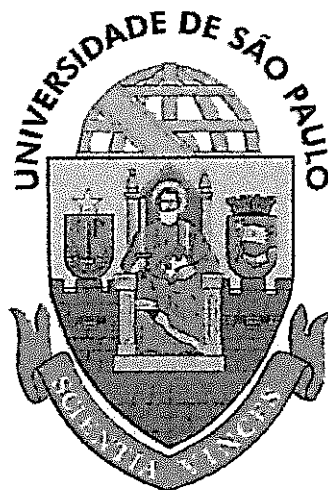




UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

“Condutores Quase-unidimensionais”

Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos

**Tese apresentada ao Departamento de
Engenharia de Materiais da EEL/USP
para obtenção do título de Livre-Docente**

Fevereiro de 2010

Dedicado

À minha esposa Cláudia e filhas Erika, Carla, e Carina

pelo apoio contínuo e incondicional

e

ao meu pai pelo apoio espiritual!

“As coisas mais belas que um homem pode ter são seu desenvolvimento científico e tecnológico, seu relacionamento humano e sobretudo Deus” (CAMS - 01/Jan/1990).

ÍNDICE

Resumo	2
Abstract	3
1) Introdução	4
1.1) Estrutura cristalina e condutividade elétrica em condutores bidimensionais	5
1.2) Estrutura cristalina e condutividade elétrica em condutores quase-unidimensionais	9
1.3) Modelos usados na descrição da condutividade elétrica de condutores quase-unidimensionais	16
1.3.1) Transição de Peierls e “Charge Density Wave” (CDW).	16
1.3.2) Modelo do líquido de Luttinger	20
2) Técnicas relevantes e procedimentos experimentais	24
2.1) Preparação das amostras	24
2.1.1) Compostos $ABO_{3,41}$ ($A = \text{La}$ or Sr e $B = \text{Ti}$ ou Nb)	24
2.1.2) Composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	29
2.1.3) Sistema $\text{K}_x\text{MoO}_{2,8}$	30
2.2) Difractometria de raios x	32
2.3) Análise química	33
2.4) Medidas de expansão térmica de alta resolução	33
2.5) Medidas de magnetização	39
2.6) Medidas de condutividade elétrica	39
2.6.1) Preparação dos contatos elétricos	40
2.6.2) Método de Montgomery	42
3) Resultados e discussão	50
3.1) Resultados de difratometria de raios x e análise química	50
3.1.1) Composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	50
3.1.2) Compostos $\text{LaTiO}_{3,41}$ e $\text{SrNbO}_{3,41}$	52
3.1.3) Composto $\text{K}_x\text{MoO}_{2,8}$	53

3.2) Método analítico para determinação das componentes de resistividade elétrica	58
3.3) Propriedades do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	70
3.3.1) Medidas de resistividade elétrica no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	70
3.3.2) Anisotropia na resistividade elétrica do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	72
3.3.3) Medidas de resistividade elétrica no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ em campo magnético	76
3.3.4) Expansão térmica e anisotropia no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	81
3.3.5) Desordem e supercondutividade no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	87
3.3.6) Comportamento quase-unidimensional no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	92
3.4) $\text{K}_x\text{MoO}_{2-d}$	94
3.4.1) Comportamento metálico anômalo no $\text{K}_x\text{MoO}_{2-d}$	94
3.4.2) Supercondutividade no sistema K-Mo-O	99
4) Conclusões	105
5) Referências	106
Apoio Financeiro	110
Colaboradores	110
Agradecimentos	110
Anexos (Publicações e resumos em encontros científicos).....	111

RESUMO

Este trabalho aborda aspectos fundamentais sobre o comportamento elétrico de condutores quase-unidimensionais. São apresentados resultados de condutividade elétrica, expansão térmica de altíssima resolução, medidas de magnetização e difratometria de raios x e de nêutrons obtidas em compostos quase-unidimensionais, com destaque para os seguintes óxidos: $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e $\text{ABO}_{3,41}$ ($\text{A} = \text{La}$ ou Sr e $\text{B} = \text{Ti}$ ou Nb).

Após estudo detalhado dos métodos de medição da condutividade elétrica em materiais anisotrópicos, foi desenvolvido um novo método completamente analítico para a realização destas medidas. Os procedimentos e resultados obtidos com o método de Montgomery modificado são apresentados em detalhe.

Medidas de condutividade elétrica de vários condutores anisotrópicos são discutidas à luz do mecanismo da transição de Peierls e do modelo do líquido de Luttinger (LL) para condutores unidimensionais. Os resultados reportados aqui e na literatura demonstram que o composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é o melhor exemplo para o modelo de LL. A descoberta recente do composto $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ por nosso grupo e os resultados preliminares já obtidos sugerem que este material é outro bom candidato a exemplo deste modelo.

A existência de supercondutividade e sua relação com a alta anisotropia nos compostos $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ é também discutida.

ABSTRACT

This work deals with fundamental aspects on electrical behavior of quasi-one-dimensional conductors. Results of electrical conductivity, high resolution thermal expansion, magnetization measurements, and x-ray and neutron diffraction are reported for the $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$, and $\text{ABO}_{3.41}$ ($\text{A} = \text{La}$ ou Sr or $\text{B} = \text{Ti}$ ou Nb) compounds.

After detailed study about methods for measuring electrical conductivity in anisotropic materials a new analytical method has been proposed. The procedures and results obtained with this Montgomery modified method are reported.

Electrical conductivity measurements performed in several anisotropic conductors are discussed within the framework of the Peierls transition and Luttinger liquid (LL) model for one-dimensional conductors. Results reported here and found on literature demonstrate that the $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ compound is the best known example for the LL model. Electrical resistivity measurements carried out in a recently discovered $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ material for our group have suggested that this is another candidate for example of a LL metal.

The existence of superconductivity and its correlation with high anisotropy in the $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ and $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ is also discussed.

1) Introdução:

Durante os últimos vinte anos grande atenção tem sido dada ao estudo de condutores com alta anisotropia. Alguns motivos relevantes estão relacionados ao fato que muitos deles podem ser supercondutores, como os supercondutores de alta temperatura crítica [1-3] e os novos supercondutores à base de ferro [4,5], ou apresentam altíssima anisotropia, como sais orgânicos [6,7], compostos inorgânicos como o NbSe_3 , TaS_3 [8-10], $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$ [10-12], $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [12-14] e nanotubos de carbono [15,16], que são comumente denominados de condutores quase-unidimensionais (1D). Esses condutores além de possuírem alta anisotropia estrutural, apresentam valores da condutividade elétrica nos três eixos cristalográficos muito distintos. Por conta de sua aparente simplicidade, condutores 1D têm sido muitos estudados recentemente. Vários modelos teóricos e interpretações experimentais têm aparecido na literatura com grande frequência [3,8,10]. Os aspectos mais importantes estão relacionados ao entendimento de transições metal-isolante em condutores anisotrópicos [7,8,11,12], relacionamento da anisotropia com possíveis mecanismos não convencionais de supercondutividade [3,16,17] e desvios do comportamento do líquido de Fermi 3D para 1D com várias previsões teóricas [16-20] como, por exemplo, a intrigante separação spin-carga [21].

Os principais modelos que descrevem estas características dos condutores 1D relacionam-se com os mecanismos da transição de Peierls para o estado de *charge density wave* (CDW) [8,10] e a teoria do líquido de Luttinger [21].

A seguir são apresentadas revisões sobre aspectos da anisotropia estrutural e da condutividade elétrica em compostos quase-unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D), bem como uma introdução aos aspectos gerais sobre os mecanismos da transição de Peierls e da teoria do líquido de Luttinger. Devido a sua maior simplicidade estrutural, iniciaremos o estudo do comportamento anisotrópico pelos condutores 2D.

1.1) Estrutura cristalina e condutividade elétrica em condutores bidimensionais:

Considerando as possíveis relações entre alta anisotropia e a supercondutividade de alta temperatura crítica (temperatura crítica supercondutora superior a 30 K), faremos uma breve revisão sobre as características estruturais básicas e o comportamento elétrico desses supercondutores.

Os supercondutores de alta temperatura crítica podem ser considerados atualmente constituídos de três classes, a saber: i) os supercondutores à base de cobre; ii) à base de ferro e iii) o MgB_2 . Todos eles são anisotrópicos e considerados como condutores quase-bidimensionais pela maioria dos pesquisadores.

Na Figura 1 são apresentadas as estruturas cristalinas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_C = 90 \text{ K}$) [22], $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_C = 38 \text{ K}$) [23] e MgB_2 ($T_C = 39 \text{ K}$) [24].

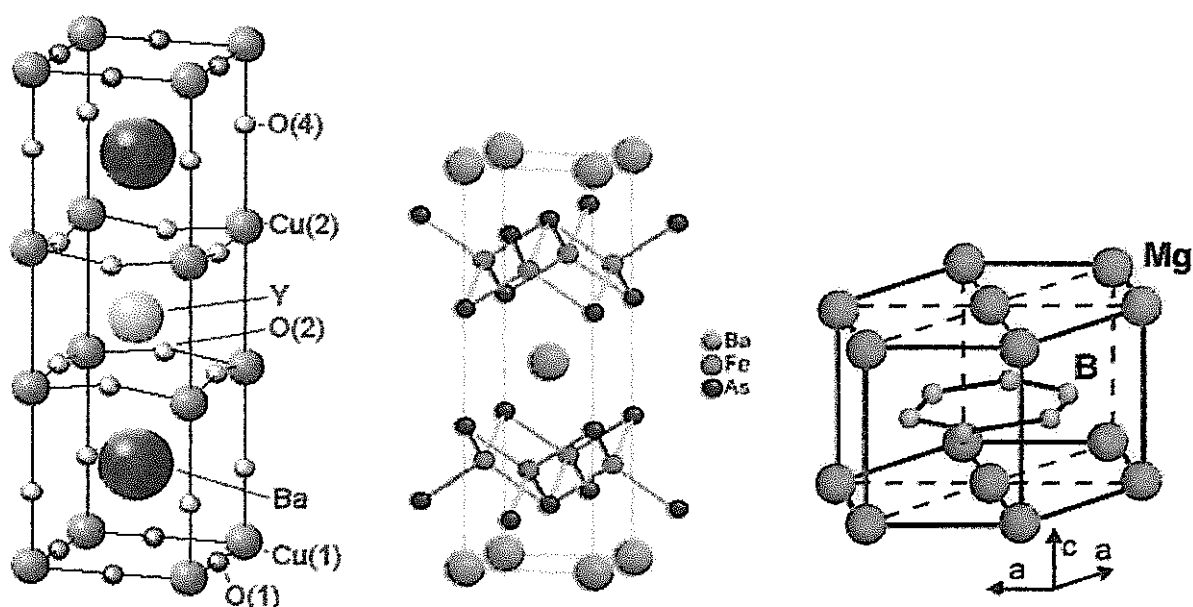


Figura 1 – Estruturas cristalinas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (à direita), BaFe_2As_2 (ao centro) e MgB_2 (à esquerda).

O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é ortorrômbico com os parâmetros de rede a muito próximo de b (pseudo-tetragonal), o BaFe_2As_2 é tetragonal e o MgB_2 é hexagonal.

Em geral, o comportamento 2D pode ser observado através de várias propriedades físicas. Um exemplo comum é o estudo do comportamento da expansão térmica ($\Delta L/L_{300}$) em função da temperatura para as várias direções cristalográficas. Na Figura 2 é mostrado o resultado típico da expansão térmica para o $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, reconhecidamente um material 2D [25].

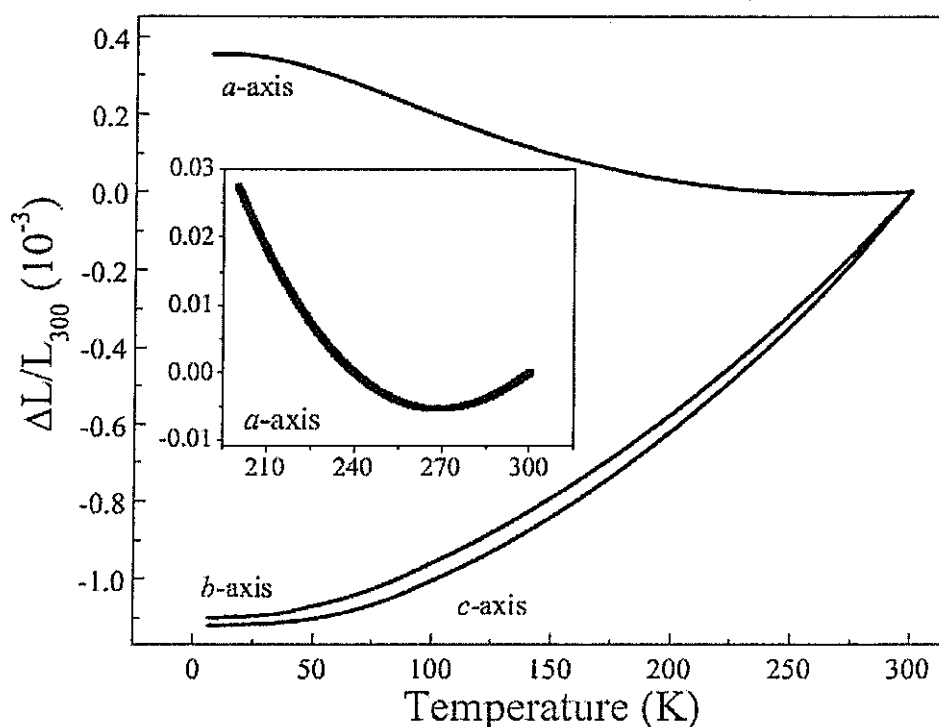


Figura 2 – Resultado de expansão térmica de alta resolução obtido em monocristal de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [25]. O comportamento similar ao longo dos eixos b e c demonstram que o material possui característica bidimensional. Retirado da referência 25.

Como há um caráter quase bidimensional da estrutura cristalina, as expansões térmicas em função da temperatura em duas direções cristalográficas possuem comportamentos muito parecidos, como pode ser observado

para os eixos b e c do $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. O comportamento ao longo do eixo a demonstra a alta anisotropia estrutural do composto em relação aos eixos b e c .

Dados de condutividade nas várias direções cristalográficas de materiais supercondutores de alta T_C mostram que o plano basal de suas estruturas cristalinas são os responsáveis pelas altas condutividades elétricas desses materiais. Resultados da resistividade elétrica em função da temperatura para os três eixos cristalográficos de um monocristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [2] são apresentados na Figura 3.

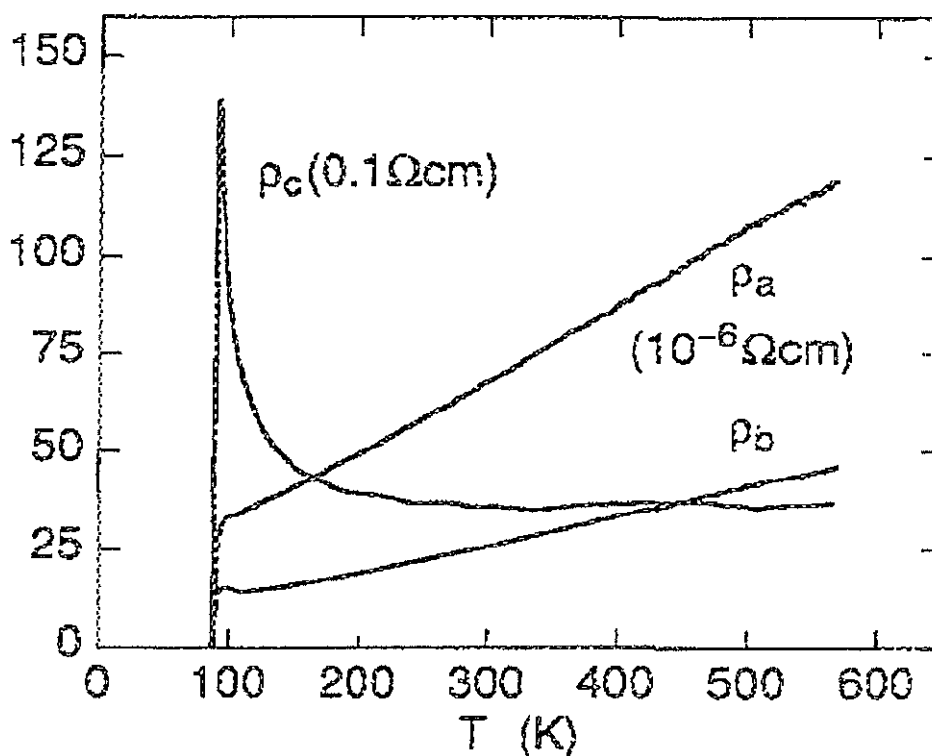


Figura 3 – Resistividade elétrica para os eixos a , b e c de um monocristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. A razão de anisotropia entre o eixo c e o plano basal é da ordem de 10^5 , o que revela o caráter 2D deste supercondutor. Retirado da referência 2.

Pode-se notar que a razão da resistividade elétrica para eixos a e b (plano basal) é da ordem da unidade. A razão da resistividade elétrica no eixo c em relação ao valor no plano ab , $\rho_{ab} \equiv (\rho_a \rho_b)^{1/2}$, fornece valores de anisotropia ($\Gamma \equiv \rho_c / \rho_{ab}$) de 10^5 . Resultados típicos deste parâmetro para supercondutores de alta temperatura crítica variam entre as ordens 100 e 10000 para os diversos cupratos. Resultados para compostos supercondutores à base de ferro e MgB_2 fornecem valores de Γ de 4 ± 1 [5] e de ~ 2 [26], respectivamente, demonstrando a alta anisotropia nas propriedades elétricas também destes compostos.

A diferença entre os valores da resistividade nos eixos a e b mostradas nas curvas de resistividade elétrica da Figura 3 têm sido muitas vezes atribuídas a erros experimentais relacionados à geometria das amostras. Em função disso e de seus aspectos estruturais, os cupratos supercondutores são considerados possuírem caráter 2D, sendo o plano basal o responsável pela alta condutividade nesses materiais [1,2].

Entretanto, vale a pena ressaltar que, no início dessa década, vários pesquisadores observaram anisotropias na resistividade elétrica do plano basal de vários supercondutores de alta temperatura crítica [3]. Eles argumentaram que as diferenças observadas nas resistividades são evidências do caráter 1D desses materiais e estão relacionadas com estruturas denominadas “*stripes*” ou canais de carga [3]. A existência de alta anisotropia e sua possível correlação com o aparecimento de supercondutividade é um dos aspectos mais intrigantes da supercondutividade de alta temperatura crítica e tem recebido contínua atenção da comunidade científica [1-5,8,16].

1.2) Estrutura cristalina e condutividade elétrica em condutores quase-unidimensionais:

Diferentemente dos compostos 2D, os condutores quase-unidimensionais possuem estruturas cristalinas tridimensionais mais complexas. Exemplos disso são os compostos de estrutura monoclinica como o $A_x\text{MoO}_3$ ($A = \text{K, Tl, Rb}$) [10,12], $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [12,27] e $\text{ABO}_{3,41}$ ($A = \text{La, Sr}$ e $B = \text{Ti, Nb}$) [28], que são reconhecidamente alguns dos melhores e mais estudados exemplos de condutores quase-1D.

