica. O coeficiente de expansão térmica mostra uma clara transição nessa temperatura que está relacionada à transição de primeira ordem. As medidas de difração de nêutrons apresentadas anteriormente para essa amostra não indicam nenhuma transição de fase estrutural. Entretanto, foi observada uma mudança abrupta da distorção dos octaedros de MoO_6 entre 200 e 300 K.

A análise conjunta das medidas de resistência elétrica, calor específico, expansão térmica e difratometria de nêutrons sugerem que os materiais estudados nesse trabalho

possuem instabilidades do tipo *Charge Density Wave* (CDW) ocorrendo próximo à temperatura ambiente.

4.4 Cálculos das densidades de estados no sistema $K_x\text{MoO}_2$

O cálculo foi realizado dentro da aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*), que leva em conta não só o valor de $V(\mathbf{r})$ mas também o gradiente de primeira ordem. O potencial de troca e correlação $V_{xc}(\mathbf{r})$ utilizado foi o obtido por Vosko *et al* (VOSKO, 1980). A densidade de estados foi obtida usando-se 80 pontos- $\mathbf{k}$ na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin. A energia total foi minimizada e obtida com um parâmetro de convergência de 10^{-5} eV.

Os cálculos foram realizados para amostras de composições nominais MoO_2 , $K_{0,25}\text{MoO}_2$ e $K_{0,50}\text{MoO}_2$ em função da capacidade computacional necessária para os cálculos e da disponibilidade de computadores para tal tarefa.

A tabela 4.6 mostra os valores de energia total obtidos na convergência dos cálculos utilizando diferentes posições possíveis de Wyckoff ocupadas pelo K nas dopagens do MoO_2 .

Tabela 4.6 – Energia total na convergência para diferentes posições de Wyckoff

Possíveis posições de Wyckoff	Energia total de convergência (eV/célula unitária)
2b	-489049,323648
2c	-489878,780280
2d	-489882,438392

Os cálculos foram realizados para as posições onde o menor número de átomos de potássio poderia ser acomodado. A posição 2a pode acomodar dois átomos, diferente da 2b, 2c e 2d que acomodam apenas um, como pode ser consultado na referência (ALVES, 2010). Os dados de cálculos de estrutura de bandas encontraram um nível de energia mais baixo para a posição 2d, indicando esta posição como a mais estável, o que concorda com os resultados de refinamento Rietveld de que a posição de Wyckoff mais provável da ocupação intersticial do potássio na estrutura do MoO_2 é a 2d (ALVES, 2010).

Os parâmetros utilizados no cálculo de densidade de estados da fase $K_x\text{MoO}_2$ estão na tabela 4.7. A estrutura do composto é monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$ (ALVES; et al., 2010).

Tabela 4.7 – Parâmetros de rede utilizados no cálculo de estrutura de bandas do composto $K_x\text{MoO}_2$ (ALVES; et al., 2010).

Parâmetros de rede	$a = 5,608 \text{ \AA}$	$b = 4,859 \text{ \AA}$	$c = 5,626 \text{ \AA}$	$\beta = 120,930^\circ$
átomos	Wyckoff	x	y	z
Mo	4e	0,2304	-0,0077	0,0157
O1	4e	0,1107	0,2163	0,2326
O2	4e	0,3901	0,6978	0,2982
K	2d	0,5	0,0	0,5

A base para os elétrons de valência consistiu de funções do tipo 5s, 5p, 4d e 4f para os átomos de Mo, do tipo 2s, 2p para os átomos de O e 4s, 4p e 3d para os átomos de K.

A figura 4.24 mostra o cálculo da densidade de estados para o MoO_2 , $K_{0,25}\text{MoO}_2$ e $K_{0,50}\text{MoO}_2$ decomposta nas principais contribuições.

Figura 4.24 – Densidade de estados total e parcial do (a) $K_{0,5}\text{MoO}_2$, (b) $K_{0,25}\text{MoO}_2$ e (c) MoO_2 .

A densidade de estados do MoO_2 na figura 4.24 (c) é comparável aos obtidos por Eyert (EYERT; et al., 2000) que foram calculados com a aproximação da densidade local (LDA) e o método de ondas esféricas com a aproximação de harmônicos esféricos.

O cálculo da densidade de estados do MoO_2 resultou em uma solução metálica, já que apresenta densidade de estados finita através do nível de Fermi, com $N(E_F) \sim 0,52$ estados. $\text{eV}^{-1}/\text{f.u.}$ O espectro é composto de duas contribuições principais, a do orbital O 2p e a do orbital Mo 4d. De -9,3 a -2,5 eV há uma banda formada predominantemente por estados de O 2p, misturados covalentemente com estados de Mo 4d. O fundo dessa banda apresenta uma maior mistura, caracterizando um estado ligante, enquanto que o topo é quase todo formado por estados não-ligantes puros de O 2p. De -2 a 3,5 eV a banda apresenta um caráter misto com pesos aproximadamente iguais para os estados O 2p e Mo 4d. De 3,5 eV a 7 eV a banda é formada predominantemente por estados de Mo 4d.

Os espectros mostrados na figura 4.24 (a) e (b) são semelhantes ao do MoO_2 com certo alargamento das regiões principais causado pela hibridização dos estados K 4p com os estados Mo 4d. A densidade de estados no nível de Fermi, $N(E_F)$, do $\text{K}_{0,25}\text{MoO}_2$ é 1,33 estados. $\text{eV}^{-1}/\text{f.u.}$ e do $\text{K}_{0,50}\text{MoO}_2$ é 1,66 estados. $\text{eV}^{-1}/\text{f.u.}$

Com o intuito de comparar os resultados de densidade de estados obtidos pelos cálculos de estrutura de bandas, as medidas de calor específico foram analisadas em baixas temperaturas com base nas contribuições eletrônicas e da rede.

A figura 4.25 mostra curvas de C_p/T versus T^2 em baixas temperaturas para quatro amostras.

Figura 4.25 – Curvas de C_p/T versus T^2 que permitem a estimativa da temperatura de Debye e da constante de Sommerfeld para as amostras (a) $K_{0,3}MoO_{2-\delta}$, (b) $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$, (c) MoO_2 e (d) $MoO_{1,90}$.