Nas Figuras 4 e 5 são apresentadas as estruturas cristalinas do $A_x\text{MoO}_3$ e do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, respectivamente.

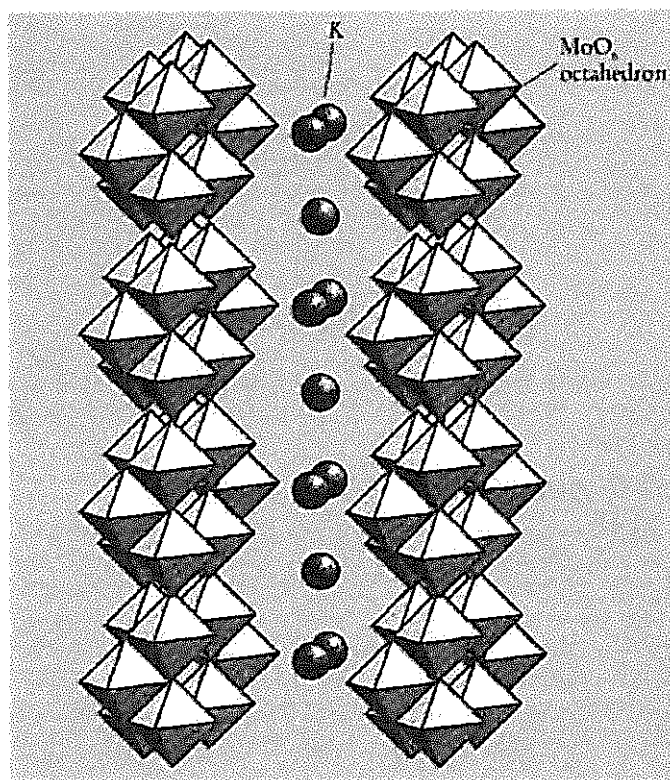


Figura 4 – Estrutura cristalina do $A_x\text{MoO}_3$ com $A = \text{K, Tl}$ ou Rb . Ao longo da direção vertical dessa figura encontram-se canais infinitos de Mo-O que fornecem o caráter quase-unidimensional desse composto. Retirado da referência 10.

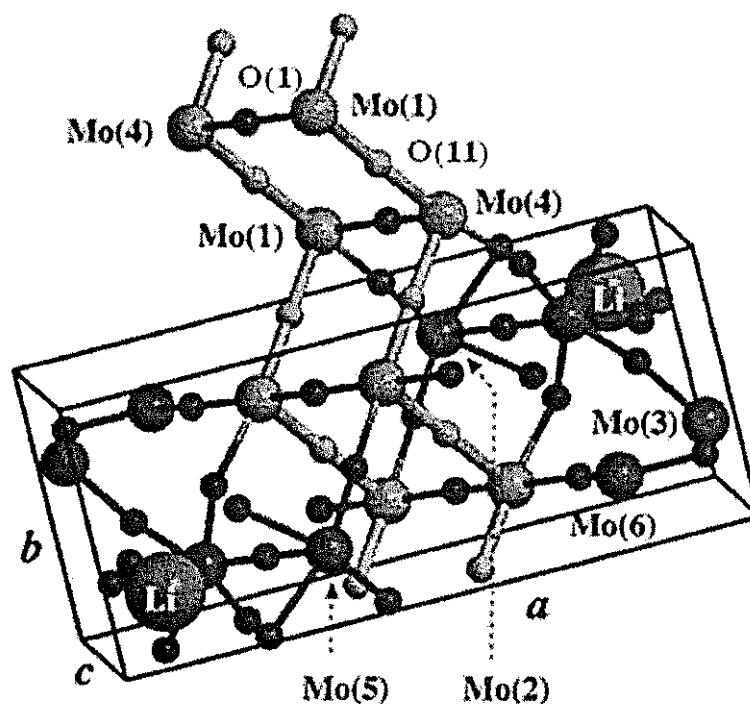


Figura 5 – Estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Ao longo do eixo b estão dispostas as ligações de $\text{Mo}(4)\text{-O}(11)\text{-Mo}(1)$ em zig-zag. Elas formam canais infinitos ao longo do eixo b e propiciam o caráter quase-unidimensional do composto. Retirado da referência 27.

O A_xMoO_3 possui estrutura de octaedros de MoO_6 intercalados com um metal alcalino. Na direção vertical da Figura 4 (eixo b da estrutura cristalina) estão os canais de Mo-O infinitos que propiciam o caráter 1D desse material.

Já o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ possui uma estrutura cristalina mais complicada. Entretanto, as ligações de $\text{Mo}(1)\text{-O}(11)\text{-Mo}(4)$ em zig-zag também formam canais infinitos ao longo do eixo b que são considerados os responsáveis pela alta condutividade elétrica [12] e pelo caráter quase 1D desse composto [27].

De uma maneira geral, compostos tridimensionais com comportamento elétrico quase unidimensional possuem ligações com alta condutividade em uma dada direção cristalográfica [14,27]. Exceção a essa regra são os materiais obtidos propositalmente confeccionados com geometria quase-unidimensional, como filamentos nanométricos ou nanotubos de carbono [10,15].

Dentre os vários materiais quase 1D reportados, escolheu-se os compostos $A_x\text{MoO}_3$, $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ e $\text{ABO}_{3,41}$ para a realização deste trabalho. O motivo é que o primeiro é o material mais utilizado no estudo da transição Peierls [10], o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é considerado o melhor exemplo para o modelo do líquido de Luttinger [14,24] e os compostos de estequiometria $\text{ABO}_{3,41}$ possuem as maiores razões de anisotropia conhecida dentre os materiais condutores [28].

A seguir é feita uma introdução ao estudo do comportamento da condutividade elétrica de condutores quase-1D.

Nas Figuras 6 e 7 são apresentadas medidas da resistividade elétrica em função da temperatura ao longo do eixo b , onde estão os canais infinitos de Mo-O (“*easy axis*”), e no eixo c para monocristais de $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ e $A_x\text{MoO}_3$, respectivamente.

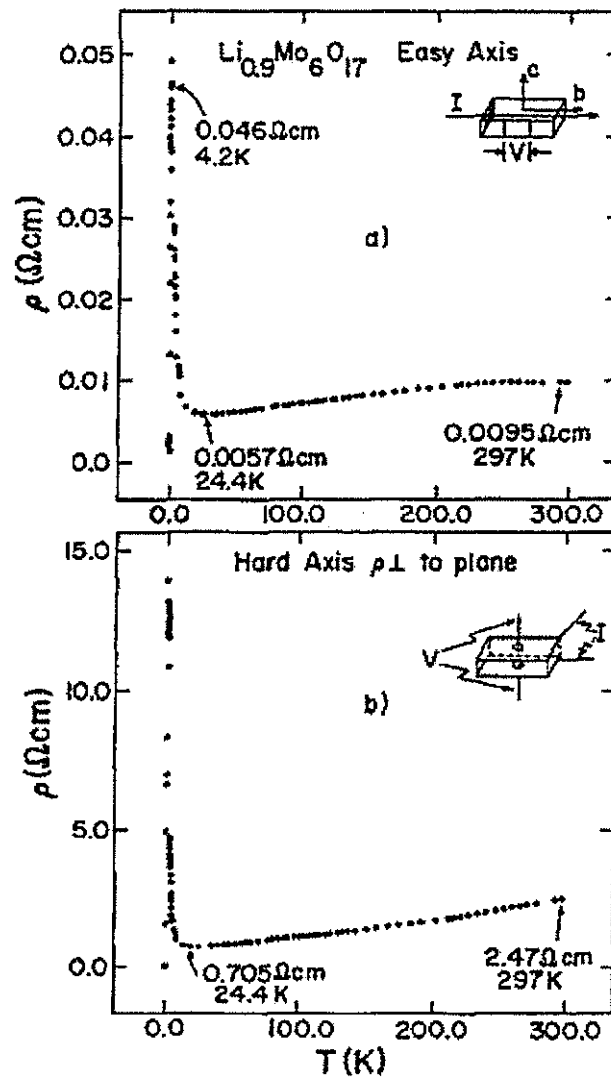


Figura 6 - Medidas de resistividade elétrica do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ ao longo (a) e perpendicularmente (b) ao eixo b da estrutura cristalina. Uma transição do regime metálico para isolante ocorre em aproximadamente 24 K. A 1,9 K o material torna-se supercondutor. Retirado da referência 12.

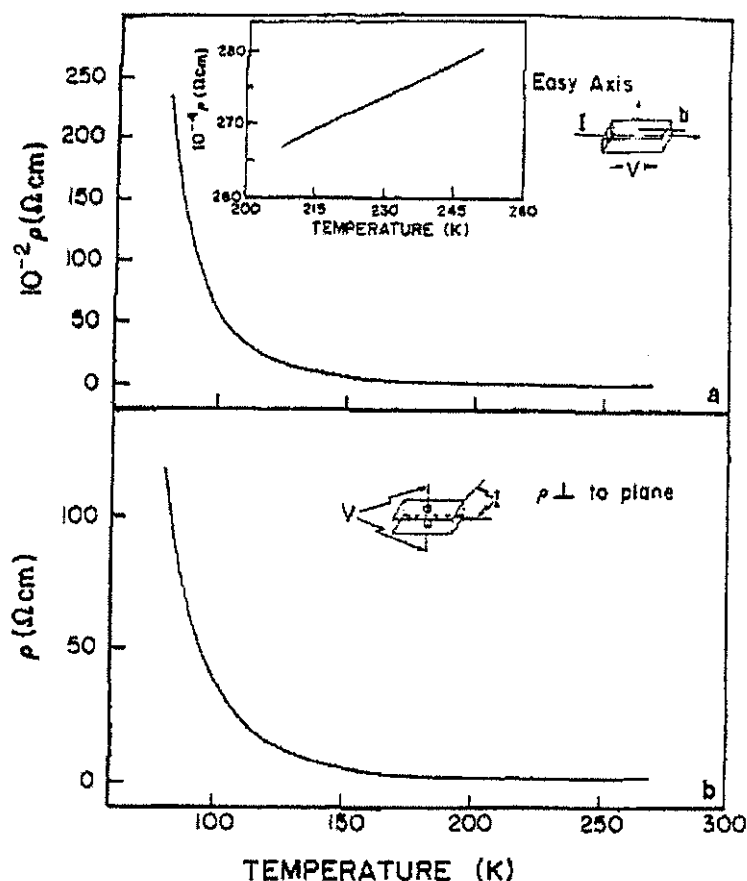


Figura 7 - Medidas de resistividade elétrica do $\text{Tl}_{0.3}\text{MoO}_3$ ao longo (a) e perpendicularmente (b) ao eixo b da estrutura cristalina. No inserto é possível ver o comportamento metálico do material em altas temperaturas. Em 180 K, o $\text{Tl}_{0.3}\text{MoO}_3$ exibe uma transição do regime metálico para isolante. Retirado da referência 12.

A razão de anisotropia da resistividade $\rho_{\perp}/\rho_b$ à temperatura ambiente é da ordem de centenas tanto no $\text{Tl}_{0.3}\text{MoO}_3$ quanto no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ mostrando a alta anisotropia destes compostos.

A condutividade elétrica do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ ao longo dos canais condutores de Mo-O-Mo (eixo b) é 200 vezes maior que no eixo perpendicular [12]. A 1,9 K o material torna-se supercondutor. Acima de aproximadamente 24 K, ele tem comportamento metálico e exibe mudança para isolante em bai-

xas temperaturas. Esta transição para isolante é um tema de pesquisa bastante relevante atualmente e é um dos objetos de discussão desse trabalho.

Na Figura 7 é possível observar medidas de resistividade elétrica do $\text{Tl}_{0,3}\text{MoO}_3$ ao longo e perpendicularmente ao eixo b . A condutividade elétrica ao longo dos canais condutores de Mo-O é 100 vezes maior que no eixo perpendicular. No inserto da Figura 7a é possível se observar o comportamento metálico de $\rho_b(T)$ em altas temperaturas. Em 180 K, o $\text{Tl}_{0,3}\text{MoO}_3$ exibe uma transição para isolante que será discutida mais adiante. Resultados similares mostram que os compostos $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ e $\text{Rb}_{0,3}\text{MoO}_3$ possuem a mesma estrutura cristalina do $\text{Tl}_{0,3}\text{MoO}_3$ e exibem comportamentos elétricos similares. Para mais detalhes sobre esta família consulte o artigo de revisão de M. Greenblatt [12].

Por fim, vale a pena ressaltar que, muito embora os resultados resistividade elétrica ao longo do eixo a não tenham sido apresentados nas referências relativas as Figuras 6 e 7, seus autores já argumentavam que estes compostos eram quase-1D. Valores da razão de resistividade à temperatura ambiente reportados apresentam $\rho_b : \rho_c : \rho_a = 1 : 10 : 250$ no $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [12]

Na Figura 8 são apresentadas curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para as várias direções cristalográficas de um monocristal de $\text{SrNbO}_{3,41}$ [28,29]. O fator de anisotropia deste composto é de $\rho_a : \rho_b : \rho_c = 1 : 100 : 10000$, o que dá a esse material o título de condutor com a maior anisotropia conhecida. A resistividade elétrica deste composto em função da temperatura tem um comportamento bastante complicado. É metálico entre 50 e 120 K nos eixos a e b e é semicondutor nas várias direções em todos os outros intervalos de temperatura.

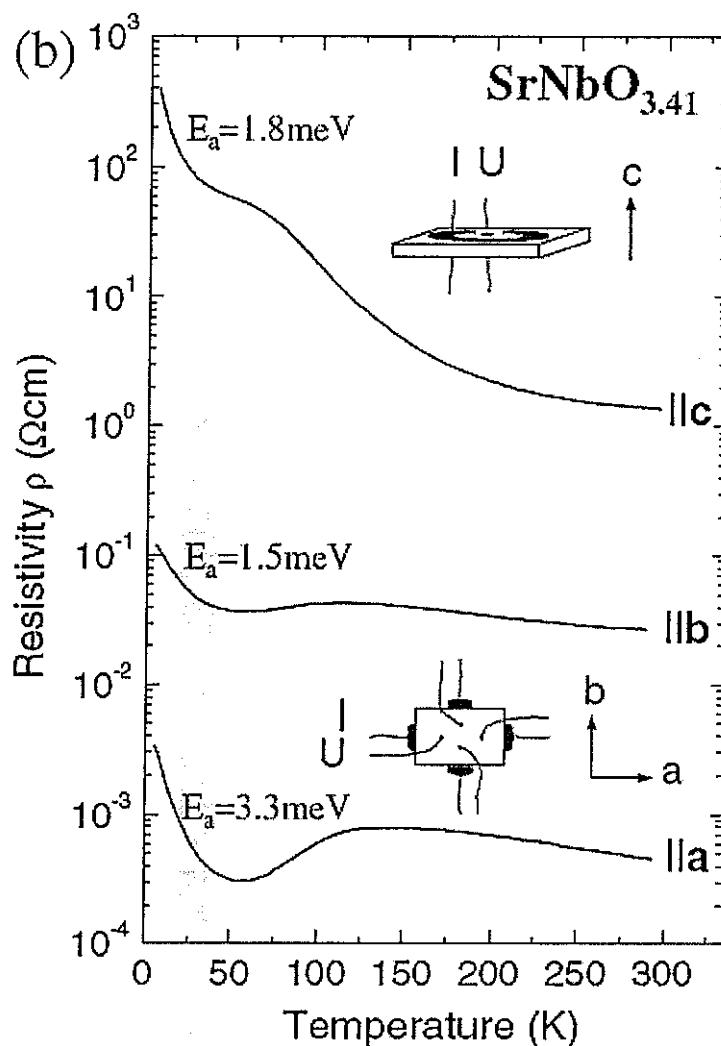


Figura 8 - Medidas de resistividade elétrica do $\text{SrNbO}_{3.41}$ ao longo dos três eixos cristalográficos a , b e c . O composto exibe maior anisotropia conhecida dentre os materiais condutores ($\rho_a : \rho_b : \rho_c = 1 : 100 : 10000$). Retirado da referência 29.

Variações dos elementos químicos nesta estequiometria $\text{ABO}_{3.41}$ podem ser realizadas e uma grande família de compostos pode ser formada. Todos os membros dessa família são altamente anisotrópicos [28]. O estudo sobre a altíssima anisotropia destes compostos continua como objeto de grande atenção da comunidade científica.

Por fim, vale a pena ressaltar que, nos três resultados de resistividade elétrica das Figuras 6, 7 e 8, pode-se notar que os métodos utilizados para se

encontrar a resistividade elétrica nos vários eixos cristalográficos, particularmente no eixo perpendicular, estão sujeitos a grandes erros em seus valores absolutos. Isso ocorre devido às espessuras muito finas e aos tamanhos muito pequenos dos monocristais, o que torna o uso do método padrão das quatro pontas em algumas direções impraticável. Isso faz com que outros métodos sejam utilizados [12,28]. Como veremos mais adiante, a técnica mais conveniente nestes casos é descrita pelo método de Montgomery para medidas de resistividade em materiais anisotrópicos [30]. Este trabalho reavaliará o comportamento elétrico de compostos anisotrópicos utilizando uma modificação do método de Montgomery. Os parâmetros de anisotropia do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ e $\text{SrNbO}_{3,41}$ são também reavaliados neste trabalho.

1.3) Modelos usados na descrição da condutividade elétrica de condutores quase-unidimensionais

Embora exista uma vasta discussão teórica e experimental que aborda resultados experimentais e teóricos acerca da condutividade elétrica em condutores unidimensionais, trataremos aqui os dois modelos mais importantes que ocorrem nestes condutores: a transição de Peierls para o estado de “Charge Density Wave” (CDW) e a teoria do líquido de Luttinger (LL).

1.3.1) Transição de Peierls e “Charge Density Wave” (CDW)

Uma rede unidimensional constituída de átomos dispostos ordenadamente produz um perfil de densidade de portadores de carga livres homogeneamente distribuídos ao longo da rede [10] (veja lado esquerda da Figura 9a). No intervalo do vetor de onda k entre $-\pi/a$ a π/a , com a sendo o parâmetro da rede unidimensional, a energia dos elétrons é contínua e todos os

estados eletrônicos são permitidos. Para uma distribuição eletrônica em que o nível de Fermi encontra-se entre $0 < k_F < \pi/a$, então o material possui elétrons livres com um comportamento de metal unidimensional (Figura 9a à direita). Caso um material unidimensional apresente efeitos de modulação ou incomensurabilidade de sua rede cristalina, a densidade eletrônica homogênea da situação anterior é radicalmente alterada (veja lado esquerdo da Figura 9b). Se a densidade eletrônica adquire uma periodicidade devido à distorção com uma distância de modulação λ_C , tal que $\lambda_C = \pi/k_F$, então haverá o aparecimento de um *gap* de energia exatamente no nível de Fermi. Isto fará com que o material unidimensional deixe de ser metálico e torne-se isolante (estado CDW). Essa transição é denominada transição Peierls em homenagem a Rudolf Peierls que propôs este modelo em um de seus livros em 1933.