O estudo do calor específico em baixas temperaturas através da curva C_p/T contra T^2 permite a obtenção dos valores da constante de Sommerfeld (γ) para a constante de Debye (β) por $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$. Diante disso, a temperatura de Debye (θ) pode ser estimada de β usando a relação:

$$\theta^3 = \frac{243zR}{\beta}, \quad (4.5)$$

onde R é a constante molar dos gases e $z = 4$ é o número de átomos por fórmula unitária. A densidade de estados no nível de Fermi $D(E_F)$ pode ser estimada da constante de Sommerfeld através da relação:

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 D(E_F)}{3}, \quad (4.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

Os resultados de γ , β , Θ_D e $D(E_F)$ das diferentes amostras são mostrados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Resultado dos ajustes segundo a expressão de Debye-Summerfeld em baixas temperaturas.

Composição	γ (mJ/mol.K ²)	β (mJ/mol.K ⁴)	Θ_D (K)	$D(E_F)$ estados.eV ⁻¹ /f.u
K _{0,3} MoO ₂	1,378	0,2327	322	0,593
K _{0,05} MoO ₂ (C)	0,583	0,1021	372	0,251
MoO ₂	1,934	0,0536	525	0,833
MoO _{1,90}	1,599	0,2458	320	0,688

Até o presente momento não temos informações sobre a temperatura de Debye e nem da constante de Sommerfeld para o MoO₂ dos trabalhos reportados na literatura. Para uma comparação, a temperatura de Debye reportada para o VO₂ e para o NbO₂ é 750 e 596 K, respectivamente.

A densidade de estados no nível de Fermi encontrada pelo cálculo de estrutura de bandas para as amostras dopadas com potássio (K_xMoO₂, com $x = 0,25$ e $0,50$) resultaram maiores que as obtidas através da extrapolação das medidas de calor específico em baixas temperaturas (K_{0,05}MoO₂, $N(E_F)=0,25$ estados.eV⁻¹/f.u e K_{0,3}MoO₂, $N(E_F)=0,6$ estados.eV⁻¹/f.u). Na realidade essa diferença observada deve estar relacionada à real quantidade de K e O nas amostras, sendo que através dos cálculos essas quantidades podem ser fixadas e na preparação das amostras pode haver variações de estequiometria. No nível de Fermi a contribuição do K para o espectro aumenta a densidade de estados devido à hibridização dos estados K 4p com o O 2p e os elétrons extras provenientes dessa interação são responsáveis pelas diferentes propriedades observadas nas amostras dopadas.

A figura 4.26 mostra a densidade de estados total e parcial positiva (*up*) e negativa (*down*) do K_{0,50}MoO₂.

Figura 4.26 – Densidade de estados total e parcial positiva (*up*) e negativa (*down*) do $K_{0,5}MoO_2$.

O resultado apresenta solução não magnética, já que a densidade de estados com spin *up* e *down* é simétrica. O magnetismo observado nas medidas de magnetização das amostras dopadas com potássio está ligado a diferentes valências do Mo, como mostrado pelas medidas de fotoemissão, que não foram levadas em conta nos cálculos de estrutura de bandas.

4.5 Comportamento elétrico não convencional no $K_xMoO_{2-\delta}$

A figura 4.27 mostra a curva de resistência elétrica abaixo de 80 K da amostra de $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$.

Figura 4.27 – Curva de resistência elétrica abaixo de 84 K para a amostra de $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$. A linha azul representa o ajuste segundo a lei de potência com expoente anômalo α .

A dependência da resistência elétrica com a temperatura para a amostra de $K_{0,05}MoO_2$ da figura 4.27 apresenta o comportamento metálico anômalo. A linha azul é o melhor ajuste utilizando a lei de potência do tipo $R(T) = R_0 + CT^\alpha$. O expoente anômalo (α) indicado para a curva de resistência elétrica em função da temperatura é o melhor valor encontrado pelo ajuste obtido pelo método de mínimos quadrados. Esse valor de α sugere o mecanismo de condução unidimensional do LL, revisado no item 2.4, com caráter eletrônico atrativo. Além disso, o resultado confirma o valor de aproximadamente 0,5 observado em muitas outras amostras (ALVES, 2010; ALVES; et al., 2010), reafirmando que o comportamento anômalo é característico desse material.

A figura 4.28 apresenta uma comparação entre os resultados de espectroscopia de fotoemissão das amostras de composição nominal $MoO_{2,05}$ (amostra A) e $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$.

Figura 4.28 – (a) Espectro de fotoemissão das amostras de $\text{MoO}_{2.05}$ (amostra A) e $\text{K}_{0.05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (Amostra D). (b) Ampliação próxima aos picos de Mo 3p_{1/2}, Mo 3p_{3/2} e K 2s.

Os resultados de espectroscopia de fotoemissão mostrados na figura 4.28 (a) são muito semelhantes para as duas amostras. No entanto, alguns picos relacionados aos orbitais ligantes dos átomos de K aparecem no espectro do $\text{K}_{0.05}\text{MoO}_{2-\delta}$. A similaridade dos espectros e o aparecimento dos picos relacionados ao potássio representam outro indicativo que houve a incorporação do K à rede cristalina do MoO_2 .

O espectro do $\text{K}_{0.05}\text{MoO}_{2-\delta}$, mostrado na figura 4.28 (b), apresenta duas estruturas principais associadas com os níveis Mo 3p_{1/2} e Mo 3p_{3/2}. Na região 3p_{1/2}, o pico em torno de 413 eV refere-se ao estado Mo^{4+} ($4d^2$), mas há também uma contribuição do estado Mo^{3+} ($4d^3$) próximo de 411 eV. Na região 3p_{3/2}, as energias de ligação correspondentes aos estados Mo^{4+} e Mo^{3+} são 395,5 e 393,5 eV, respectivamente. Apesar de não ser observado magnetismo nos cálculos de densidade de estados para o mesmo composto, as vacâncias de oxigênio ocasionam estados do Mo^{3+} no nível Mo 3p que devem introduzir uma carga

extra na banda Mo 4d devendo resultar em um momento magnético efetivo, que pode ser o responsável pelo magnetismo observado em baixas temperaturas nesse composto. Essa carga extra na banda Mo 4d deve também alterar as propriedades elétricas do $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ influenciando na manifestação do transporte anômalo desse material.

Na figura 4.29 são mostradas as curvas de resistência elétrica em função da temperatura e o ajuste segundo a lei de potência para as amostras de composições $\text{MoO}_{1,85}$ e $\text{MoO}_{1,90}$.

Figura 4.29 – Resistência elétrica em função da temperatura para as amostras de composição nominal (a) $\text{MoO}_{1,85}$ e (b) $\text{MoO}_{1,90}$ com comportamento elétrico anômalo obedecendo uma lei de potência em relação à temperatura. Os ajustes usando a lei de potência estão representados pelas linhas sólidas azuis. No inserto é apresentado o comportamento magnético como função da temperatura para a amostra $\text{MoO}_{1,85}$.

A dependência da resistência elétrica com a temperatura em ambas as amostras mostram um comportamento que obedece a lei de potência simples do tipo $R(T) \sim T^\alpha$ com $\alpha = 0,46 \pm 0,08$ para $y = 1,85$ e $\alpha = 0,45 \pm 0,08$ para $y = 1,90$. Como discutido na figura 4.27, o mesmo comportamento foi encontrado em amostras de $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ (ALVES, 2010) e tem

sido relacionado com o mecanismo de condução unidimensional segundo o modelo do LL (KANE; FISHER, 1992). Além do mais, a medida de magnetização em função da temperatura da amostra $\text{MoO}_{1,85}$, apresentada no inserto da figura 4.29 (a) mostra a existência da transição magnética observada no $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e demonstra que os sistemas são semelhantes.

A observação do comportamento elétrico anômalo em amostras do sistema binário Mo-O é particularmente importante, pois demonstra que o mecanismo de transporte não convencional encontrado nas amostras de $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ não é induzido necessariamente pela presença de potássio nas amostras. Essa idéia suporta a afirmativa que o comportamento anômalo é causado por flutuações de valência dos átomos de molibdênio, como demonstram os resultados de espectroscopia de fotoemissão combinados com os de resistência elétrica em baixas temperaturas.

4.6 Transição metal de Bose-isolante no $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (Amostra C)

Com o objetivo de aumentar o entendimento das propriedades físicas do $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ em baixas temperaturas, em especial a anomalia apresentada nas curvas de resistividade elétrica abaixo de $\sim 70\text{K}$, apresentaremos aqui resultados da magnetoresistencia em função da temperatura para uma amostra de composição $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$.

A figura 4.30 mostra a resistência elétrica em função da temperatura em campo magnético nulo e aplicado de 7 T.

Figura 4.30 – Resistência em função da temperatura para uma amostra de $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (Amostra C) em campo magnético nulo e aplicado de 7T. O inserto ilustra a supressão do comportamento anômalo abaixo de 70K.

Os resultados apresentam comportamento metálico. Sob campo magnético aplicado a resistência muda para valores maiores evidenciando uma magnetoresistência positiva. Em campo magnético nulo pode-se observar um comportamento anômalo abaixo de ~ 70 K, no qual a resistência elétrica diminui à medida que a temperatura decresce. Como já mencionado, este comportamento difere do comportamento metálico convencional onde a resistência elétrica deveria atingir um estado de saturação em baixas temperaturas. Também é possível observar a transição estrutural de primeira ordem em ~ 250 K, típico desse sistema. Uma observação importante dos resultados da figura 4.30 é a supressão do comportamento metálico não convencional em campo magnético aplicado em baixíssimas temperaturas ($T < 5$ K). Esta observação fica mais evidente no inserto da figura 4.30. Este resultado é intrigante e para se obter maiores informações sobre a influência do campo magnético no comportamento da resistência elétrica em baixas temperaturas, a figura 4.31 apresenta um conjunto de medidas $R(T)$ em diversos valores de campo aplicado no intervalo de temperatura de 1,8 à 5 K.

Para um efeito de comparação, os resultados da figura 4.31 são apresentados em termos da temperatura reduzida $R(T)/R(5K)$.

Figura 4.31 – Resistência em função da temperatura reduzida $R(T)/R(5K)$ para uma amostra de $K_{0.05}MoO_{2-\delta}$ (Amostra C) em diversos valores de campo magnético. O inserto evidencia a T_{min} onde ocorre a transição do estado metálico para isolante.

Em baixos valores de campo magnético ($H \leq 5\text{T}$), a resistência em função da temperatura apresenta um comportamento metálico. Em campos magnéticos maiores, com a diminuição da temperatura, a resistência primeiramente decresce e atinge um mínimo (T_{min}) e abaixo desta temperatura começa a assumir valores cada vez maiores (veja, por exemplo, o inserto da figura 4.31 para a medida obtida a 9 T). Este comportamento é similar à transição metal de Bose para isolante (BMIT) reportado para semi-metais como o grafite-bismuto (KOPELEVICH; et al., 2006), filmes finos de MoGe (DAS; DONIACH, 2001) e também para o composto com características quase-unidimensionais $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (DOS SANTOS; et al., 2008).

O campo crítico onde ocorre a BMIT é melhor observado pelo ponto de cruzamento nas isotermas apresentadas na figura 4.32(a) (veja detalhes no inserto). Estas isotermas são apresentadas em relação a magnetoresistencia reduzida $\log(\Delta R/R_0)$ para detalhar o que acontece na fronteira da BMIT, onde R_0 é a resistência elétrica em campo nulo para uma dada temperatura.

Figura 4.32 – (a) Isotermas evidenciando $H_c = 5,59\text{ T}$. (b) Magnetoresistencia reduzida $\log(\Delta R/\Delta R_0)$ medida em diferentes temperaturas.