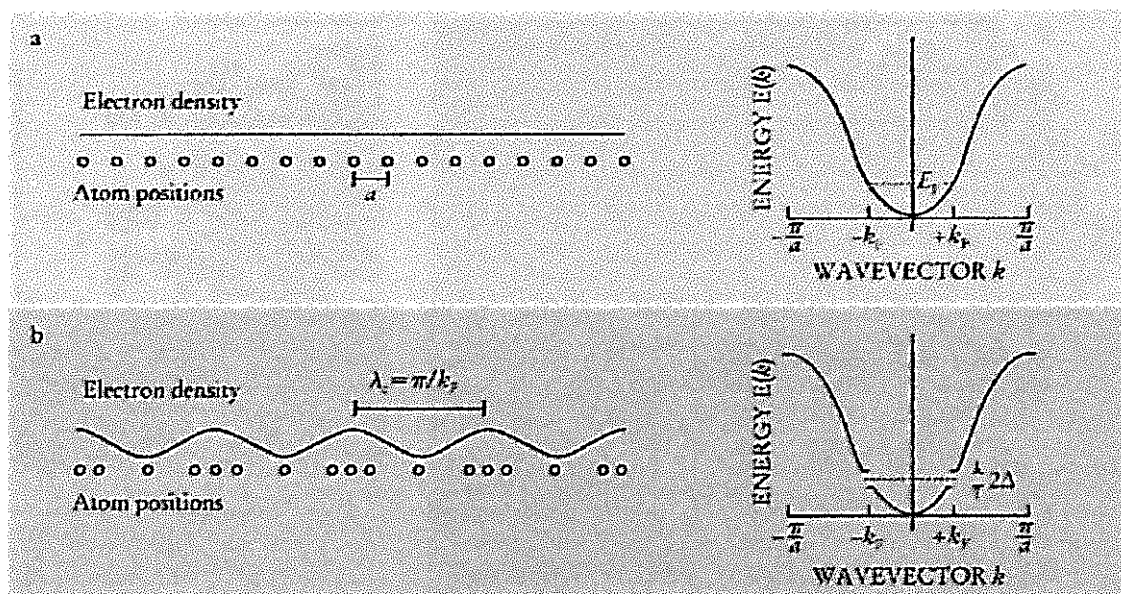


Figura 9 – Em (a) é mostrada uma rede unidimensional com distribuição homogênea de cargas (à esquerda), bem como os níveis de energia dos elétrons com $0 < k_F < \pi/a$ (à direita). (b) Quando uma mudança estrutural ocorre com uma periodicidade $\lambda_C = \pi/k_F$, o material sofre uma transição de Peierls para o estado CDW. Retirado da referência 10.

Como esse efeito envolve mudança na estrutura eletrônica, na rede cristalina e nas energias envolvidas com os estados abaixo e acima da transição, muitas propriedades físicas são capazes de permitir sua detecção. O exemplo mais importante parece ser o do $K_{0,3}MoO_3$, cuja transição para o estado CDW foi observada por uma variedade de técnicas experimentais, destacando-se medidas de expansão térmica por dilatometria e por difratometria em função da temperatura, estudo de picos de incomensurabilidade por difratometria de alta resolução, medidas de condutividade elétrica e óptica, e medidas de calor específico [10,11,31-36]. Nas Figuras 10 e 11 são apresentados resultados de calor específico (Figura 10a), expansão térmica (Figura 10b) e intensidade do pico de difração relacionados com distorções estruturais (Figura 11) no $K_{0,3}MoO_3$.

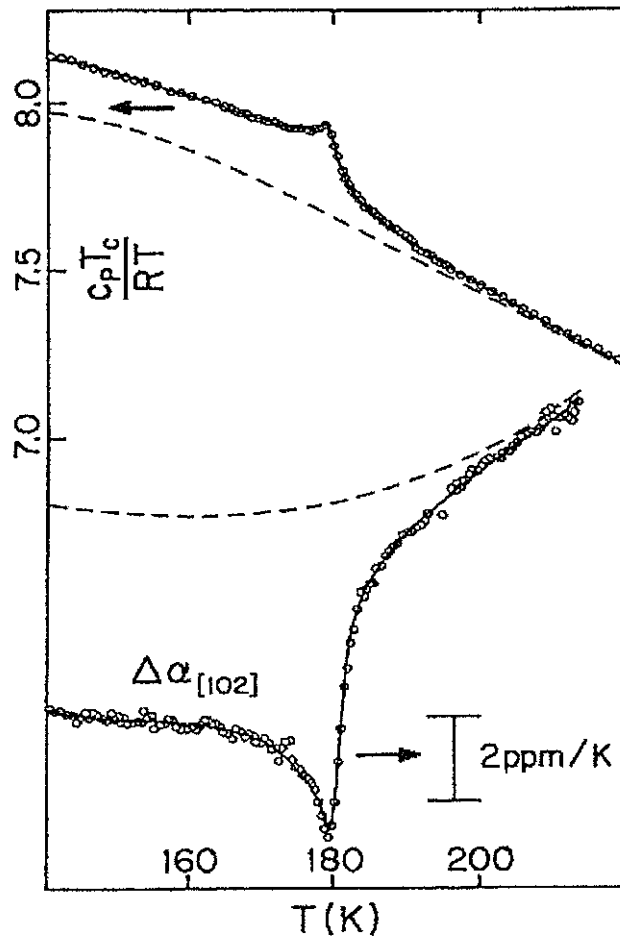


Figura 10 – Medidas de (a) calor específico e (b) expansão térmica em função da temperatura para o $K_{0,3}MoO_3$. Uma mudança estrutural pode ser observada em 180 K. Retirado da referência 32.

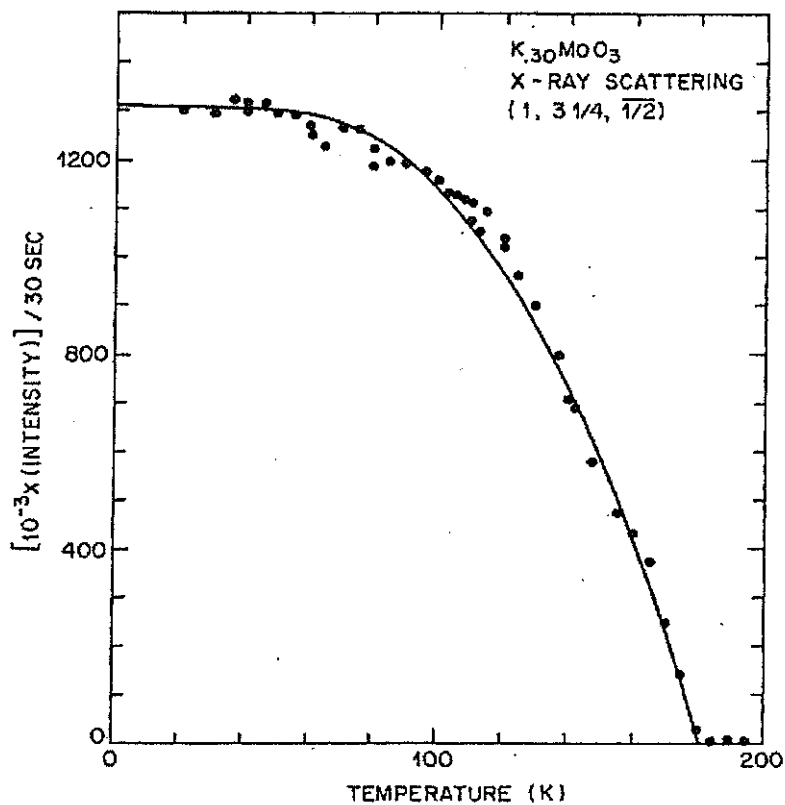


Figura 11 – Intensidade de um dos picos de difração relacionados à incomensurabilidade no $K_{0.3}MoO_3$ abaixo de 180 K. Retirado da referência 34.

Em todos os resultados fica evidente a existência de uma transição estrutural a 180 K no $K_{0.3}MoO_3$. Estes resultados associados à transição metal-isolante observadas nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura [11,12,36], e ao caráter unidimensional da estrutura cristalina [10,12] (veja discussões sobre Figuras 4 e 7 novamente) mostram excelente concordância com o modelo da transição de Peierls.

1.3.2) Modelo do líquido de Luttinger

O transporte elétrico em metais é usualmente descrito pela teoria do líquido de Fermi tridimensional que prevê que, mesmo na presença de interações de Coulomb, as excitações elementares dos elétrons comportam-se como elétrons sem interação (quase-partículas), preservando a descontinuidade da distribuição de portadores no nível de Fermi. Porém, Luttinger mostrou que o modelo do líquido de Fermi falha em sistemas 1D [14,18,19,21]. Mesmo interações de Coulomb fracas levam a fortes perturbações que destroem a descontinuidade da distribuição eletrônica nas proximidades do nível de Fermi [21].

Este modelo, denominado de líquido de Luttinger (LL), prevê que elétrons, partículas carregadas e descritas por distribuição do tipo Fermi-Dirac (spin semi-inteiro), podem sofrer o efeito denominado separação spin-carga, onde os entes resultantes seguem estatísticas de partículas bosônicas (spin nulo ou inteiro) com movimentos independentes [21]. Na Figura 12 é mostrada uma seqüência de imagens onde é possível visualizar o intrigante efeito de separação spin-carga (veja descrição do efeito na legenda da figura).

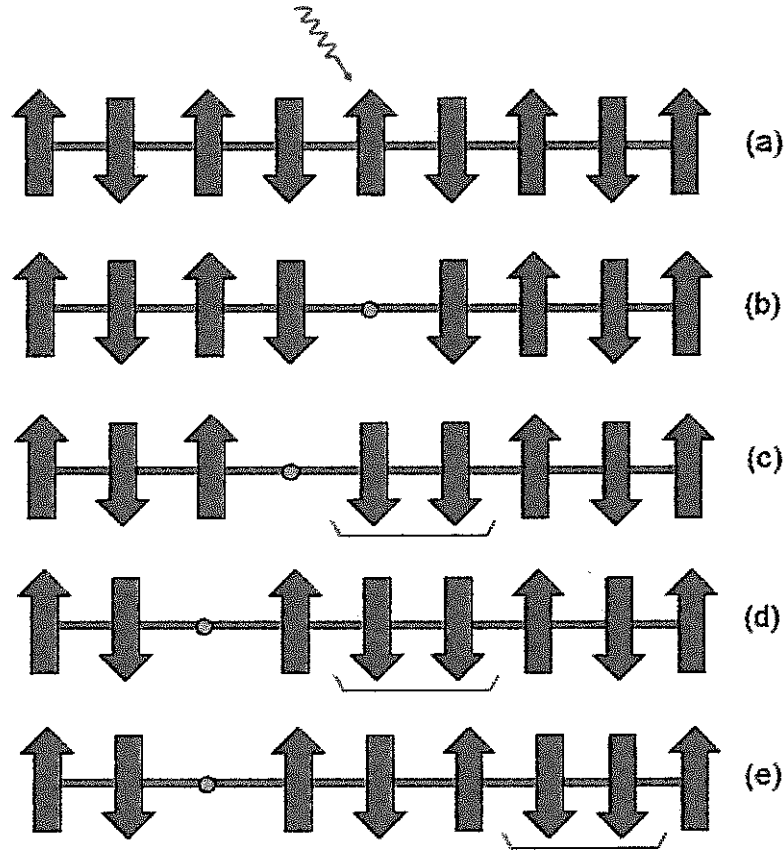


Figura 12 – Em (a) um fóton com energia suficiente para arrancar um elétron incide sobre uma cadeia 1D antiferromagnética. A figura (b) mostra a rede 1D com um buraco. Em (c) o elétron da esquerda com spin para baixo caminha para o buraco formando um par de elétrons com spin para baixo (indicado por um colchete deitado). Como consequência, o buraco caminha para a esquerda. Em (d) outro elétron da esquerda caminha para o buraco. Em (e) o elétron a direita do par formado na figura (c) troca de posição com outro elétron a sua direita formando um novo par de elétrons com spin para baixo. De uma forma geral, uma carga $-2e$ com spin inteiro caminha para a direita, enquanto uma carga $+e$ sem spin caminha para a esquerda. Como os tempos de movimentos são distintos, este processo forma o mecanismo denominado separação spin-carga previsto no modelo de LL.

Outra previsão importante do modelo de LL é que ele prediz que as funções de correlação são descritas por leis de potência com um expoente anômalo α , que está relacionado com o grau de interação coulombiana [14,21]. No nível de Fermi, como já mencionado, a densidade eletrônica perde sua descontinuidade no sistema 1D, passando a ser descrita por uma função contínua do tipo $n(k) = (k - k_F)^\alpha$, onde α é o expoente anômalo [14]. Isto tem levado vários pesquisadores teóricos a demonstrar matematicamente que o modelo do LL impõe que muitos parâmetros físicos mensuráveis, como a condutividade térmica e resistividade, também sejam descritas por leis de potência em função da temperatura [37,38].

Com base nessas previsões, muitos experimentalistas têm procurado por exemplos reais de materiais que apresentem comportamentos do LL. Alguns candidatos são os condutores quase-1D orgânicos, como o $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [38], nanotubos de carbono [15] e compostos inorgânicos, como NbSe_3 e TaS_3 e $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [8,11-13], além dos compostos isolantes de cadeias 1D com spins antiferromagnéticos, como o Sr_2CuO_3 e SrCuO_2 [39]. Um problema na busca por exemplos para o modelo do LL é a existência de transições para o estado CDW que acontecem comumente nos sistemas quase-1D, dificultando o estudo em baixas temperaturas.

Existem vários resultados na literatura sobre ajustes experimentais da resistividade elétrica em função da temperatura ($\rho \sim T^\beta$), além de outras propriedades físicas [16,38]. Um exemplo de resistividade elétrica em função da temperatura para o composto orgânico $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ é apresentado na figura 13, onde é possível notar que, acima da transição CDW a aproximadamente 12 K, o comportamento de $\log \rho(T)$ no eixo mais condutor (eixo a) é linear com $\log T$, indicando uma lei de potência entre essas duas grandezas [38].

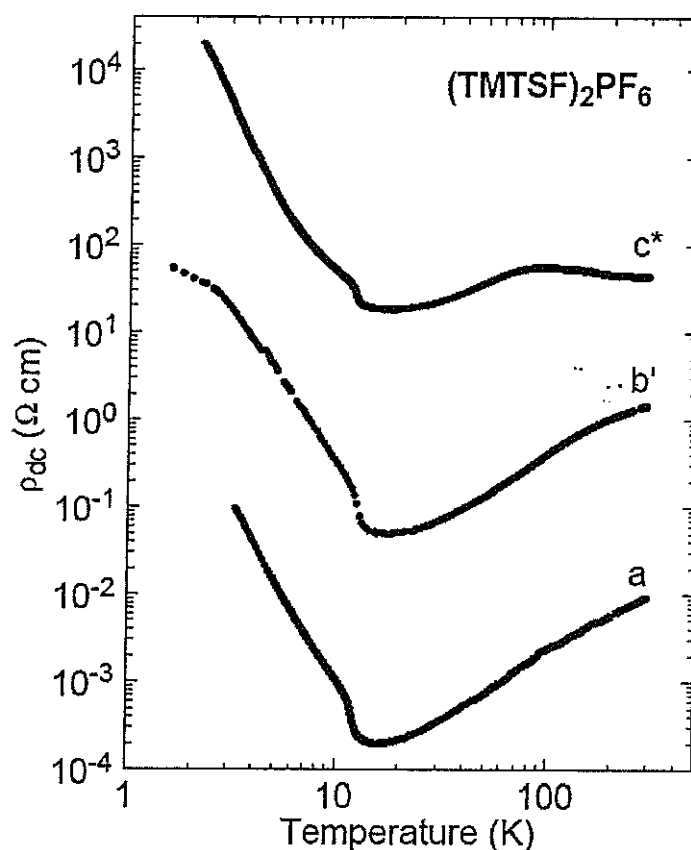


Figura 13 - Resistividade elétrica do $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ exibindo comportamento de lei de potência acima da temperatura do estado CDW (~ 12 K). Retirado de referência 38.

Atualmente, o condutor quase-1D que assume a posição de melhor exemplo para o modelo do LL é o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ devido a vários resultados de anisotropia na condutividade elétrica, medidas de fotoemissão e cálculos de estrutura de bandas [14,27].

Resultados obtidos neste trabalho não só concordam com essa afirmação, como fornece novos dados para essa discussão.

2) Técnicas relevantes e procedimentos experimentais:

2.1) Preparação das amostras:

2.1.1) Compostos $ABO_{3,41}$ (A = La or Sr e B = Ti ou Nb):

Monocristais de $LaTiO_{3,41}$ e $SrNbO_{3,41}$ foram preparados por fusão total em forno óptico com o objetivo de estudar o comportamento da condutividade elétrica destes materiais, que possuem as maiores anisotropias nas propriedades elétricas conhecidas [28,29].

A fotografia do forno óptico para o crescimento dos monocristais é mostrado na Figura 14.

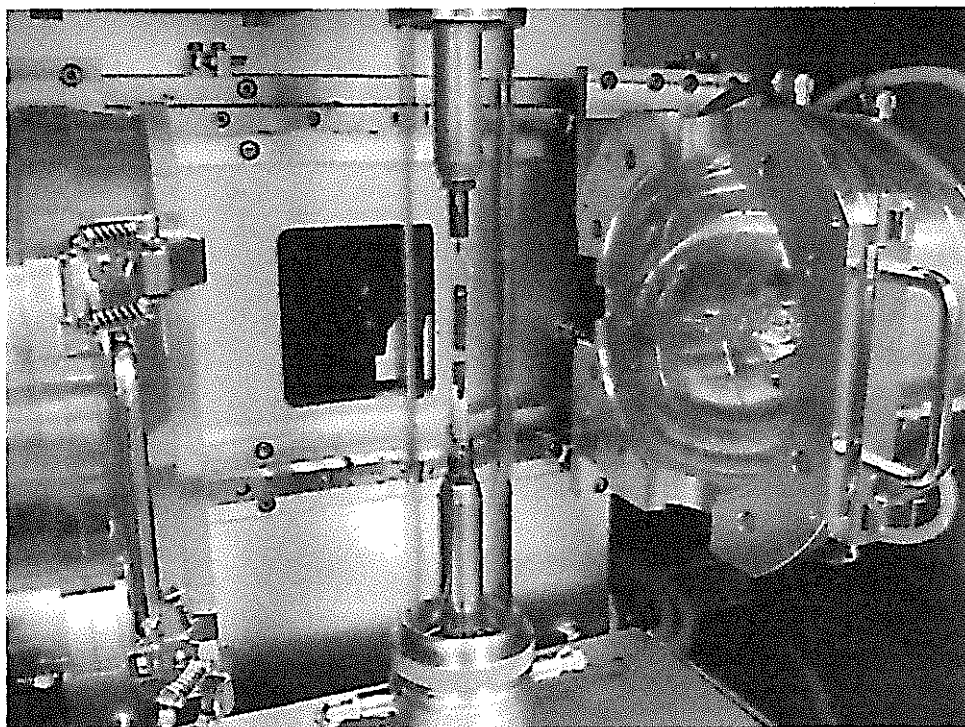


Figura 14 – Fotografia da parte interna do forno óptico. Podem ser observadas as cavidades elípticas, uma das lâmpadas de alta potência, as varetas de alimentação e semente, o tubo de quartzo para controle da atmosfera de trabalho e uma câmera CCD, ao fundo, para acompanhamento “in situ” dos tratamentos térmicos. A zona quente tem aproximadamente 1 mm de altura e 1 cm de diâmetro. A cavidade elíptica tem cerca de 20 cm de comprimento e uma vareta típica possui 1 cm de diâmetro.

O forno consiste de duas cavidades elípticas com superfícies recobertas com ouro extremamente refletoras que são resfriadas com água. Nos pontos focais de cada cavidade existem lâmpadas halogênicas de alta potência (500 a 3000 W). Os outros pontos focais estão na posição da amostra, que é comumente referida como zona quente. A amostra do material a ser crescido consiste de duas varetas, a de baixo sendo a semente e a de cima a alimentação, que são tipicamente compostas de materiais policristalinos, conforme será apresentado mais adiante. As varetas são colocadas em tubo de quartzo que serve para os seguintes propósitos: (1) manter a cavidade elíptica limpa; (2) permitir uma variedade de reações com gases a diferentes pressões; e (3) permitir reações a pressões elevadas (~ 970 kPa) se um tubo opcional é utilizado. Em um crescimento típico, as varetas semente e de alimentação são colocadas próximas, girando em sentidos opostos para homogeneizar a mistura e equilibrar a temperatura local. Aumenta-se a temperatura até que ocorra a fusão. Após a fusão, o sistema é deixado parado por 30 ou 40 minutos para atingir o equilíbrio térmico. Uma vez atingido o equilíbrio térmico, um ajuste fino da potência é realizado e as varetas são em seguida unidas. Um motor de passo controla o movimento vertical da vareta semente e de alimentação através da zona quente (velocidade típica de alguns milímetros por hora). A temperatura máxima na zona quente é de 2150°C , o que é muito maior que as obtidas por fornos resistivos. Os movimentos verticais independentes das varetas de alimentação e semente, e lâmpadas são completamente controlados por computador.

Na Figura 15 é mostrada uma fotografia, obtida com câmera CCD, da região quente do forno óptico. Neste ponto ocorre a fusão das varetas e a conseqüente cristalização com o movimento vertical para baixo.



Figura 15 – Imagem típica do interior do forno óptico durante experimento de crescimento dos monocristais de $\text{LaTiO}_{3,41}$ e $\text{SrNbO}_{3,41}$.

Para o crescimento dos monocristais, foram usadas varetas policristalinas de semente e alimentação que foram obtidas com aproximadamente 10 cm de comprimento por prensagem hidrostática em tubo de borracha, com posterior tratamento térmico de sinterização (veja Figura 16(a)). Posteriormente, as varetas foram cortadas em tamanhos adequados e adaptadas aos suportes do forno conforme mostra a Figura 16(b).

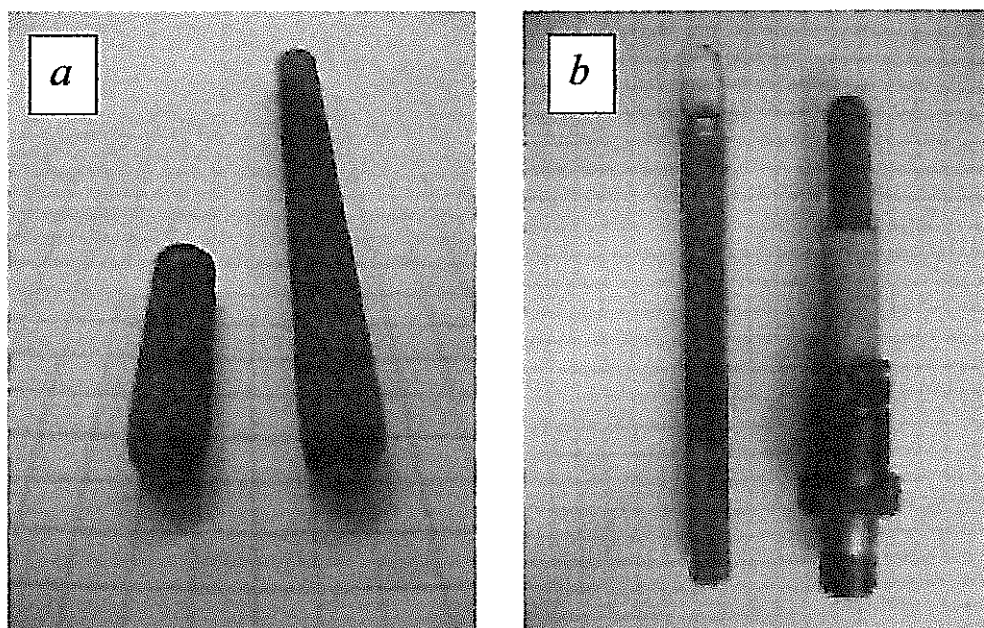


Figura 16 – (a) Varetas policristalinas após tratamento de sinterização. Em (b) é mostrado as amostras já preparadas para serem introduzidas no forno óptico (veja novamente a Figura 14).

Em seguida, o forno foi ajustado e os tratamentos térmicos foram realizados seguindo-se procedimentos descritos acima. Monocristais típicos obtidos por esse processo podem ser visualizados na Figura 17.

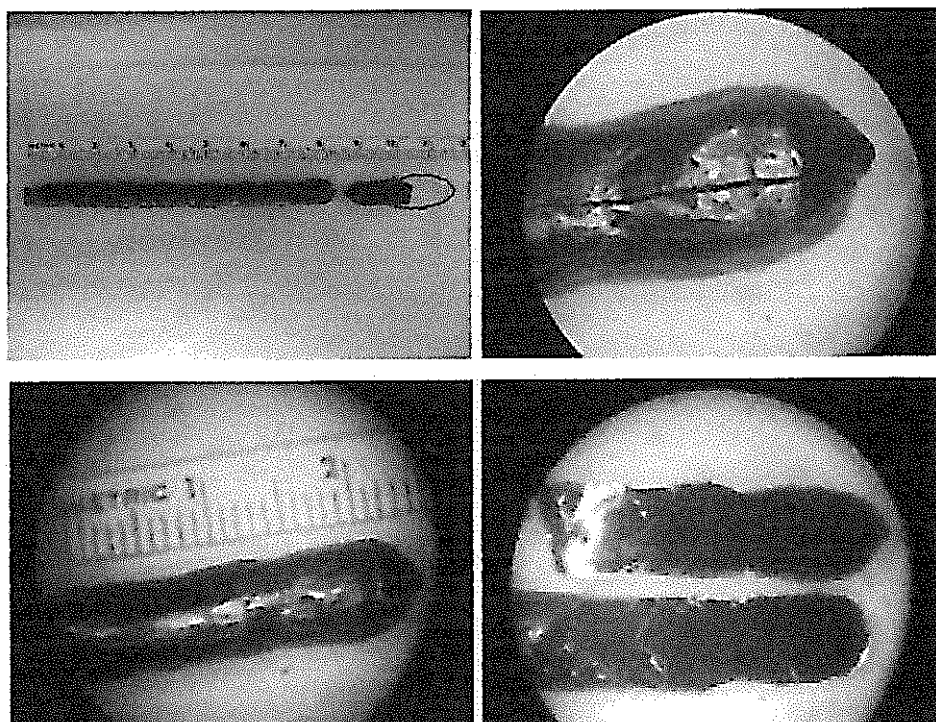


Figura 17 – Sequências de fotos mostrando uma barra cristalina típica de $\text{LaTiO}_{3.41}$ obtida pelo método de fusão em forno óptico. A vareta possui cerca de 10 cm e os cristais da ordem de 10 a 20 mm por 5 mm de diâmetro. À direita pode-se notar uma trinca e os cristais obtidos a partir dela.

Foram obtidas barras de 10 a 15 cm de comprimento com diâmetro aproximado de 5 mm. Dessa forma foram produzidos muitos monocristais de dimensões de dezenas de milímetros foram obtidos.

2.1.2) Composto $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$:

Com o objetivo de aprofundar o estudo das propriedades físicas do composto $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, considerado o exemplo o mais importante do modelo do líquido de Luttinger [21], foram preparadas amostras monocristalinas pelo método do fluxo seguindo um procedimento similar ao reportado por Greenblatt [12].

Basicamente, o processo consistiu em misturar pós de MoO_2 , MoO_3 e Li_2MoO_4 pesados em proporções adequadas em “glove box”. O composto Li_2MoO_4 foi previamente obtido por fusão total a aproximadamente 1050°C a partir de uma mistura de MoO_3 e Li_2CO_3 em proporções adequadas. Mistura contendo MoO_2 , MoO_3 e Li_2MoO_4 foi selada a vácuo em ampola de quartzo e tratada preliminarmente por 4 dias a 565°C . Posteriormente, o tubo foi colocado em forno Lindberg tubular de três zonas em região contendo gradiente de temperatura compatível com as temperaturas 640, 626, 600, 490°C referentes às posições 0, 7, 10 e 15 cm ao longo do tubo de quartzo. Após 10 dias de tratamento sob essas condições, o tubo foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente e inspecionado em estereoscópio. Após separação manual e química com ácido clorídrico e/ou nítrico muitos monocristais foram encontrados.

Depois do processo de separação visual (os monocristais refletem a luz com colocação violeta metálico intenso), foram realizadas caracterizações envolvendo difratometria de raios x e medidas de resistência elétrica em função da temperatura. Na Figura 18 são mostradas fotografias de vários monocristais obtidos por repetição do processo descrito acima.

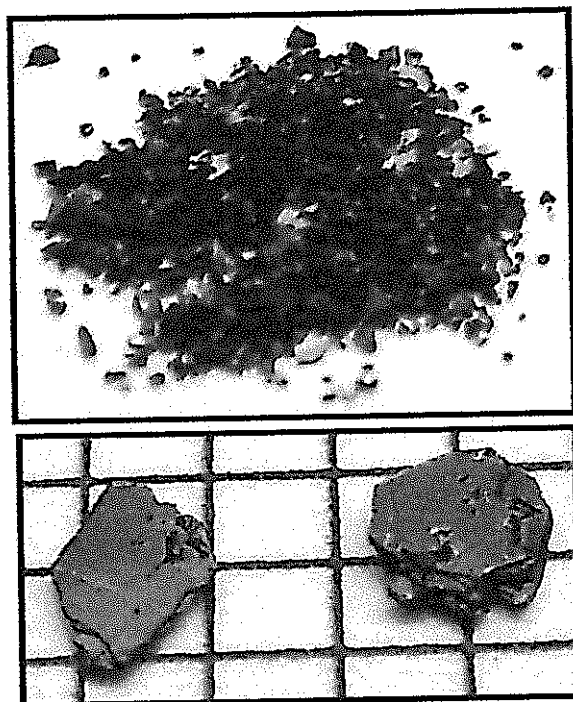


Figura 18 – Fotografia de vários de monocristais de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ separados manualmente (acima). Abaixo é mostrada fotografia do formato e tamanho típicos dos monocristais de maior tamanho (cerca de 2 mm lado por 0,5 mm de espessura).

2.1.3) Sistema $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$:

Interessados em estudar compostos condutores do sistema K-Mo-O, amostras policristalinas de composição nominal $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ foram produzidas pelo método convencional de reação do estado sólido. Os seguintes pós comerciais de alta pureza de Mo metálico, MoO_3 e K_2CO_3 foram reagidos com K_2MoO_4 .

K_2MoO_4 que foi preparado da seguinte forma: K_2CO_3 e MoO_3 foram pesados em proporções adequadas e misturados em almofariz. Em seguida, o pó foi levado ao forno para o tratamento térmico. A temperatura foi elevada de 100 para 400°C, permanecendo por um período de 24h. Em seguida a

temperatura foi elevada para 700°C, permanecendo por mais 24h, reduzindo posteriormente para 60°C. Tanto as taxas de aquecimento quanto de resfriamento foram de 100°C/h. Todos os tratamentos térmicos para obtenção do precursor foram realizados ao ar. Devido às propriedades deliqüescentes do K_2MoO_4 , mesmo depois de alguns dias guardados em dessecadores, ele foi seco antes de ser utilizado a 300°C por um período mínimo de 12h. O precursor K_2MoO_4 foi caracterizado por difração de raios x e comparado com dados de sua ficha cristalográfica [40].

Depois de obtenção do precursor K_2MoO_4 na forma monofásica, todos os reagentes foram misturados em proporções adequadas para a obtenção de amostras de composição $K_xMoO_{2-\delta}$, com x entre 0 e 0,25. A mistura dos pós dos reagentes foi prensada sob uma carga de 2,5 toneladas aplicada usando-se matrizes quadradas de aço inox com seção de 8 x 8 mm². As pastilhas foram encapsuladas a vácuo ou com uma pequena pressão de argônio em tubos de quartzo. Um pré-tratamento térmico foi feito elevando-se a temperatura do forno de 100°C para 400°C. Essa temperatura foi mantida por um período de 24h e em seguida elevada para 700°C. O tempo de tratamento nesta temperatura dependeu da composição das amostras. Finalmente o forno foi resfriado até a temperatura ambiente. As taxas de aquecimentos e resfriamentos utilizadas foram de 100°C/h.

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

2.2. Difratometria de raios x:

Após a preparação das amostras, as mesmas foram caracterizadas por difratometria de raios x através do método de pó (geometria θ - 2θ) e por difratometria Laue para determinação da orientação cristalográfica de alguns monocristais. Após a obtenção dos monocristais dos compostos $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ e $\text{ABO}_{3,41}$ ($A = \text{La}$ ou Sr e $B = \text{Ti}$ ou Nb), alguns cristais foram selecionados em estereoscópio e moídos com cuidado. Para a realização da análise de difratometria de raios x de amostras do sistema $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$, pequena fração das amostras policristalinas foram retiradas das pastilhas. Os pós dos diferentes materiais foram depositados sobre placas de vidro contendo graxa de silicone (amorfa) e montadas em difratômetro de raios x com tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de Níquel. O programa computacional “PowderCell” 2.4 [41] foi utilizado para realizar simulações das estruturas e fazer comparações com os difratogramas experimentais. Todos os resultados foram comparados com dados cristalográficos previamente publicados na literatura [28].

2.3) Análise química:

Com o objetivo de determinar a composição de alguns materiais, foram realizadas análise química em colaboração com o Prof. Dr. Hércio Jose Izário Filho do Departamento de Engenharia Química da EEL-USP. Foram utilizados dois métodos, a espectroscopia de absorção atômica de chama (*flame atomic absorption spectroscopy*) e ICP (*inductively coupled plasma*).

2.4) Medidas de expansão térmica de alta resolução:

A julgar pela importância de medidas de expansão térmica, é surpreendente que existam poucos grupos ao redor do mundo que se dedicam à medição desta propriedade física. Uma das técnicas mais usadas envolve células capacitivas construídas com partes metálicas, cujo trabalho é mais simples. Estas células geralmente são muito eficientes para medição de efeitos onde a temperatura pode ser fixada, como por exemplo, no caso de medidas de efeitos magneto-elástico [42] ou quando os efeitos de dilatação das amostras em estudo são extremantes significativos, como nas transições de fase [43]. No que se refere aos estudos de altíssima resolução, em especial, em escalas de *angstroms* ou *sub-angstroms*, o uso destas células é menos eficaz, pois quando o material a ser estudado possui baixíssimos coeficientes de expansão térmica em relação aos dos metais utilizados na confecção de células capacitivas, os últimos resultam em uma contribuição significativamente maior para a dilatação térmica do que os materiais objetos de estudo. Para dar uma idéia mais clara desse efeito, na Figura 19 é possível observar-se as correções necessárias se uma célula capacitiva de cobre fosse usada para a medição da dilatação térmica de MgB_2 , que possui baixo coeficiente de expansão térmica. O resultado é comparado com a correção usando-se uma célula de quartzo.

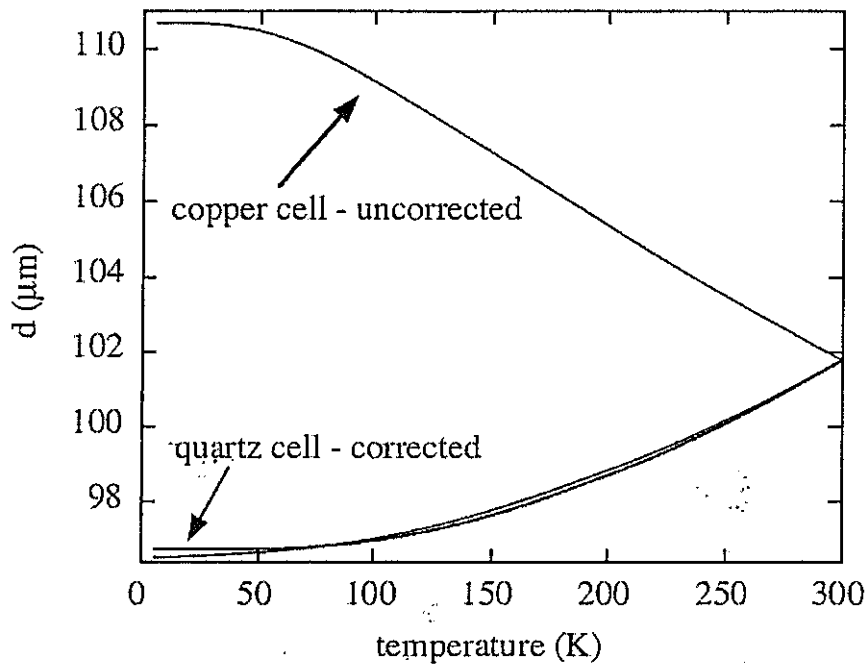


Figura 19 – Comparação de resultados de expansão térmica de MgB_2 obtidos com célula capacitiva de quartzo com uma simulação usando célula de cobre. A curva mais escura mostra a abertura do capacitor em função da temperatura como medida. A outra curva mais próxima leva em conta a correção devido à expansão térmica do quartzo. A curva acima seria o resultado obtido com uma célula de cobre. Retirado da referência 44.

Devido a esse motivo, o Dr. John Jacob Neumeier, colaborador desse trabalho no exterior (MSU – Montana, USA), vem desenvolvendo a técnica de expansão térmica de alta resolução utilizando células capacitivas construídas com materiais de baixíssimo coeficiente de expansão térmica. Um dos materiais mais importantes que atende este requisito é o quartzo de alta pureza.

Na Figura 20 é mostrado um desenho esquemático e uma fotografia de uma das células de quartzo de ultima geração desenvolvida durante a realização deste trabalho.