Para valores de campo magnético aplicado menores que o valor crítico ($H_C = 5,59$ T), o sistema se comporta de acordo com o modelo clássico da magnetoresistência em sistemas metálicos, expressa pela relação $\Delta R(B)/R \sim H^n$, com $n = 2$ (expoente típico para metais) (KITTEL, 1953), para todos os valores de temperatura. Para valores de campo acima do valor crítico o sistema desvia deste modelo clássico apresentando valores entre $1 < n < 2$, o que caracteriza um estado isolante. Os expoentes aqui obtidos não são consistentes com os esperados para um metal convencional ($n = 1$ ou $n = 2$), mas são similares aos valores reportados para o grafite e bismuto ($n = 1,25 - 1,30$) (KOPELEVICH; et al., 2006) e também para o condutor orgânico $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ($n = 1,25 - 1,50$) (DANNER; CHAIKIN, 1995).

Para melhor caracterizar esta transição de um estado metálico para um isolante, induzida por um campo magnético, aplicou-se a teoria de escalonamento proposta por D. Das e S. Doniach (DAS; DONIACH, 2001). Esta teoria implica na existência de pares de Cooper sem ordem de longo alcance, caracterizando assim um estado metálico no zero absoluto (metal de Bose). Dentro deste contexto, D. Das e S. Doniach propuseram uma lei de escala usada para caracterizar a transição de um metal de Bose para isolante baseado em dois parâmetros de escalonamento $\mathcal{V}$ e z . Em acordo com o que foi descrito no sub-item 2.5, a figura 4.33 traz o resultado deste escalonamento para um campo crítico de $H = 5,59$ T e expoentes críticos $\mathcal{V} = \frac{4}{3}$ e $z = 1$.

Figura 4.33 – Análise de escala de Das e Doniach sobre os dados da Figura 4.32. O excelente colapso dos dados com $H_C = 5,59$ T e expoentes críticos $\mathcal{V} = \frac{4}{3}$ e $z = 1$.

O desvio do comportamento de um líquido de Fermi e a perfeita correlação entre os dados da magnetoresistência com o modelo de D. Das and Doniach (DAS; DONIACH, 2001), sugere que em baixas temperaturas e campo magnético nulo o sistema $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ apresenta o esperado para um metal de Bose. Neste contexto pode-se sugerir uma possível correlação entre o comportamento não convencional, observado nas curvas $R(T)$ em temperaturas abaixo de $\sim 70\text{K}$ com a existência de pares de Cooper sem ordem de longo alcance. Isto parece corroborar com a observação de supercondutividade no sistema $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ (ALVES; et al., 2010; ALVES, et al., 2012).

4.7 Supercondutividade e magnetismo no $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$

Curvas de magnetização em função da temperatura foram obtidas para a amostra de $K_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ resfriada com campo aplicado de 10 e 200 Oe, (*Field Cooled*), ou a campo nulo, (*Zero Field Cooled*), e são mostradas na figura 4.34.

Figura 4.34 – Curvas de magnetização nos regimes ZFC e FC em função da temperatura para o $K_{0,05}\text{MoO}_{2-\delta}$ (amostra E) medidas em (a) 200 Oe e (b) em 10 Oe. No inserto a ampliação da curva FC exibe maior detalhe do ordenamento magnético.

Abaixo de $\sim 9,5$ K o material sofre uma transição supercondutora exibindo caráter diamagnético. Uma estimativa da fração supercondutora através das medidas realizadas com campo magnético aplicado de 10 Oe foi calculada em $\sim 0,4\%$. A baixa fração do volume supercondutor é provavelmente devido ao aparecimento do ordenamento ferromagnético em mais altas temperaturas ($T_M = 70$ K) que pode ser observado no inserto da figura 4.34 (a). O estado supercondutor aparece abaixo da transição ferromagnética de tal forma que $T_M/T_c \sim 7$.

Para obter mais informações sobre a coexistência entre supercondutividade e magnetismo na amostra de $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ (amostra E), várias curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram obtidas abaixo e acima da T_c . Os resultados são mostrados na figura 4.35.

Figura 4.35 – (a) Curvas de histerese da magnetização em função do campo magnético aplicado até 1, 2 e 10 kOe para o $K_{0,05}MoO_{2-\delta}$ (amostra E) medidas a 2 K. No inserto é mostrado a curva de $M(H)$ a 20 K. (b) Curvas de histerese a 4, 5, 6, 8 e 9 K com $0 < H < 1$ kOe.

Curvas de histerese foram feitas com campo magnético variando de 0 à 10 kOe na temperatura de 2 K como mostra a figura 4.35 (a). Observa-se que para valores de campo magnético aplicado máximo de 1 kOe, a curva de magnetização é praticamente linear com o campo magnético aplicado e é reversível (curva azul) devido ao efeito Meissner. Isso permitiu estimar o campo crítico inferior (H_{C1}) em aproximadamente 1,17 kOe (ALVES; et al., 2012). Com o campo magnético aplicado acima de H_{C1} há histerese devido ao aprisionamento de vórtices. É bastante difícil estimar o valor do campo crítico superior (H_{C2}) devido à coexistência entre o ferromagnetismo fraco e a supercondutividade. Uma estimativa grosseira, considerando as medidas a 2 K, permite assumir um valor de $H_{C2} \sim 10$ kOe, uma vez que o momento magnético positivo praticamente alcança a saturação para esse valor de campo. Com esses valores, encontrou-se $\kappa = 4,1$ a 2 K para a amostra com $x = 0,05$, indicando que o material é um supercondutor do tipo II (ALVES, et al., 2012).

No inserto da figura 4.35 (a) é mostrada uma curva de $M(H)$ a 20 K, onde se observa claramente um comportamento típico de ordenamento ferromagnético fraco, similarmente àquele mostrado na figura 2.16 para o supercondutor magnético $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

A figura 4.35 (b) mostra o contínuo desaparecimento da supercondutividade com o aumento da temperatura. A 9 K, a supercondutividade quase desaparece, restando somente uma fraca componente magnética positiva.

Na figura 4.36 são apresentadas curvas de magnetização e resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra de composição nominal $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_{2-\delta}$.

Na figura 4.36 (a) são mostradas medidas de magnetização em função da temperatura no regime FC e ZFC com um campo magnético aplicado de 100 Oe para a amostra de composição nominal $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_{2-\delta}$. Uma transição supercondutora ocorre em $\sim 4,0$ K (veja inserto à esquerda) e um ordenamento ferromagnético próximo de $T_M = 70$ K é observado nessa amostra assim como na de $x = 0,05$, mostrada anteriormente.

A resistividade elétrica em função da temperatura, medida a campo magnético nulo, é mostrada na figura 4.36 (b). O inserto superior da figura 4.36 (b) mostra a diminuição do T_C com o aumento do campo magnético aplicado, o que é uma evidência direta de supercondutividade. O inserto inferior dá destaque à transição supercondutora com $T_C = 3,9$ K, o que concorda com as medidas de magnetização. Abaixo da temperatura de transição supercondutora, a amostra não alcança o estado de resistência elétrica nula porque a fração supercondutora dessa amostra também é baixa ($\sim 1\%$) e menor que o esperado para o limite de percolação (15%) de um sistema tridimensional (LEGGET,

1984). É válido ressaltar que a coexistência do ordenamento magnético e da supercondutividade em baixas temperaturas afeta a fração supercondutora. Essa poderia ser a razão da dificuldade de se observar supercondutividade no sistema K-Mo-O, como mencionado previamente (ALVES; et al., 2010).

Figura 4.36 – (a) Curva de magnetização nos regimes ZFC e FC como função da temperatura para o $K_{0,3}MoO_{2-\delta}$ medida com campo aplicado de 100 Oe. O inserto à esquerda mostra a transição supercondutora e à direita mostra o ordenamento magnético. Na figura (b) é mostrada a resistividade elétrica em função da temperatura com o início da transição supercondutora. No inserto inferior é mostrado em detalhe a transição supercondutora com $T_C = 3,9$ K. O inserto superior mostra a dependência da T_C com o campo magnético aplicado. Campos magnéticos acima de 5 T destroem completamente o estado supercondutor.

Para essa amostra ($x = 0,30$) a razão entre a temperatura de transição magnética e supercondutora é de $T_M/T_C \sim 18$. Portanto, os valores de T_M/T_C observados para as amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$ são os maiores já reportados para supercondutores magnéticos (MAZUMDAR; et al., 1993; NAGARAJAN; et al., 1994; CAVA; et al., 1992; FELNER; et al., 1994; FELNER; et al., 1997; BERNHARD, et al., 1999; ISHIDA; NAKAI, 2009; HSU-F.-CHU; et al., 2008; YIN, et al., 2009).

Outro aspecto importante da coexistência de supercondutividade e magnetismo no composto $K_xMoO_{2-\delta}$ refere-se à resposta da magnetização em função da temperatura se assemelhar à de outros supercondutores magnéticos, como por exemplo aquele apresentado para o composto $RuSr_2GdCu_2O_8$ (Compare figura 4.36 (a) com 2.15 (b)).

A figura 4.37 mostra curvas de magnetização em função da temperatura para amostras com diferentes composições iniciais. A temperatura crítica de cada amostra é indicada pelas setas na figura.

Figura 4.37 – Medidas de magnetização em função da temperatura para amostras com diferentes composições de potássio. A T_C de cada amostra é indicada por setas verticais. No inserto é possível observar o comportamento da temperatura crítica magnética em função de x .

No inserto é mostrada a variação da T_C em função da quantidade inicial de potássio nas amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$. O resultado mostra uma diminuição sistemática da T_C com o aumento da quantidade de potássio.

Um dos objetivos deste trabalho era obter, de forma reprodutiva, amostras do sistema K-Mo-O com comportamento supercondutor como aquele reportado anteriormente para uma única amostra (ALVES; et al., 2010). A figura 4.37 mostra de forma inequívoca que esse objetivo foi alcançado, entretanto o limite inferior de dopagem com K necessita ainda ser determinado. Vale à pena ressaltar que nem todas as amostras do sistema K-Mo-O obtidas nesse trabalho apresentaram supercondutividade. Isto é atribuído ao difícil controle da composição das amostras.

Finalmente, é importante ressaltar que foi encontrado uma única menção na literatura de supercondutividade no sistema K-Mo-O com T_C próxima a 4,2 K, porém o resultado não foi apresentado (SLEIGHT; BITTHER; BIERSTEDT, 1968).

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho é possível obter as seguintes conclusões:

- a) Os resultados de difratometria de raios X e as simulações baseadas no programa GSAS mostraram a excelente qualidade das amostras de $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e MoO_y .
- b) Medidas de resistência elétrica, calor específico e expansão térmica de alta resolução em amostras de $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e MoO_y mostraram transições de fase de primeira ordem próximas à temperatura ambiente.
- c) Medidas de difratometria de nêutrons sugerem que a transição de fase próxima a temperatura ambiente está relacionada às distorções dos octaedros de MoO_6 ;
- d) Os dados de espectroscopia de fotoemissão demonstram, de forma inequívoca, a presença de íons Mo^{3+} em diversas amostras de $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e MoO_y ;
- e) A observação do comportamento elétrico anômalo em amostras com alta fração $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+}$ sugere que a anomalia está relacionada à presença de alta quantidade de íons Mo^{3+} ;
- f) A existência da anomalia na resistência elétrica em amostras de MoO_y demonstra que tal comportamento elétrico não é causado pela presença de átomos de potássio nas amostras, mas sim pela deficiência de oxigênio que causa aumento da concentração de Mo^{3+} ;
- g) Resultados de expansão térmica obtidos por dilatométrica de alta resolução usando célula capacitiva de quartzo e difratometria de nêutrons mostram a existência de uma transição de fase em baixas temperaturas. Isso está relacionado ao comportamento anômalo observado nas medidas de resistência elétrica em função da temperatura;
- h) Medidas de resistividade elétrica e magnetização comprovaram de forma sistemática a existência de supercondutividade no sistema K-Mo-O. Além disso, a temperatura crítica supercondutora de aproximadamente 9,5 K é a maior já reportada para esse sistema;
- i) A análise dos resultados de magnetização mostra a coexistência de supercondutividade e magnetismo no composto $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com as maiores razões T_M/T_C conhecidas para supercondutores; e
- j) Para a amostra de composição $K_{0,05}\text{MoO}_2$ foi observado uma transição do tipo metal de Bose-isolante que parece estar relacionada ao comportamento anômalo da lei de potência observado nas curvas de resistividade elétrica em baixas temperaturas.