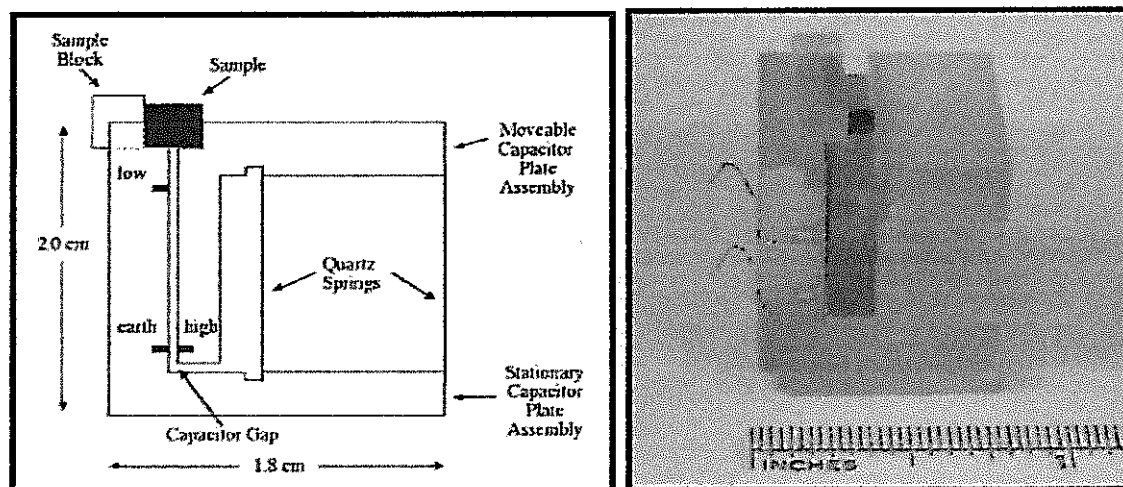


Figura 20 – Perfil esquemático (à esquerda) e fotografia de uma célula capacitiva de quartzo (à direita). Observe a abertura do capacitor (capacitor gap) e as molas (springs) que suportam a peça de quartzo em formato de L. Retirado da referência 44.

Podem ser observadas duas peças com formato de L em oposição, sendo que a separação entre estas duas partes forma um capacitor e tem dimensões comparáveis a espessura de uma folha de papel. O L superior é suportado por duas finas placas de quartzo que servem como “molas” (*quartz springs*), permitindo o movimento relativo entre as placas capacitivas. Os únicos materiais que constituem a célula que não são construídos de quartzo são duas camadas micrométricas de cromo e ouro para formar as placas do capacitor, além de cola especial (suspensão de talco e metasilicato de sódio) que suporta as duas placas finas de quartzo. O movimento relativo das placas do capacitor se dá por conta da expansão ou contração da amostra, bem como devido a própria expansão térmica do quartzo que constitui a célula,

com uma pequeníssima contribuição das camadas metálicas das placas capacitivas e da cola que suporta as “molas”.

Baseado nas medidas de capacitância, a expansão térmica $\Delta L/L_{300}$ pode ser calculada através da equação $\Delta L/L_{300} = k/L_{300} [1/C_{300} - 1/C(T)]$, onde k é uma constante que depende dos parâmetros geométricos da célula capacitiva e é determinada pela medição da capacitância da célula de quartzo vazia e com uma amostra padrão de cobre, C_{300} e $C(T)$ são as capacitâncias a temperatura ambiente e a uma temperatura T qualquer. O coeficiente de expansão térmica linear, α , pode ser diretamente obtido deste resultado através do cálculo da diferencial $d(\Delta L/L_{300})/dT$ dos resultados experimentais.

Para dar uma idéia ainda mais clara do nível de precisão desta técnica, nas Figuras 21 e 22 são mostrados alguns resultados sobre sensibilidade. Na Figura 21 são mostradas medidas da capacitância C , com ampliação na região de baixas temperaturas, onde a mesma deveria ser constante, permitindo uma avaliação do desvio padrão da medição.

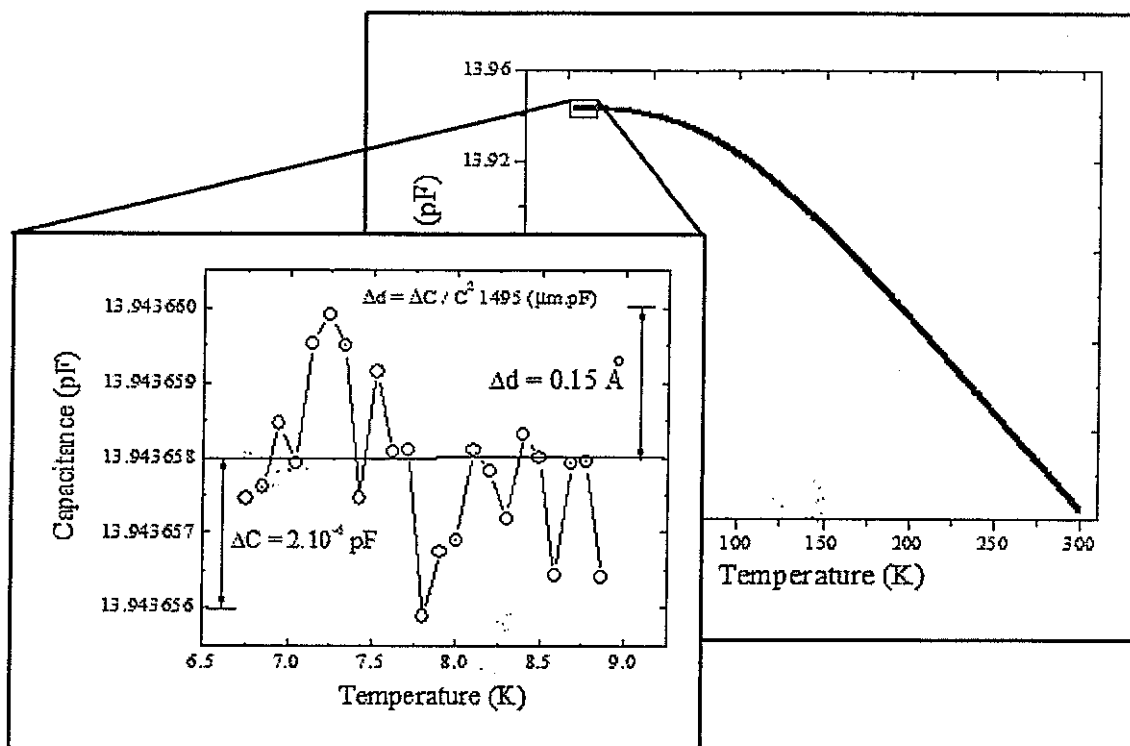


Figura 21 – Medida típica da capacitância em função da temperatura utilizando-se uma célula capacitiva de quartzo. A ampliação na região de baixa temperatura permite uma avaliação da precisão desta técnica. Observe a variação da capacitância ($\Delta C = 2.10^{-6}$ pF) e a conseqüente variação no comprimento da amostra ($\Delta d = 0,15$ Å).

A barra da esquerda representa uma variação de 2.10^{-6} pF na capacitância na figura ampliada, enquanto a da direita mostra uma variação de 0,15 Å no comprimento de uma amostra de aproximadamente 2,5 mm de comprimento. Isto dá uma resolução cerca de 1000 vezes maior do que a precisão relativa em experimentos baseados em técnicas difratométricas (0,001 Å/100 Å).

Para a realização deste tipo de medição, faz-se necessária a utilização de pontes capacitivas de altíssima resolução. A mais importante no mercado atualmente é da empresa Andeen-Hagerling (modelo 2500A) que possui resolução de 10^{-7} pF e estabilidade de 1 ppm/ano.

Para uma comparação da precisão da técnica capacitiva, usando uma célula de quartzo, e da precisão obtida por difratometria de raios-x, observe a Figura 22 para amostras de Na_xCoO_2 .

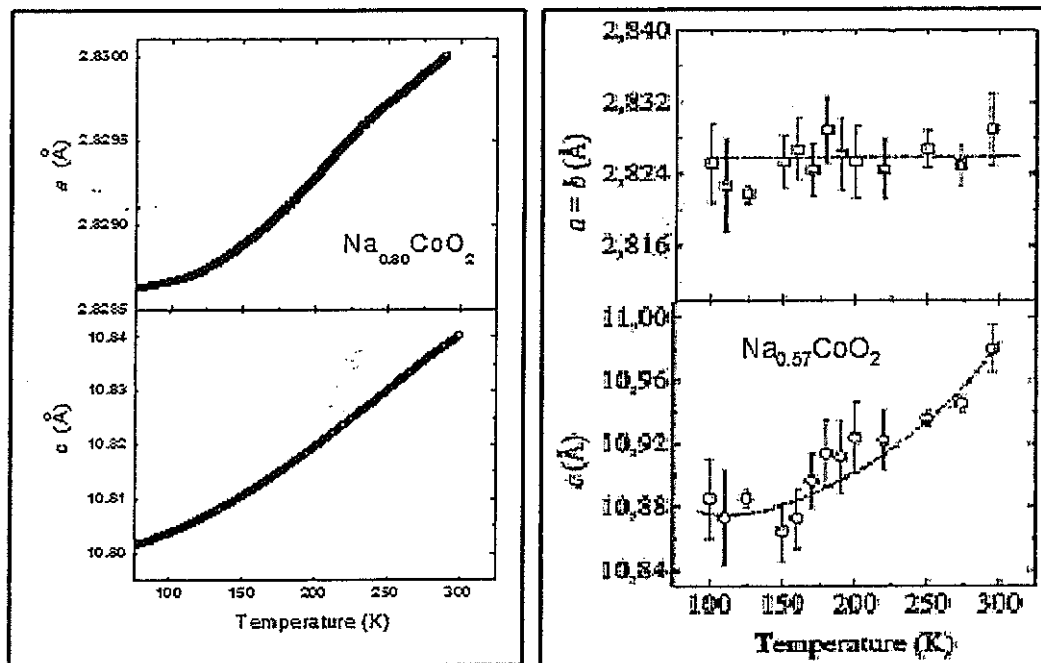


Figura 22 – Comparação dos parâmetros de rede no Na_xCoO_2 obtidos usando-se (a) a técnica capacitiva com célula de quartz e (b) difratometria à temperatura fixa (Adaptado da referências 43 e 45).

Outra grande vantagem da técnica capacitiva é que ela é permite medição contínua em função da temperatura (entre 5 e 10 pontos por Kelvin), o que não ocorre no caso das técnicas difratométricas (compare, por exemplo, o número de pontos nas Figuras 22 a e b).

Devido a alta precisão da técnica capacitiva, ela permite a verificação de efeitos comumente não observáveis com técnicas difratométricas, como poderá ser observado na discussão dos resultados de expansão térmica de monocristais do composto $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$.

2.5) Medidas de magnetização

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura foram efetuadas em um MPMS de 5T (UNICAMP - Campinas) ou em magnetômetro VSM-SQUID de 7T (UCI, Irvine-USA) ambos da *Quantum Design*. Em geral, pequenas amostras em forma de barras foram colocadas em suportes de plástico, que foram introduzidos na região homogênea do campo magnético. As amostras analisadas foram estudadas principalmente através de curvas de magnetização em função da temperatura entre 1,8 e 300 K a baixo campo aplicado (100 ou 200 Oe) através de medidas ZFC (medida da magnetização após resfriamento da amostra a campo magnético nulo) e FC (medida da magnetização com resfriamento da amostra no campo magnético de interesse). Algumas amostras também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas fixas.

2.6) Medidas de condutividade elétrica

Medidas da condutividade elétrica foram realizadas em PPMS da *Quantum Design*, no MagLabExa da *Oxford Instruments* ou em criostatos Janis. Em geral, as medições foram realizadas no intervalo de 4 a 300 K, em campos magnéticos aplicados de 0 até 9T. Algumas medições da resistividade elétrica do composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ foram realizadas com um sistema de He3 inserido no PPMS (MSU, Bozeman-USA) para obtenção de temperaturas de aproximadamente 0,3 K.

2.6.1) Preparação dos contatos elétricos

Em todos os casos, os contatos elétricos foram avaliados quanto a sua qualidade no que diz respeito à baixa resistência elétrica e boa resistência mecânica. Foram utilizados dois tipos de configurações: i) o método padrão das quatro pontas e ii) uma técnica baseada no método de Montgomery para medidas de resistividade elétrica em materiais anisotrópicos [30].

Foram utilizados fios de cobre ou platina conectados às amostras com tinta ou epóxi de prata. Em alguns casos, houve a necessidade de depositar-se ouro, por *sputtering*, para melhorar os contatos elétricos entre as amostras e os fios de medição. Isso foi realizado com a deposição de uma fina camada de ouro nos locais em que os contatos elétricos de tensão e correntes eram conectados nas amostras, como mostra o esquema da Figura 23. Para medidas das amostras pelo método das quatro pontas os depósitos de ouro foram efetuados seguindo-se o esquema da parte superior da Figura 23. No caso das medidas de anisotropia, o ouro foi depositado nos vértices de amostras retangulares, seguindo o procedimento mostrado na parte inferior da mesma figura.

Seguindo-se esses procedimentos, foram obtidos contatos elétricos ôhmicos, com baixa resistência de contato ($< 1\Omega$) e excelente resistência mecânica.

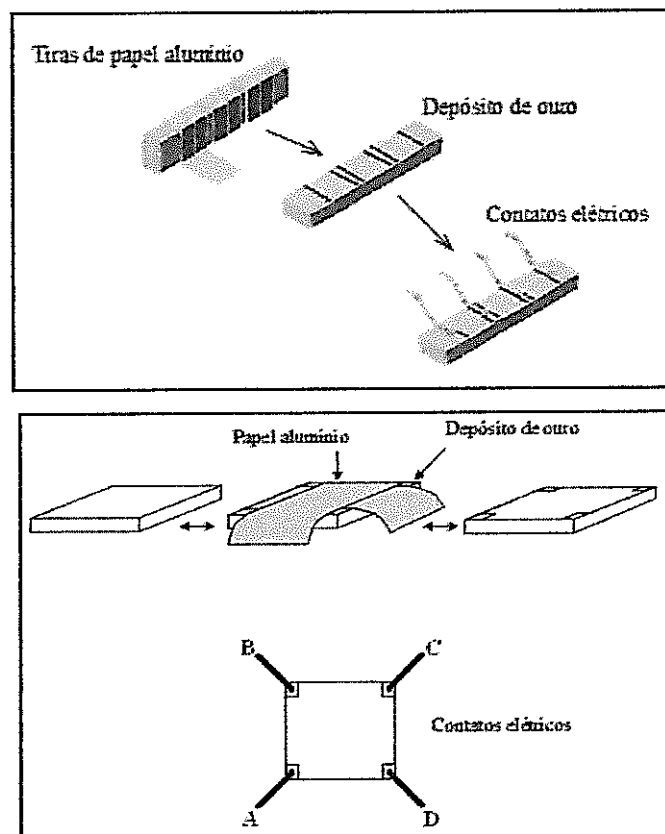


Figura 23 - Representação esquemática da confecção de contatos elétricos para medidas usando o método das quatro pontas (acima) e o método de Montgomery (abaixo) [30].

Fotografias mostrando os formatos típicos de amostras, bem como os contatos em ambas as configurações estão apresentadas na Figura 24.

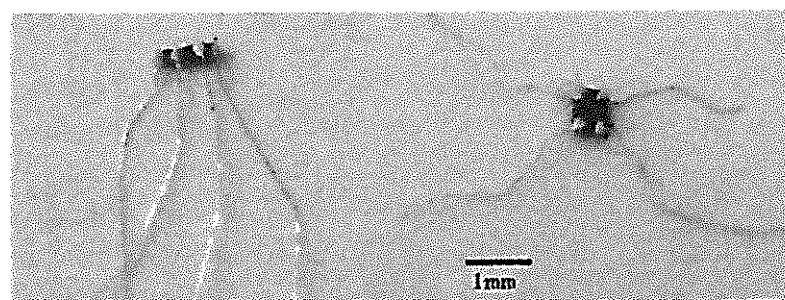


Figura 24 - Fotografia ilustrando dois monocristais preparados para a realização de medidas elétricas. À esquerda um monocristal na configuração do método das quatro pontas. O monocristal da direita está preparado para medidas usando-se o método Montgomery [30].

2.6.2) Método de Montgomery

Em função de pouco uso da técnica de Montgomery para a medição da condutividade elétrica de materiais anisotrópicos, decidiu-se fazer uma breve revisão deste método. Esta revisão também auxiliará no entendimento da modificação do método realizada neste trabalho, o que culminou com a criação do primeiro método analítico para determinação da condutividade elétrica em materiais anisotrópicos.

A determinação do tensor de resistividade elétrica de materiais anisotrópicos com alta precisão é um importante tópico da física da matéria condensada. Isto fica ainda mais evidente no caso de materiais de grande interesse atual, como os condutores quase-unidimensionais, os supercondutores de alta temperaturas críticas, os supercondutores à base de FeAs e os condutores orgânicos. Infelizmente, a determinação de resistividade elétrica é uma tarefa experimental complicada e que consome muito tempo, além de se tornar ainda mais delicada quando os monocristais sob investigação são muito pequenos e frágeis.

Quando uma corrente elétrica é passada através dos contatos ao longo de um dos eixos de um material anisotrópico, a corrente atravessa a amostra através de uma combinação das três direções cristalográficas, resultando numa resistência ao longo de uma direção que é dependente das outras. A complexa natureza do problema de transporte elétrico em materiais com estas características requer um modelo teórico que calcula a resistividade ao longo dos principais eixos de interesse no cristal. Vários métodos foram descritos para medir as componentes do tensor de resistividade para condutores anisotrópicos [30,46-51]. O método consagrado e, portanto, mais usado é o método de Montgomery [30], que é baseado em trabalhos anteriores de Logan, Rice e Wick [47], van der Pauw [46] e Wasscher [48].

Para aplicar este método, amostras são polidas ou cortadas em forma de blocos retangulares, cujas faces são ortogonais aos eixos cristalográficos objeto da determinação das resistividades. Uma corrente elétrica é aplicada através de contatos colocados em dois vértices de uma face da amostra, sendo a diferença de potencial medida através dos outros dois contatos localizados nos vértices opostos, permitindo o cálculo da resistência elétrica ($R = V/I$). Este método usa um teorema simples para o cálculo da resistividade elétrica de amostras anisotrópicas [47], que é baseado na razão de resistência ao longo de dois eixos e é usado como um parâmetro para se calcular o tamanho de uma amostra isotrópica equivalente. Com a razão de comprimento da amostra equivalente, obtida por interpolação gráfica [30], dois parâmetros conhecidos como H e E são obtidos. Por sua vez, esses dois parâmetros são utilizados no cálculo da resistividade elétrica em cada direção da amostra anisotrópica [30]. O teorema que possibilitou Montgomery determinar essa equivalência foi descrito por Logan, Rice e Wick [47]. Eles observaram que o potencial elétrico no regime ôhmico pode ser encontrado como solução da equação de Laplace sujeita a algumas condições de contorno. Eles demonstraram ainda que em uma amostra isotrópica, a voltagem (V) medida entre dois contatos nos vértices do bloco retangular, quando uma corrente elétrica flui nos contatos opostos, produz uma resistência elétrica dada por $R = V/I = (4/\pi) M \rho$, onde M depende das dimensões L_1 , L_2 e L_3 da amostra isotrópica [12]. Montgomery reescreveu a resistência de uma amostra isotrópica usando os cálculos de Logan, Rice e Wick [47] como $R = \rho H E$, onde H e E dependem de M , que por sua vez é determinado por interpolação gráfica no trabalho de Montgomery [30]. Baseado nos argumentos acima, Montgomery estendeu estes cálculos para amostras anisotrópicas com o objetivo de determinar as três componentes da resistividade elétrica deste tipo de material [30].