REFERÊNCIAS

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

ALVES, L. M. S. et al. Unconventional metallic behavior and superconductivity in the K-Mo-O system. **Physical Review B**, v. 81, p. 174532, 2010.

ALVES, L. M. S. et al. Superconductivity and magnetism in the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. **Journal of Applied Physics**, v. 112, p. 073923, 2012.

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, 1974.

BERGLUND, C. N.; GUGGENHEIM, H. J. Electronic Properties of VO_2 near the Semiconductor-Metal Transition. **Physical Review**, v. 185, p. 1033, 1969.

BERNHARD, C. et al. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ studied by muon spin rotation and dc magnetization. **Physical Review B**, v. 59, p. 14099-14107, 1999.

BLACK, D. R.; LONG, G. G. Practice guide: X ray topography. [S.I.]: Coden: NSPUE2. **National Institute of Standards and Technology**. 2004. 53 p.

NIST Center for Neutron Research. **High resolution powder diffractometer**. 2013. Disponível em: <<http://www.ncnr.nist.gov/instruments/bt1/>>. Acesso em 26 mar. 2014.

CARRINGTON, T. **Chem 221 Notes. Queen's University**. 2010. Disponível em: <http://www.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/Chem221/5_PhaseChanges/PhaseThermo.asp>. Acesso em 29 jan. 2014.

CAVA, R. J. et al. Superconductivity at 28 K in a cuprate with niobium oxide intermediary layer. **Physica C**, v. 191, p. 237, 1992.

CHOI, J.-G.; THOMPSON, L. T. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides. **Applied Surface Science**, v. 93, p. 143, 1996.

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, 1988.

CONTENIER, S. **Density functional theory and the family of (L) APW - methods: a step-by-step introduction**. site of Nuclear Condensed Matter group. 2004. ISSN 90-

807215-1-4. Disponível em: <<http://www.fys.kuleuven.ac.be/iks/nvsf/nvsf.html>>. Acesso em 17 fev. 2014.

COX, D. E. et al. A neutron powder diffraction study of the lithium insertion compound LiMoO_2 from 4-400K. **Journal of Physics Chemistry Solids**, v. 8, p. 657, 1982.

DA LUZ, M. S. et al. Current-tuned superconductor to insulator transition in granular $\text{Sm}_{1.82}\text{Ce}_{0.18}\text{CuO}_{4-\delta}$ superconductor. **Brazilian Journal of Physics**, v. 37, p. 1160-1163, 2007.

DA LUZ, M. S. et al. Neutron diffraction study of quasi-one-dimensional lithium purple bronze: Possible mechanism for dimensional crossover. **Physical Review B**, v. 84, p. 014108, 2011.

DANNER, G. M.; CHAIKIN, P. M. Non-Fermi-Liquid Behavior in Transport in $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. **Physical Review Letters**, v. 75, p. 4690, 1995.

DAS, D.; DONIACH, S. Bose metal: Gauge-field fluctuations and scaling for field-tuned quantum phase transitions. **Physical Review B**, v. 64, p. 134511, 2001.

DOS SANTOS, C. A. M. **Efeitos da substituição com Pr e da corrente elétrica nos compostos $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ próximo da transição supercondutor-insolante**. Lorena: FAENQUIL, 2000. 128p. Tese (Doutorado em ciência dos materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, São Paulo, 2000.

DOS SANTOS, C. A. M. et al. Possible electrical-current-driven superconductor-insulator transition. **Physica C: Superconductivity**, v. 341-348, p. 1047-1048, 2000.

DOS SANTOS, C. A. M. et al. 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. 193106, 2008.

EYERT, V. et al. Embedded Peierls instability and the electronic structure of MoO_2 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, p. 4923, 2000.

FELNER, I. et al. Oxygen dependence of the magnetic anomalies in $\text{Pr}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_2\text{NbCu}_2\text{O}_{10}$. **Physical Review B**, v. 49, p. 6903-6912, 1994.

FELNER, I. et al. Coexistence of magnetism and superconductivity in $\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$. **Physical Review B**, v. 55, p. R3374, 1997.

FISHER, M. P. A. Quantum phase transitions in disordered two-dimensional superconductors. **Physical Review Letters**, v. 65, p. 923, 1990.

FISHER, M. P. A.; WEICHMAN, P. B.; GRINSTEIN, G. A.; FISHER, D. S. Boson localization and the superfluid-insulator transition. **Physical Review B**, v. 40, p. 546, 1989.

GREENBLATT, M. Molybdenum oxide bronzes with quasi-low-dimensional Properties. **Chemical Review**, v. 88, p. 31-53, 1988.

GRÜNER, G. The dynamics of charge-density waves. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, p.1129-1181, 1988.

GURVITCH, M. et al. **Treating the Case of Incurable Hysteresis in VO₂, in Future Trends in Microelectronics: From Nanophotonics to Sensors and Energy**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2010.

GUYOT, H.; et al. Band structure of the quasi two-dimensional purple molybdenum bronze. **Surface Science**, v. 600, p. 3860, 2006.

GUYOT, H. et al. Charge density wave instabilities in the quasi-two-dimensional metal η -Mo₄O₁₁. **Journal of Physic C: Solid State Physics**, v. 16, p. L1227, 1983.

HAGER, J. et al. Non-Fermi-liquid behavior in quasi-one-dimensional Li_{0.9}Mo₆O₁₇. **Physical Review Letters**, v. 95, p. 186403, 2005.

HEBARD, A. F.; PAALANEN, M. A. A. Magnetic-field-tuned superconductor-insulator transition in two-dimensional films. **Physical Review Letters**, v. 65, p. 927, 1990.

HSU-F.-CHU et al. Superconductivity in the Pb-O-type structure α -FeSe. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, p. 1462, 2008.

ISHIDA, K.; NAKAI, Y.; HOSONO, H. To what extent iron-pnictide new superconductors have been clarified: A progress report. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 78, p. 062001, 2009.

JAEGER, H. M. et al. Threshold for superconductivity in ultrathin amorphous gallium films. **Physical Review B**, v. 34, p. 4920(R), 1986.

JAEGER, H. M. et al. Onset of superconductivity in ultrathin granular metal films. **Physical Review B**, v. 40, p. 182, 1989.

KANE, C. L. **Lectures on bosonization**. Philadelphia: Departament of Physics and Astronomy, University of Pennsylvania,. 2005. p. 7.

KANE, C. L.; FISHER, M. Transport in a one-channel Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 1220, 1992.

KARTTUNEN, M. et al. **Charge Density Waves dynamics**. Disponivel em: <<http://www.apmaths.uwo.ca/~mkarttu/CDW/>>. Acesso em 29 jan. 2014.

KIHLBORG, L. Crystal structure studies on monoclinic and orthohombic Mo₄O₁₁. **Arkiv foer Kemi**, v. 21, p. 365, 1963.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 1. ed. New York: Wiley, 1953.

KOPELEVICH, Y. et al. Universal magnetic-field-driven metal-insulator-metal transformations in graphite and bismuth. **Physical Review B**, v. 73, p. 165128, 2006.

LEGGET, J. **Percolation and superconductivity**. A. M. Goldman and S. A. Wolf Plenum Press. New York. 1984. p. 1.

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, 2005.

MARKOVIĆ, N.; CHRISTIANSEN, C.; GOLDMAN, A. M. Thickness–magnetic field phase diagram at the superconductor-insulator transition in 2D. **Physical Review Letters**, v. 81, p. 5217, 1998.

MAZUMDAR, C. et al. Superconductivity at 12 K in Y-Ni-B system. **Solid State Communications**, v. 87, p. 413-416, 1993.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallographic**, v. 32, p. 36-50, 1999.

MERCIER, J.; FOURCAUDOT, G.; MONTEIL, Y.; BEC, C.; HILLEL, R. Aspects of chemical vapor transport and crystal growth of Mo and Ti dioxides and mixed oxides. **Journal of Crustal Growth**, v. 59, p. 599, 1982.

MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta 3 for three dimensional visualization of crystal. **Applied Crystallographic**, v. 44, p. 1272, 2011.

MOOSBURGER-WILL, J. et al. The Fermi surface of MoO_2 as studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, de Hass-van Alphen measurements, and electronic structure calculations. **Physical Review B**, v. 79, p. 115313, 2009.

MOSSANEK, R. J. O. **Estrutura eletrônica e transições de fase metal-isolante em óxidos de vanádio**. Curitiba: UFPR, 2010. 118p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2010.

NAG, J. **The solid-solid phase transition in vanadium dioxide thin films: synthesis, physics and application**. Nashville, Tennessee, 2011. 192p. Thesis (PhD in Science) - Faculty of the Graduate School of Vanderbilt University, 2011.

NAGARAJAN, R. et al. Bulk superconductivity at an elevated temperature ($T_C \sim 12$ K) in a nickel containing alloy system Y-Ni-B-C. **Physical Review Letters**, v. 72, p. 274, 1994.

NEUMEIER, J. J. et al. Capacitive-based dilatometer cell constructed of fused quartz for measuring the thermal expansion of solids. **Review of Scientific Instruments**, v. 79, p. 033903, 2008.

OGATA, M.; ANDERSON, P. W. Transport properties in the Tomonaga-Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 70, p. 3087, 1993.

ORR, B. G. et al. Global phase coherence in two-dimensional granular superconductors. **Physical Review Letters**, v. 56, p. 378, 1986.

ORR, B. G.; JAEGER, H. M.; GOLDMAN, A. M. Local superconductivity in ultrathin Sn films. **Physical Review B**, v. 32, p. 7586(R), 1985.

PAALANEN, M. A.; HEBARD, A. F.; RUEL, R. R. Low-temperature insulating phases of uniformly disordered two-dimensional superconductors. **Physical Review Letters**, v. 69, p. 1604, 1992.

PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, p. 6671-6687, 1992.

PEREIRA, R. G. **Transporte em sistemas unidimensionais ordenados**. Campinas: UNICAMP, 2004. 134p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, São Paulo, 2004.

PIPPARD, A. B. **The Elements of Classical Thermodynamics for advanced students of physics**. CAMBRIDGE: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1964.

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. 045117, 2006.

RAMANUJACHARY, K. V. et al. Synthesis and characterization of a new modification of the quase-low-dimensional compound KM_4O_6 . **Journal of solid state chemistry**, v. 102, p. 69-78, 1993.

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.

RANGE, K.-J. et al. 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.

ROGERS, D. B. et al. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. **Inorganic Chemistry**, v. 8, p. 841, 1969.

ROMANOV, D. P.; SKROBOT, V. N. Distortions of octahedra in rutile-type structure of transition element dioxides. **Glass Physics and Chemistry**, v. 35, p. 518-524, 2009.

SAVRASOV, S. Y. Program LMTART for electronic structure calculations. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 220, p. 555-557, 2005.

SCANLON, D. O. et al. Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO_3 and MoO_2 . **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 4636, 2010.

SEIDLER, G. T.; ROSENBAUM, T. F.; VEAL, B. W. Two-dimensional superconductor-insulator transition in bulk single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.38}$. **Physical Review B**, v. 45, p. 10162(R), 1992.

SLEIGHT, A. W.; BITTHER, T. A.; BIERSTEDT, P. E. Superconducting oxides of rhenium and molybdenum with tungsten bronze type structures. **Solid State Communication**, v. 7, p. 299, 1968.

THORNE, R. E. Charge-Density-Wave conductors. **Physics Today**, v. 49, p. 42, 1996.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallographic**, v. 34, p. 210, 2001.

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, 2000.

VAN DER ZANT, H. S. J. et al. Field-induced superconductor-to-insulator transitions in Josephson-junction arrays. **Physical Review Letters**, v. 69, p. 2971, 1992.

VOGEL, S. C. A review of neutron scattering applications to nuclear materials. **Materials Science**, v. 2013, p. 24, 2013.

VOIT, J. One-dimensional Fermi Liquids. **Reports on Progress in Physics**, v. 57, p. 977, 1994.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, p. 1200, 1980.

WANG, F. et al. 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. 113107, 2006.

WANG, F. et al. New Luttinger-Liquid physics from photoemission on $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. **Physical Review Letters**, v. 96, p. 196403, 2006.