Basicamente a técnica é utilizada da seguinte maneira. Amostras são cortadas na forma de blocos retangulares, sendo que as faces dos blocos são

escolhidas ao longo dos eixos cristalográficos cujas resistividades são objetos de medição. Os contatos elétricos são colocados nas extremidades de amostra retangular como esquematizado na Figura 25(a).

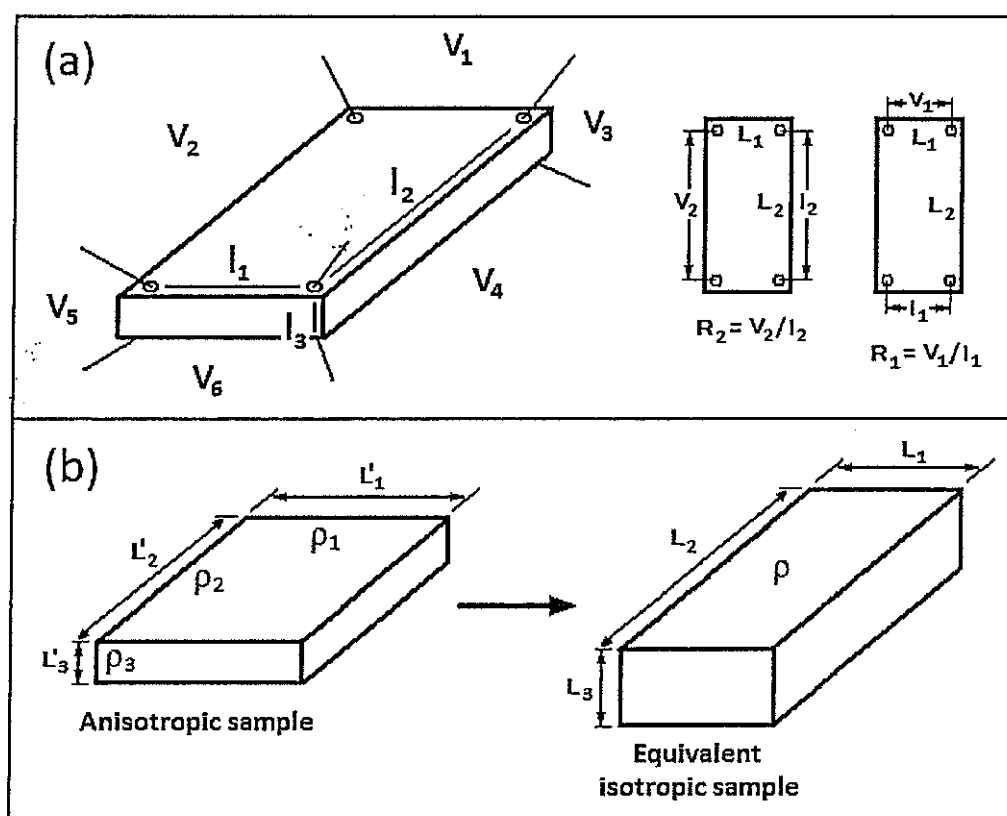


Figura 25 - Em (a) são mostrados os contatos elétricos colocados em uma amostra usada no método de Montgomery [30]. V_1 a V_6 são as voltagens medidas aplicando-se as correntes I_1 , I_2 e I_3 . (b) apresenta a transformação de Wasscher de uma amostra anisotrópica para isotrópica equivalente 48.

Aplicando-se corrente elétrica entre um par de contatos, digamos I_i , é possível medir a tensão nos outros dois contatos (V_i). Repetido o procedimento, se obtém os valores das resistências nos três eixos ($V_i = R/I_i$).

Para o cálculo da resistividade em cada direção, procede-se da seguinte maneira: Considere uma amostra anisotrópica que pode ser descrita por três componentes do tensor de resistividade (ρ_1 , ρ_2 e ρ_3). Montgomery [30] propôs uma transformação na qual o sólido anisotrópico pode ser entendido como um sólido isotrópico equivalente de resistividade ρ (Figura 25(b)). Supondo uma amostra anisotrópica retangular de dimensões L'_1 , L'_2 e L'_3 nas direções de ρ_1 , ρ_2 e ρ_3 , respectivamente, esta pode ser entendida como uma amostra isotrópica com dimensões equivalentes L_1 , L_2 e L_3 , e resistividade homogênea ρ através da transformação de Wasscher [48].

Com esta transformação, Montgomery mostrou que a resistividade elétrica de uma amostra fina com característica bi-dimensional, tem suas componentes ρ_1 e ρ_2 dadas pela solução simultânea das equações:

$$\left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{1/2} = \frac{L_2}{L_1} \frac{L'_1}{L'_2} \quad (1)$$

e

$$(\rho_1 \rho_2)^{1/2} = H_1 E' R_1 \quad , \quad (2)$$

onde L_2/L_1 é determinado graficamente pela razão R_2/R_1 na Figura 26, H é encontrado pela razão L_2/L_1 na Figura 27, L'_1 , L'_2 e L'_3 são medidas geométricas da amostra anisotrópica real e $E' = L'_3$ para uma amostra supostamente fina.

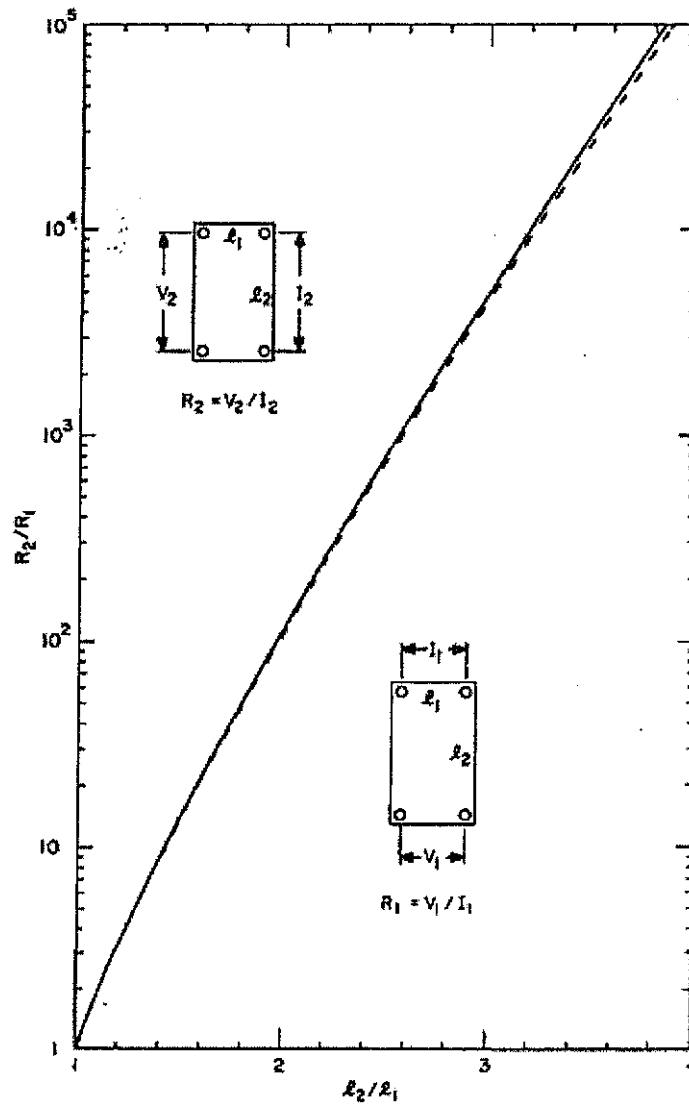


Figura 26 - Razão das resistências elétricas R_2/R_1 versus a razão entre os comprimentos L_2/L_1 para uma amostra isotrópica. Retirado da referência 30.

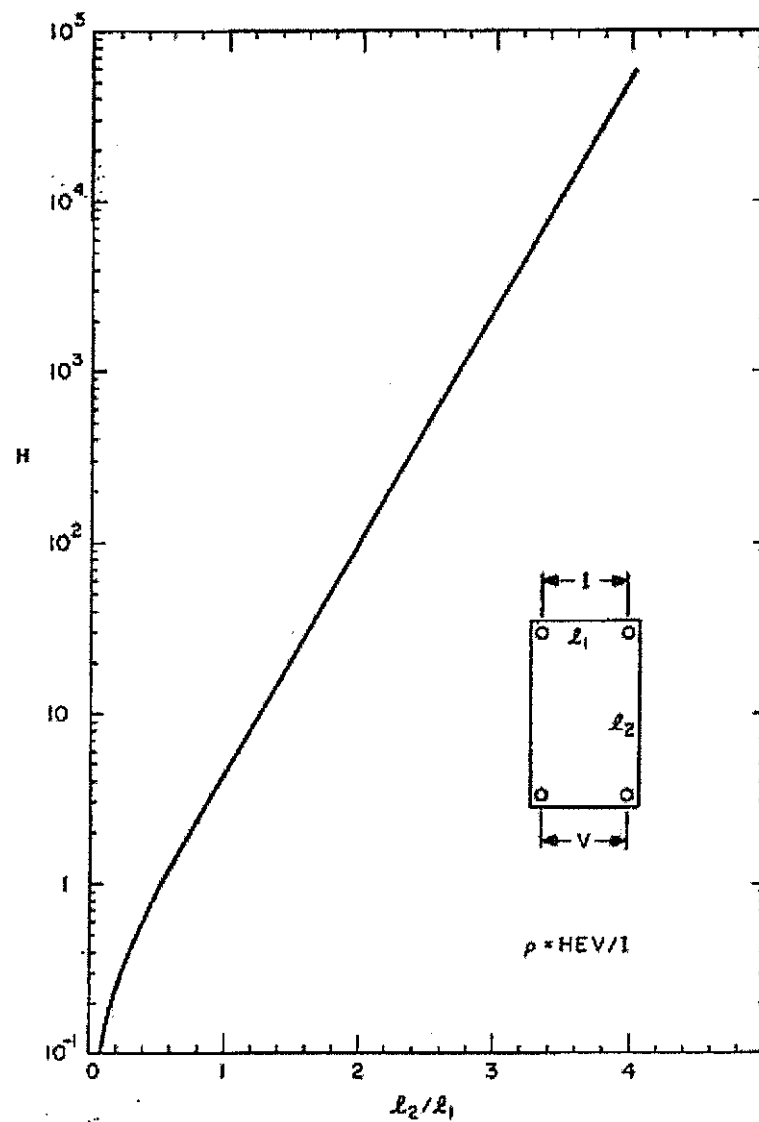


Figura 27 - Parâmetro H versus a razão entre as distancias dos contatos elétricos L_2/L_1 . Retirado da referência 30.

No caso de uma amostra espessa ($E' > L'_3$) que possui duas componentes da resistividades iguais ($\rho_1 = \rho_3$), ρ_1 e ρ_2 são obtidas através da solução das equações abaixo:

$$\frac{L_3}{(L_1 L_2)^{1/2}} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^{1/4} \frac{L'_3}{(L'_1 L'_2)^{1/2}} \quad (3)$$

e

$$\frac{E'}{(L'_1 L'_2)^{1/2}} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{1/4} \frac{E}{(L_1 L_2)^{1/2}} \quad , \quad (4)$$

onde ρ_2/ρ_1 é determinado pela Eq. (1) e $E/(L_1 L_2)^{1/2}$ é obtido usando-se a Figura 28.

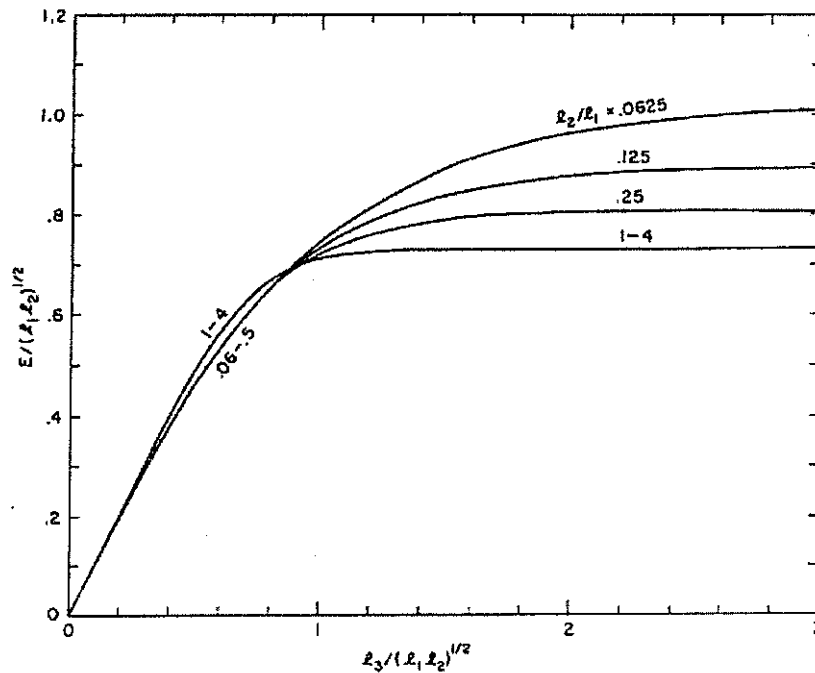


Figura 28 - Espessura efetiva E normalizada por $(L_1 L_2)^{1/2}$ versus $L_3/(L_1 L_2)^{1/2}$ para várias razões L_2/L_1 . Retirado da referência 30.

Por fim, para o caso geral, isto é, para amostras espessas ($E' \neq L'_3$) que possuem as três componentes do tensor resistividade diferentes, a solução para ρ_1 , ρ_2 e ρ_3 passa por um procedimento iterativo, partindo-se de valores iniciais arbitrários para as resistividades, usando-se as duas equações que se seguem para a determinação de E' [30]:

$$\frac{L_3}{(L_1 L_2)^{1/2}} = \frac{\rho_3^{1/2}}{(\rho_1 \rho_2)^{1/4}} \frac{L'_3}{(L'_1 L'_2)^{1/2}} \quad (5)$$

e

$$\frac{E'}{(L'_1 L'_2)^{1/2}} = \frac{(\rho_1 \rho_2)^{1/4}}{\rho_3^{1/2}} \frac{E}{(L_1 L_2)^{1/2}} \quad (6)$$

O uso da Eq. (2) e a consistência dos resultados para as três componentes de resistividade é que determinará o momento de finalizar a iteração. Nossa experiência com este procedimento mostra que ele é um tanto estenuante e impreciso.

Como vimos, o método de Montgomery é de grande uso e relativamente simples quando trata do problema de amostras anisotrópicas finas com duas componentes de resistividade (materiais condutores bidimensionais). Quando o material é espesso e/ou possui a terceira componente de resistividade independente, as três componentes somente podem ser determinadas por um método iterativo [30].

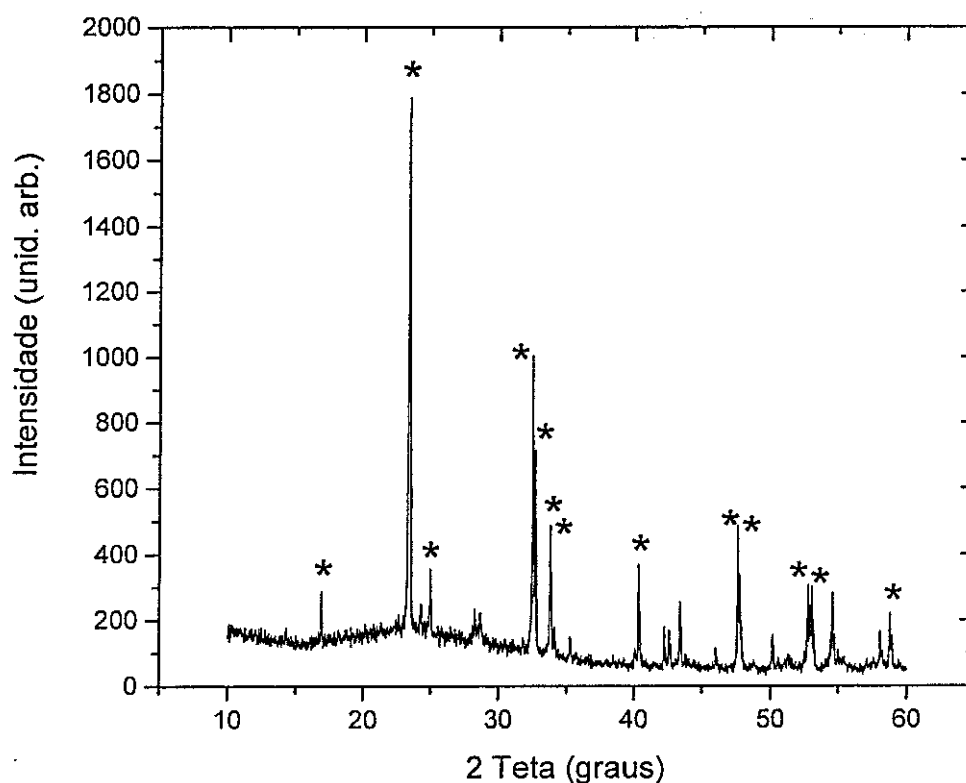
Este problema tornou-se ainda maior quando se pretendia estudar o comportamento da resistividade de materiais anisotrópicos em função da temperatura, devido ao grande número de pontos experimentais a serem analisados.

3) Resultados e discussão:

3.1) Resultados de difratometria de raios x e análise química:

3.1.1) Composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$:

Após separação e escolha de alguns monocristais, uma pequena fração foi moída e o pó produzido foi caracterizado por difratometria de raios x. O resultado está mostrado na Figura 29.



*Figura 29 – Difratograma de raios x de vários monocristais de $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ moídos. Os picos indicados com o símbolo * referem-se à fase de interesse.*

Os picos identificados com o símbolo * foram indexados segundo a referência 12 e 52. Outros picos não indexados, provavelmente são de outras

fases devido ao processo de separação visual não ser completamente excludente, o que pode resultar na inclusão de picos de impurezas provenientes do fluxo.

Com o objetivo de determinar a orientação cristalográfica de alguns monocristais, foram realizadas medidas usando a técnica de difratometria Laue de transmissão. O resultado para um dos monocristais é mostrado na Figura 30. Também nesta figura pode ser visualizada a orientação cristalográfica obtida com esta análise.

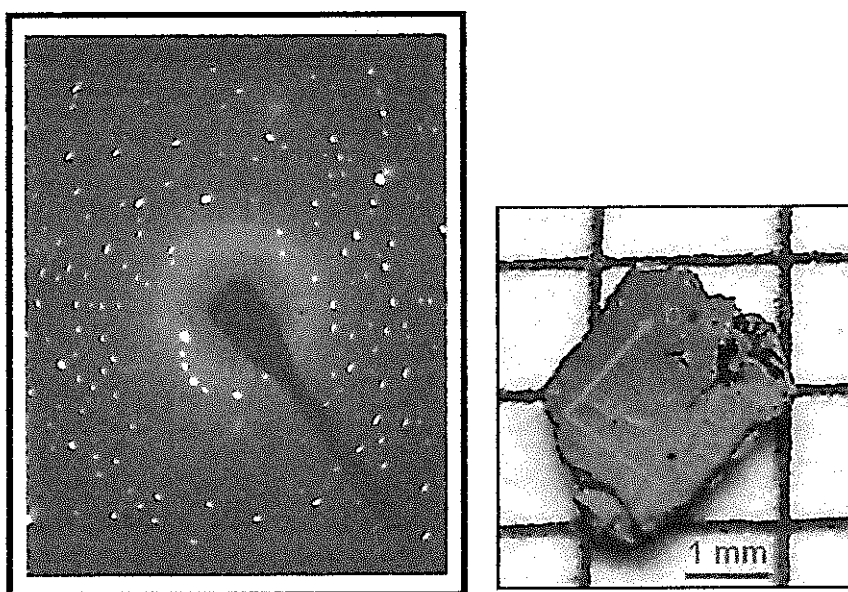


Figura 30 – Laue de transmissão de um monocristal de $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Os pontos brancos concordam com os dados cristalográficos disponíveis para o composto em questão. Do lado direito estão indicados os eixos cristalográficos determinados pelo método Laue.

Os resultados de difratometria mostrados nas Figuras 29 e 30 concordam com os dados cristalográficos reportados na literatura para o composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [12,52]. Além do mais, a técnica Laue permitiu a determinação das direções cristalográficas de vários monocristais, o que foi de fundamen-

tal importância para a realização das medidas de expansão térmica e da condutividade elétrica em cada eixo cristalográfico.

A análise química (ICP) das amostras mostrou que os monocristais possuem composição próxima a $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$.

3.1.2) Compostos $\text{LaTiO}_{3,41}$ e $\text{SrNbO}_{3,41}$:

Na Figura 31 é mostrado o difratograma de raios x de amostra na forma de pó obtida por moagem de uma fração dos monocristais de $\text{LaTiO}_{3,41}$ preparado pelo método descrito no item 2.1.1.

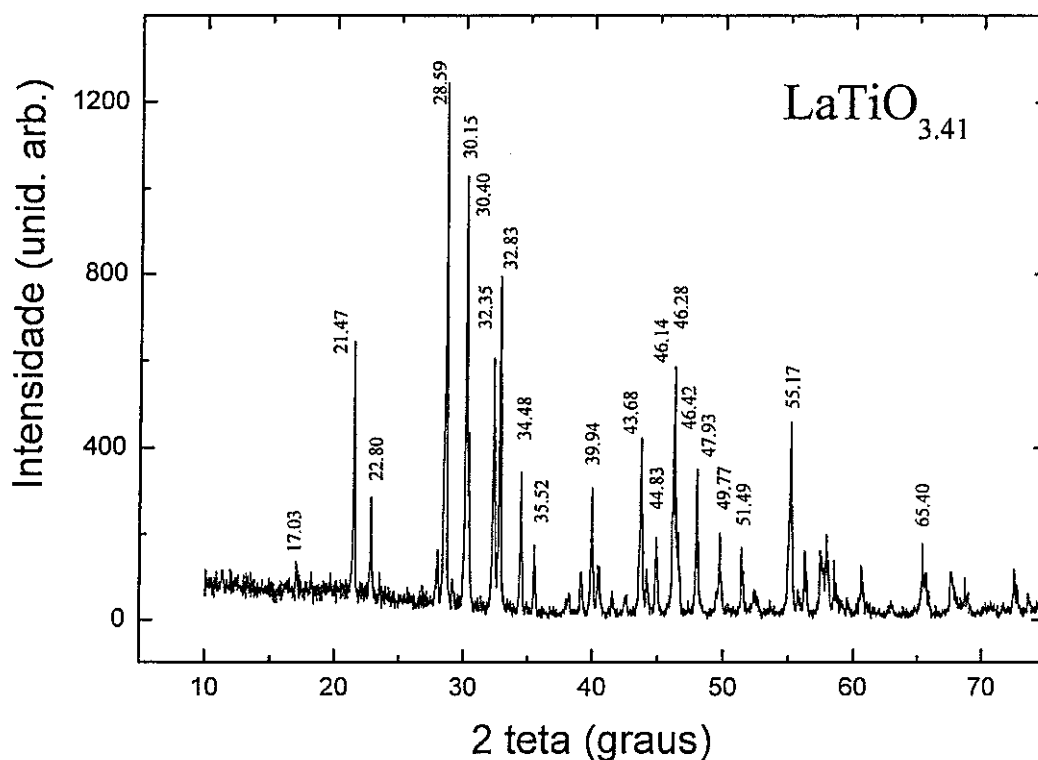


Figura 31 – Difratograma de amostra em forma de pó obtida a partir da moagem de monocristais de $\text{LaTiO}_{3,41}$. A maioria dos picos são indexados com a fase $\text{LaTiO}_{3,41}$ conforme comparação com dados da referência 28.

Como pode ser observada, a maioria dos picos foram indexados em concordância com a referência [28]. Isso mostra que o material produzido possui a estrutura cristalina da fase de interesse, o $\text{LaTiO}_{3,41}$. Resultados similares foram obtidas para os monocristais de $\text{SrNbO}_{3,41}$.

3.1.3) Composto $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$:

Com o objetivo de se estudar as propriedades físicas de amostras de composição nominal $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$, foram preparadas amostras segundo o método já descrito no procedimento experimental. A Figura 32 apresenta o difratograma de raios x típico para uma das amostras de composição $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ e a simulação do difratograma do composto MoO_2 [53], utilizando-se os dados da Tabela 1.

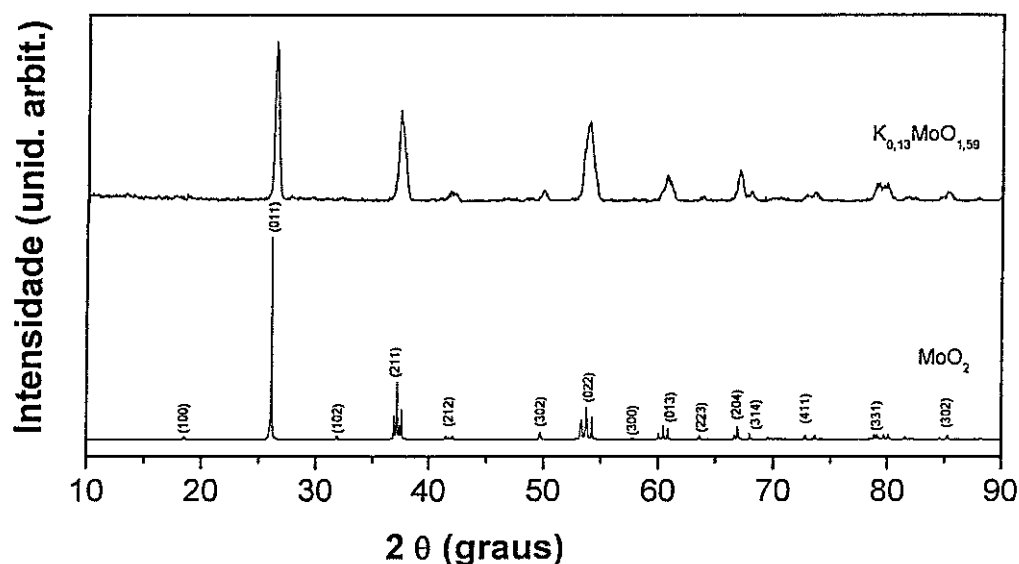


Figura 32 - Difractometria de raios x da amostra de composição $\text{K}_{0,13}\text{MoO}_{1,59}$ (acima) e da simulação do MoO_2 (abaixo).

Resultados similares foram encontrados para amostras composições contendo x entre 0,1 e 0,25.

Tabela 1 – Dados cristalográficos dos compostos $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com o potássio ocupando diferentes posições de Wyckoff. As três primeiras linhas referem-se ao MoO_2 . Ambas as células são monoclinicas com grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14) e os parâmetros de rede adotados nas várias simulações são: $a=5,58$, $b=4,84$ e $c=5,61$ e $\beta = 121^\circ$ [53].

		Wyckoff	x	Y	z
MoO_2	Mo	4e	0,232	0	0,017
	O1	4e	0,11	0,21	0,24
	O2	4e	0,39	0,7	0,3
$K_x\text{MoO}_2$	K	2a	0	0	0
	K	2b	0,5	0	0
	K	2c	0	0	0,5
	K	2d	0,5	0	0,5

Os resultados de difratometria de raios x apresentados na Figura 32 sugerem que o que está sendo produzido é uma fase de estrutura similar ao MoO_2 .

Resultados de análise química realizadas por espectroscopia de absorção atômica de chama em algumas amostras estão mostrados na Tabela 2 confirmam que átomos de K estão sendo adicionados na célula unitária do MoO_2 . Além do mais, os resultados mostram que a quantidade de oxigênio nas amostras dopadas com potássio são inferiores a 2, o que não ocorre com o MoO_2 que é estequiométrico.

Tabela 2 – Dados de análise química de algumas amostras do sistema $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ com seus respectivos tratamentos térmicos.

Resultado da análise (%)		Composição Encontrada	Tratamento Térmico
K	Mo		
0	74,86	$\text{MoO}_{2,01}$	1 dia 400°C + 3 dias 700°C
4,18	75,59	$\text{K}_{0,13}\text{MoO}_{1,59}$	1 dia 400°C + 3 dias 700°C
1,56	77,89	$\text{K}_{0,05}\text{MoO}_{1,58}$	3 dias 700°C

Com base nos resultados apresentados pela análise química foram realizadas simulações utilizando-se os dados cristalográficos do MoO_2 [53] e assumindo que os átomos de K podem assumir posições intersticiais de Wyckoff nos sítios 2a, 2b, 2c e 2d do MoO_2 . Os resultados estão mostrados na Figura 33.

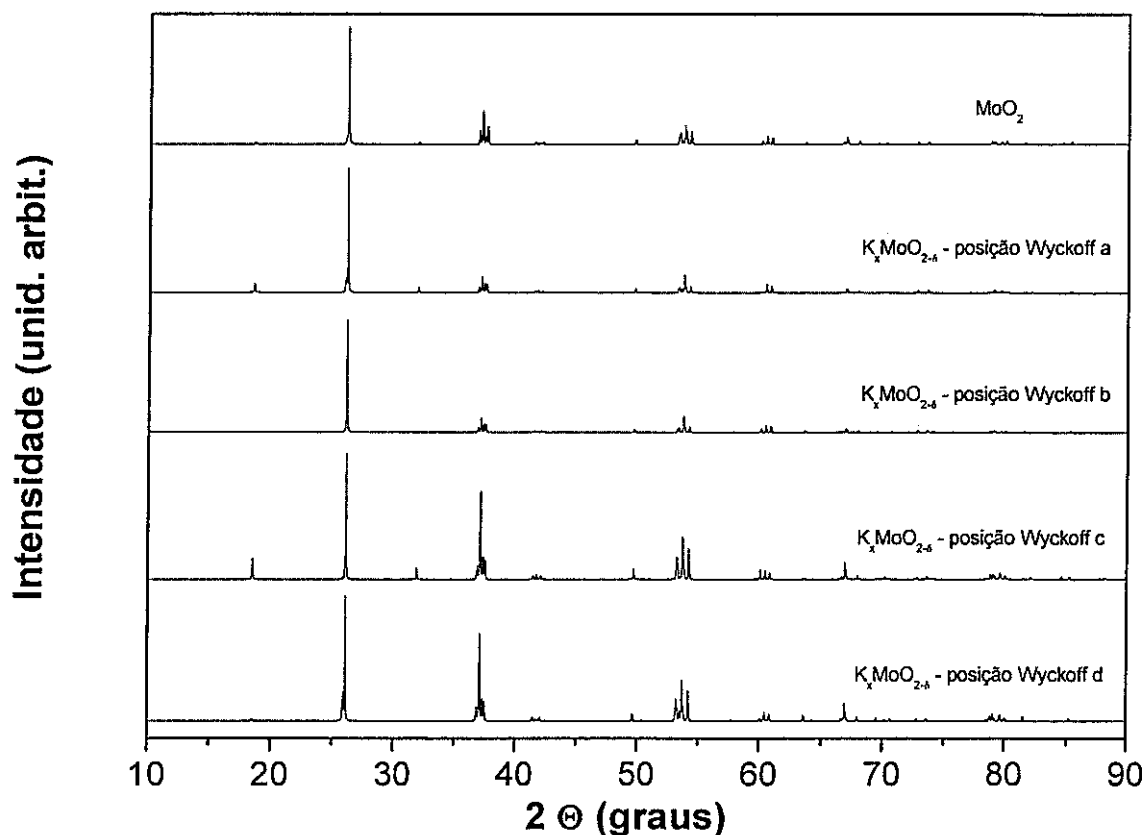


Figura 33 - Difratomogramas simulados no programa “PowderCell” para o MoO_2 e $\text{K}_x\text{MoO}_{2.8}$ com átomos de potássio ocupando diferentes posições intersticiais de Wyckoff.

Devido ao tamanho dos íons de potássio e considerando a intensidade dos picos (211) e (022) tanto nos difratogramas experimentais quanto nas simulações para o $\text{K}_x\text{MoO}_{2.8}$ (compare Figuras 32 e 33), considerou-se que a posição mais provável ocupada pelos átomos de potássio é a 2d.

Na figura 34 encontra-se uma ilustração das células unitárias dos compostos MoO_2 e $\text{K}_x\text{MoO}_{2.8}$ simuladas no programa “PowderCell” [41].

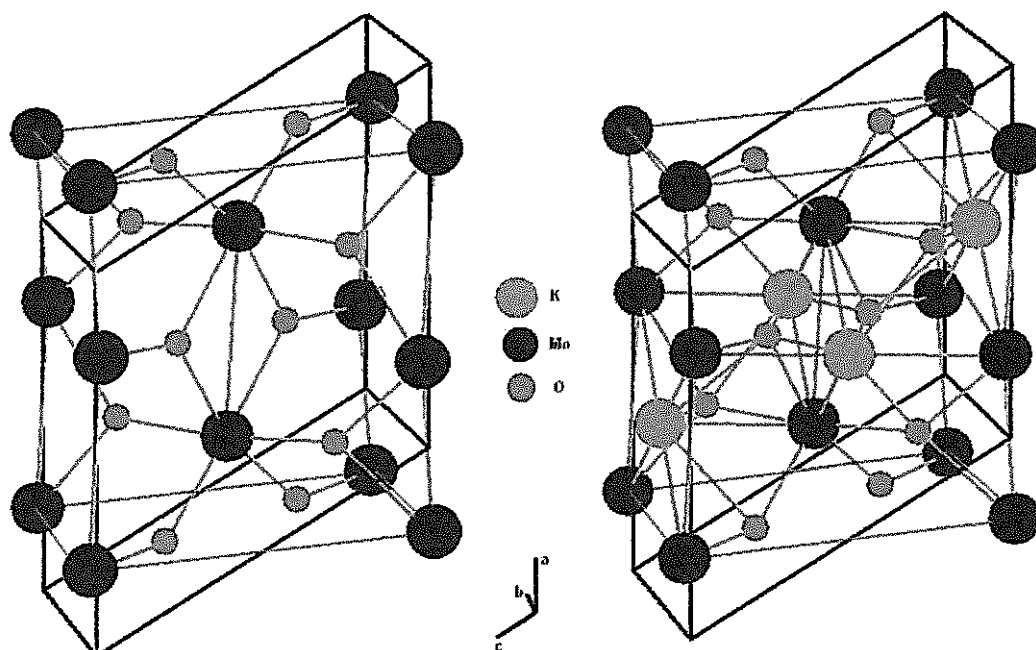


Figura 34 - Estrutura cristalina do MoO_2 (à esquerda) e $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ (à direita) com o potássio ocupando a posição de Wyckoff 2d.

O MoO_2 apresenta estrutura muito parecida com as dos compostos do tipo rutilo, entretanto com a rede levemente distorcida. Acrescentando-se células unitárias em ambas as estruturas, canais infinitos de ligações Mo-Mo podem ser visualizados na direção do eixo cristalográfico a . Como base na simulação, é provável que os íons de potássio que ocupam a posição 2d interfiram somente indiretamente sobre as ligações dos canais infinitos. Por outro lado, a dopagem com K deve causar alteração da configuração eletrônica do MoO_2 , que, por sua vez, deve alterar as propriedades elétricas do MoO_2 . Os resultados de resistividade elétrica a serem apresentados neste trabalho parecem comprovar esta hipótese.

3.2) Método analítico para determinação das componentes de resistividade elétrica.

Com o objetivo de reavaliar o método de Montgomery, contatos elétricos foram colocados nos vértices de várias amostras retangulares como indicado na Figura 25. As resistências elétricas (R_i) foram definidas após se medir as voltagens V_i aplicando-se correntes I_i nos dois vértices opostos das amostras retangulares à temperatura ambiente. Os contatos foram preparados usando-se solda de estanho para blocos retangulares feitos com placas de cobre de circuito impresso e usando-se tinta prata para placas obtidas a partir de folhas de papel alumínio, bem como para amostras mono e policristalinas. Os contatos foram preparados com o menor tamanho possível com o intuito de minimizar seus efeitos sobre os resultados. Tamanhos típicos de contatos foram de aproximadamente 1% para placas de cobre e folhas de alumínio, e de 10% para a menor amostra estudada. Quando possível, o método padrão das quatro pontas foi utilizado para confirmar os resultados obtidos pelo método analítico descrito neste trabalho.

Observações preliminares obtidas usando-se blocos finos retangulares de cobre e alumínio ajudaram a sugerir o método reportado neste trabalho. As principais observações foram:

- i) R_1 e R_2 são ôhmicos ($V = R I$);
- ii) Quando $L_2 \gg L_1$, R_2 se aproxima do valor esperado pela segunda lei de Ohm, isto é: $R_2 \sim \rho L_2 / (L_1 L_3)$;
- iii) A razão R_2/R_1 só depende da razão L_2/L_1 . Alguns resultados experimentais mostrados na Figura 35 (triângulos e quadrados) estão em excelente concordância com os dados (círculos) reportados por Montgomery [30] (veja Figura 26);
- iv) Blocos finos com mesma espessura e razão L_2/L_1 têm mesmas R_1 e R_2 , independentemente dos tamanhos L_1 e L_2 do bloco; e

v) Blocos retangulares de mesmo tamanho obtidos de materiais com diferentes resistividades possuem o mesmo perfil de linhas equipotenciais.