YAZDANI, A; KAPITULNIK, A. Superconducting-Insulating Transition in Two-dimensional α -MoGe thin films. **Physical Review Letters**, v. 74, p. 3037, 1995.

YIN, Y. et al. Scanning tunneling spectroscopy and vortex imaging in the iron pnictide superconductor $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 9, 2009.

APÊNDICE I - PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudo sistemático da influência da distorção dos octaedros no MoO_2 e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ sobre as propriedades físicas destes materiais;
- b) Cálculos de densidades de estados e estrutura de bandas com diferentes quantidades de K e de O nas amostras afim de melhor comparar os resultados teóricos com os experimentais;
- c) Determinação do limite inferior de dopagem com K para o aparecimento de supercondutividade;
- d) Determinação da composição de monocristais de MoO_2 crescidos na presença de K para estudo de suas propriedades físicas intrínsecas;
- e) Determinação de evidência direta sobre o mecanismo unidimensional de condução através de medidas de fotoemissão de baixas energias; e
- f) Confirmação da correlação do estado metálico de Bose com o modelo de condução anômalo do Líquido de Luttinger.

APÊNDICE II - PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS E VISITAS

a) **Evento:** XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Água de Lindóia-SP (14 a 18 de maio de 2012).

Título do trabalho 1: Unusual metallic behavior in non-stoichiometric MoO_2 .

Título do trabalho 2: Influence of the Oxygen Content on MoO_2 .

Título do trabalho 3: Electrical and Magnetic Properties of the KM_4O_6 .

Título do trabalho 4: Anisotropic properties of MoO_2 (trabalho premiado da seção de pôster).

b) **Evento:** APS March Meeting 2012, Boston-MA, USA (27 de fevereiro a 2 de março de 2011).

Título do trabalho: Superconductivity in the K-Mo-O system.

c) **Evento:** IX Brazilian School of Superconductivity, Recife-PE (14 a 17 de dezembro de 2011).

Título do trabalho: Synthesis, structure and physical properties of the A_xMoO_2 .

d) **Evento:** VIII Escola Brasileira de Magnetismo, Ouro Preto-MG (16 a 21 de outubro de 2011).

Título do trabalho: Estrutura e magnetismo do condutor anômalo $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$.

e) **Evento:** X Encontro da SBPMat, Gramado-RS (25 a 29 de setembro de 2011).

Trabalho do trabalho: Superconductivity and Magnetism in $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$.

f) **Evento:** ESPCA-Advanced School on Anisotropic Conductors and Superconductors, Lorena-SP (08 a 19 de agosto de 2011).

Título do trabalho 1: Superconductivity and Magnetism in $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$.

Título do trabalho 2: Molybdates: one of the biggest families for studying anisotropic electrical conductivity.

g) **Evento:** International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Genobre, France (11 de julho de 2014).

Título do trabalho: Magnetic field-tuned a metal-insulator transition in K-doped MoO_2 .

h) **Visita:** Laboratório Nacional de Luz Sincrotron-LNLS, Campinas-SP (13 a 17 de fevereiro de 2012).

Trabalho: Medidas de Espectroscopia de fotoemissão de amostras do sistema K-Mo-O.

i) **Visita:** Laboratório do Professor John J. Neumeier no Departamento de Física da *Montana State University*, Bozeman-MT, nos EUA (23 de março a 23 de agosto de 2013).

Trabalho: Medidas de expansão térmica de alta resolução em amostras de MoO_2 e de $\text{K}_{0,05}\text{MoO}_2$.

APÊNDICE III – PUBLICAÇÕES

- 1) L. M. S. Alves, C. A. M. dos Santos, A. J. S. Machado, Sueh S. Benaion, B. S. de Lima, J. J. Neumeier, M. D. R. Marques, J. A. Aguiar, R. Mossaneck. Superconductivity and magnetism in the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. **Journal of Applied Physics**, v. 112, p. 073923, 2012.
- 2) A. J. S. Machado, S. Renosto, C. A. M. dos Santos and L. M. S. Alves. Book: Superconductors –Materials, Properties and Applications. Defect structure versus superconductivity in MeB_2 compounds (Me = refractory metals) and one-dimensional superconductors. **Chapter 3**, Published: October 17, 2012. ISBN 979-953-307-798-6.
- 3) A. D. Bortolozo, A. D. Gueiros, L. M. S. Alves, C. A. M. dos Santos. Influence of the fluoride atoms doping on the FeSe superconductors. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, p. 624-627, 2012.
- 4) M. Andrade, M. L. Maffei, L. M. S. Alves, C. A. M dos Santos, B. Ferreira, and A. F. Sartori. Microstructure and Metal-Insulator Transition in single crystalline KMnO_4O_6 . **Materials Research**, v. 15(6), p. 998-1002, 2012.
- 5) L. M. S. Alves, B. S. de Lima, C. A. M. dos Santos, J. J. Neumeier, J. B. Leão, A. Rabello, and S. Masunaga. Phase transition in K-doped MoO_2 . Submetido à Journal of Applied Physics (2014).
- 6) F. S. Oliveira, L. M. S. Alves, M. A. Brochado, B. S. de Lima, C. A. M. dos Santos, M. S da Luz, J. J. Neumeier, A. Rabello, and S. Masunaga. Evidence of a phase transition on MoO_2 single crystal. Para ser submetido (2014).
- 7) L. M. S. Alves, B. S. de Lima, M. S. da Luz, and C. A. M. dos Santos. Bose metal behavior in $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. Para ser submetido (2014).
- 8) L. M. S. Alves, S. S. Benaion, C. M. Romanelli, C. A. M. dos Santos, B. S. de Lima, F. S. Oliveira, A. J. S. Machado, R. J. O. Mossaneck, and E. Guedes, Power law electrical resistivity in non-stoichiometric MoO_2 . Para ser submetido (2014).
- 9) Bruno Sanches de Lima, Mário Sérgio da Luz, Felipe Souza Oliveira, Leandro Marcos Salgado Alves, Carlos Alberto Moreira dos Santos, Xiao Lin, Benoît Fauqué and Kamran Behnia. Ferroelasticity and superconductivity in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$. Para ser submetido (2014).