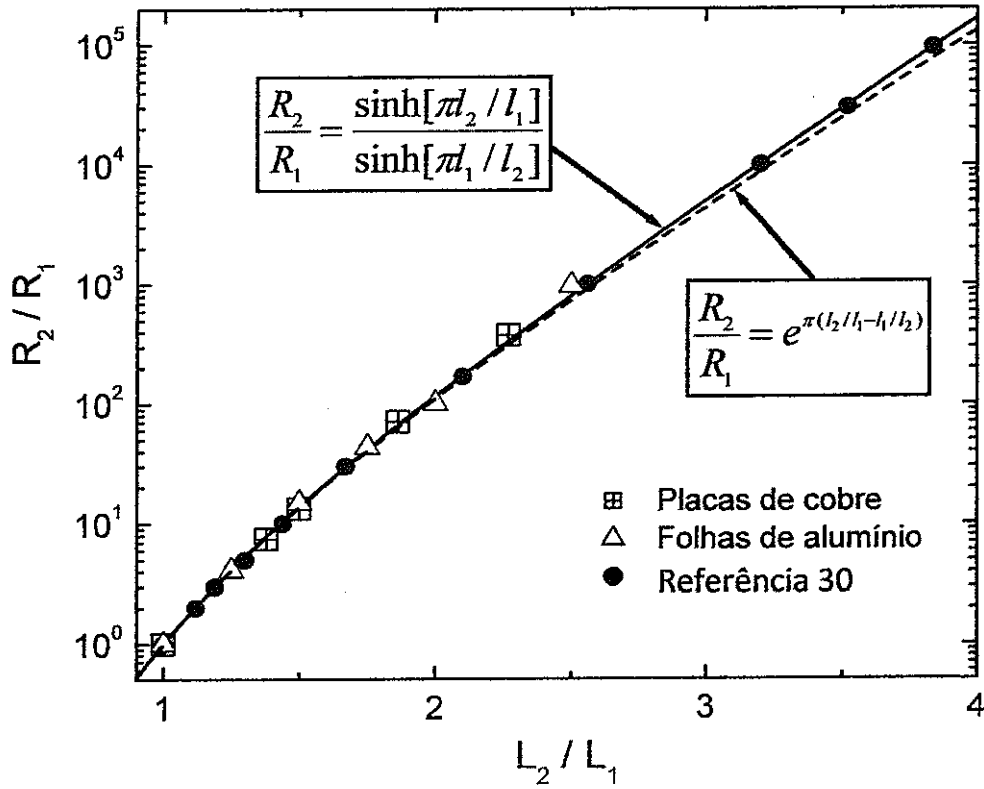


Figura 35 – R_2/R_1 versus L_2/L_1 para várias amostras. Os símbolos indicam resultados para placas finas de cobre (quadrados) e folhas de alumínio (triângulos). Os círculos cheios são pontos obtidos a partir da Figura 26. As linhas cheia e pontilhada estão relacionadas às Eqs. (13) e (16), respectivamente.

Com o objetivo de se obter equações analíticas para a determinação da resistividade de materiais anisotrópicos, começaremos utilizando a transformação de Wasscher [48] (veja Figura 25(b) novamente). Esta transformação calcula as dimensões L_1 , L_2 e L_3 , e a resistividade ρ de uma amostra isotrópica equivalente de mesmas resistências elétricas R_1 , R_2 e R_3 de uma

amostra anisotrópica de dimensões L_1' , L_2' e L_3' , e resistividades ρ_1 , ρ_2 e ρ_3 . A partir da transformação de Wasscher [48], pode-se escrever:

$$\rho^3 = \rho_1 \rho_2 \rho_3 \quad (7)$$

e

$$L_i = L_i' (\rho_i / \rho)^{1/2} , \quad (8)$$

onde $i = 1, 2$ ou 3 representa os três eixos cristalográficos principais.

Por outro lado, Logan *et al.* [47] calcularam o fluxo de corrente em blocos retangulares isotrópicos. Baseado nestes cálculos, Montgomery propôs o método gráfico descrito no item 2.5.2 para determinar a resistividade elétrica de materiais anisotrópicos [30]. A resistividade ρ para uma amostra isotrópica predita por Logan, Rice e Wick [47] pode ser reescrita de maneira similar a reportada por Montgomery [30], como:

$$\rho = H_1 E R_1 = H_2 E R_2 , \quad (9)$$

onde E é a espessura efetiva da amostra equivalente (espessura na qual a corrente elétrica pode fluir o mais profundo possível na amostra), e R_1 e R_2 são as resistências definidas na Figura 25(a). Além disso, comparando-se as referências [30] e [47], H_1 pode ser calculado por:

$$\frac{1}{H_1} = \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1) \sinh[\pi(2n+1)L_2 / L_1]} , \quad (10)$$

onde $1/H_2$ é encontrado trocando-se L_2/L_1 por L_1/L_2 . Baseado nessa equação, pode-se ver que H_1 e H_2 são funções somente da razão L_2/L_1 . Além do mais, é possível notar, a partir da Eq. (9), que $R_2/R_1 = H_1/H_2$, o que também é independente da espessura. Este é o motivo pelo qual a razão de resistências da Figura 35 (veja também Figura 26) possui um comportamental universal que não depende se o bloco retangular é fino ou espesso.

Cálculos computacionais para a série dada pela Eq. (10) sugerem que é possível usar somente o primeiro termo da série para o cálculo de H . A Tabela 3 mostra a contribuição percentual do primeiro termo para a série de H no intervalo prático de interesse da razão R_2/R_1 (entre 1 a 10^5).

Tabela 2 – Contribuição percentual do primeiro termo da série na Eq. (10).

R_2 / R_1	1	10^2	10^5
L_2 / L_1	1	2	4
Contribuição do primeiro termo	99,9%	98,6%	94,8%

Estes resultados mostram que o erro introduzido pelo corte da série no primeiro termo é, em geral, menor do que o erro experimental introduzido pelo tamanho dos contatos elétricos colocados nas amostras. Além disso, é importante enfatizar que um erro de somente 5% é observado para uma razão extrema entre as resistências de 10^5 . Por exemplo, medidas típicas para materiais anisotrópicos têm razão da resistência da ordem de 10^2 a 10^3 produzindo erros de aproximadamente 2%. Como já mencionado, desvios padrões devido aos contatos elétricos variam entre 1 a 10% tipicamente.

Assim, usando somente o primeiro termo da Eq. (10) para uma descrição analítica simples, podemos encontrar H_1 e H_2 , como:

$$H_1 \cong \frac{\pi}{8} \sinh[\pi L_2 / L_1] \quad (11)$$

e

$$H_2 \cong \frac{\pi}{8} \sinh[\pi L_1 / L_2] \quad , \quad (12)$$

produzindo:

$$(13) \quad \frac{R_2}{R_1} = \frac{H_1}{H_2} \cong \frac{\sinh[\pi L_2 / L_1]}{\sinh[\pi L_1 / L_2]}$$

Na Fig. 5 pode-se comparar o comportamento predito pela Eq. (13) com alguns dados experimentais de placas de cobre e folhas de alumínio, e de curvas reportadas por Montgomery [30] (Figura 26). Excelente concordância pode ser observada.

Usando as Eqs. (11) e (12), pode-se reescrever a Eq. (9) como:

$$\rho = \frac{\pi}{8} ER_1 \sinh[\pi L_2 / L_1] = \frac{\pi}{8} ER_2 \sinh[\pi L_1 / L_2] \quad (14)$$

que descreve a resistividade elétrica de materiais isotrópicos usando a configuração de contatos do método de Montgomery.

Particularmente para o caso de uma amostra isotrópica longa ($L_2 \gg L_1$) e fina ($E = L_3$), $\sinh(\pi L_1 / L_2) \sim \pi L_1 / L_2$, produzindo:

$$R_2 \cong 0,81 \rho \frac{L_2}{L_3 L_1} \quad (15)$$

que está em bom acordo com a segunda observação mencionada acima na página 58.

Tal como apontado por Montgomery [30], é possível se medir as resistências R_1 e R_2 de uma amostra anisotrópica para obter a razão L_2/L_1 de uma amostra equivalente. Foi observado que é possível se obter este valor também analiticamente pela substituição da relação hiperbólica $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$ na Eq. (12), o que fornece:

$$\frac{R_2}{R_1} \approx e^{\pi(L_2/L_1 - L_1/L_2)}, \quad (16)$$

após assumir que $(e^{\pi L_2/L_1} - e^{-\pi L_2/L_1}) \sim e^{\pi L_2/L_1}$ e $(e^{\pi L_1/L_2} - e^{-\pi L_1/L_2}) \sim e^{\pi L_1/L_2}$ no intervalo de L_2/L_1 entre 1 e 4. Esta aproximação introduz erros de aproximadamente 2% em L_2/L_1 em $R_2/R_1 \sim 10^5$. A boa concordância dessa aproximação pode ser observada também na Figura 35 (veja linha tracejada).

Assim, com o objetivo de calcular o razão L_2/L_1 para uma amostra isotrópica equivalente, após se medir a amostra anisotrópica, é necessário resolver uma equação de segunda ordem obtida da Eq. (16), isto é:

$$\frac{L_2}{L_1} = \frac{[\ln(R_2 / R_1)] / \pi + \sqrt{\{[\ln(R_2 / R_1)] / \pi\}^2 + 4}}{2} . \quad (17)$$

Com o objetivo de encontrar o tensor de resistividade de uma amostra anisotrópica, deve-se utilizar as resistências relacionadas à maior face da amostra, de preferência usando $R_2 > R_1$. Baseado nisto, e como previamente apontado por Montgomery [30], as Eqs. (8) e (9) podem ser escritas como:

$$\left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{1/2} = \frac{L_2}{L_1} \frac{L_1'}{L_2'} \quad (18)$$

e

$$(\rho_1 \rho_2)^{1/2} = H_1 E' R_1 . \quad (19)$$

Após alguns cálculos simples, as resistividades no plano, ρ_1 e ρ_2 , podem ser obtidas da seguinte forma:

$$\rho_1 = \frac{\pi}{8} E' \frac{L_2}{L_1'} \frac{L_1}{L_2} R_1 \sinh[\pi L_2 / L_1] = \frac{\pi}{8} E' \frac{L_2'}{L_1} \frac{L_1}{L_2} R_2 \sinh[\pi L_1 / L_2] \quad (20)$$

e

$$\rho_2 = \frac{\pi}{8} E' \frac{L_1'}{L_2} \frac{L_2}{L_1} R_1 \sinh[\pi L_2 / L_1] = \frac{\pi}{8} E' \frac{L_1}{L_2'} \frac{L_2}{L_1} R_2 \sinh[\pi L_1 / L_2] \quad (21)$$

ou simplesmente:

$$\rho_2 = \rho_1 \left(\frac{L_2}{L_1} \frac{L'_1}{L'_2} \right)^2, \quad (22)$$

onde E' é a espessura efetiva da amostra anisotrópica.

Para obter a resistividade ρ_3 , é necessário medir, ao menos, outra face da amostra (Figura 25). Medindo-se $R_3 = V_3/I_3$ e $R_4 = V_4/I_2$ ou $R_5 = V_5/I_3$ e $R_6 = V_6/I_1$, é possível calcular L_3/L_1 ou L_3/L_2 , respectivamente, usando equações similares a Eq. (17). Usando ainda os mesmos argumentos para encontrar a Eq. (18) é possível escrever que:

$$\rho_3 = \rho_1 \left(\frac{L_3}{L_1} \frac{L'_1}{L'_3} \right)^2 \quad (23)$$

e

$$\rho_3 = \rho_2 \left(\frac{L_3}{L_2} \frac{L'_2}{L'_3} \right)^2 \quad (24)$$

que podem ser utilizadas para verificar os resultados de ρ_3 , se ambas as faces forem medidas.

Como pode ser observado através das Eqs. (20) a (24), para encontrar ρ_1 , ρ_2 , e ρ_3 para uma amostra anisotrópica de qualquer espessura, é necessário obter-se o valor de E' . Baseado nas Eqs. (5) e (6) obtidas previamente por Montgomery [30], é fácil mostrar que:

$$E' = L'_3 \left(\frac{E}{L_3} \right). \quad (25)$$

Usando L_2/L_1 e L_3/L_1 ou L_3/L_2 , obtidos anteriormente através dos valores de resistência elétrica medidos, é possível calcular o parâmetro $L_3/(L_1 L_2)^{1/2}$ como:

$$\frac{L_3}{(L_1 L_2)^{1/2}} = \frac{L_3}{L_2} \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{1/2} \quad (26)$$

ou

$$\frac{L_3}{(L_1 L_2)^{1/2}} = \frac{L_3}{L_1} \left(\frac{L_1}{L_2} \right)^{1/2} \quad (27)$$

Se $L_3/(L_1 L_2)^{1/2}$ for menor que 0,5 ($E \geq 98\% L_3$), pode-se supor que a amostra sob análise é um bloco fino e que as resistividades são dadas pelas Eqs. (20) a (24) com $E' = L_3$. Contudo, se $L_3/(L_1 L_2)^{1/2}$ é maior que 0,5, é necessário obtê-lo através da Figura 36 [54] ou das Eq. (28) ou (29) abaixo:

$$\frac{E}{L_3} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{(L_1 L_2)^{1/2}}{L_3} \quad (28)$$

para $L_3/(L_1 L_2)^{1/2} > 1,41$ [55].

Para $L_3/(L_1 L_2)^{1/2} < 1,41$, uma excelente aproximação pode ser obtida usando-se:

$$\frac{E}{L_3} \approx \frac{1}{1 + e^{-\pi[(L_2 L_1)^{1/2}/L_3 - \sqrt{2}/2]}} \quad (29)$$

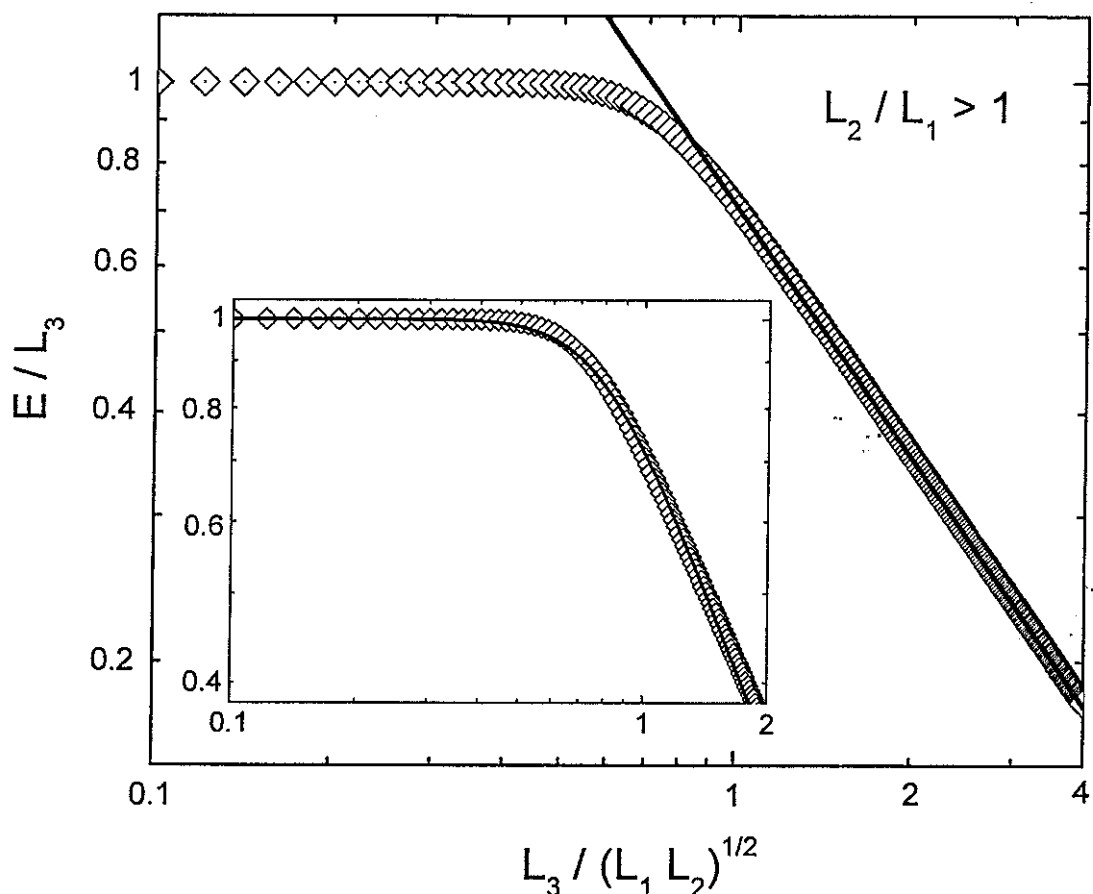


Figura 36 – E/L_3 em função de $E/(L_1 L_2)^{1/2}$ para o $L_2 > L_1$ ($R_2 > R_1$). Este parâmetro é necessário no cálculo de E' de uma amostra anisotrópica através da Eq. (25). E/L_3 apresentado nesta figura foi calculado com base na série obtida pela união das Eqs. (1.4) e (1.5) de Logan et al. [47] e da Eq. (A5) de Montgomery [30]. As linhas cheias são devidas as Eqs. (28) e (29).

Finalmente, deve ser ressaltado que, diferentemente do método descrito originalmente por Montgomery [30], a simples escolha de $R_2 > R_1$ permite a determinação das componentes da resistividade de uma amostra anisotrópica para todos os casos, independentemente da razão de resistência entre outras direções.

A Tabela 4 mostra alguns resultados para placas de cobre e folhas de alumínio medidas a temperatura ambiente. ρ/L_3 foi calculado usando-se a Eq. (14) com $E = L_3$ (amostra fina).

Tabela 4 – Resistividade por espessura, ρ/L_3 , para blocos retangulares de placas de cobre e folhas de alumínio calculado usando-se a Eq. (14). $\langle \rho/L_3 \rangle$ indica o valor médio de ρ/L_3 e $(\rho/L_3)_{4P}$ é o valor obtido pelo método das quatro pontas.

Material	L_1 (cm)	L_2 (cm)	R_1 (m Ω)	R_2 (m Ω)	ρ/L_3 (m Ω)		$\langle \rho/L_3 \rangle$ (m Ω)	$(\rho/L_3)_{4P}$ (m Ω)
Cu	1,68	3,13	0,0145	1,038	0,992	1,063	1,06 $\pm$ 0,09	0,998 $\pm$ 0,009
	2,90	4,00	0,0715	0,5335	1,069	1,011		
	4,54	10,3	0,003875	1,455	0,948	1,069		
	16,0	24,0	0,04875	0,6525	1,066	1,025		
Al	3,0		0,6622		3,003		2,9 $\pm$ 0.2	2,941 $\pm$ 0,003
	5,0		0.6238		2,829			
	10		0,6446		2,923			
	15		0,6286		2,851			
	25		0,6322		2,867			
	5,0	7,5	0,1264	1,879	2,950	2,763		
	5,0	10	0,0318	3,223	2,913	3,344		
	4,0	10	0,0050	4,839	2,529	3,068		

As duas últimas colunas apresentam a média $\langle \rho/L_3 \rangle$ e o valor medido pelo método padrão das quatro pontas $(\rho/L_3)_{4P}$, respectivamente. Os resultados são consistentes e em excelente concordância entre si.

Ainda acerca de materiais isotrópicos, é importante mencionar que é interessante considerar o uso do método descrito neste trabalho quando somente amostras isotrópicas muito pequenas são disponíveis, pois é mais fácil se colocar quatro contatos elétricos nos vértices de uma amostra retangular do que colocar quatro contatos no formato padrão das 4 pontas.

Resultados calculados com base nas Eqs. (17) a (29) para amostras policristalinas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) [55] e monocristais de $\text{SrTiO}_{3,41}$ [56] à temperatura ambiente são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resistência elétrica de amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) e $\text{SrTiO}_{3,41}$ usando o procedimento analítico reportado neste trabalho. ρ_1 , ρ_2 e ρ_3 foram determinadas usando-se as Eqs. (17) a (29). ρ_{4P} é a resistividade elétrica obtida pela método padrão das quatro pontas.

Material	L'_1	L'_2	L'_3	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
	(mm)			(m Ω)					
Bi2212	2,60	5,55	2,70	0,889	132,25	0,4173	128,86	22,85	30,78
SrTiO _{3,41}	2,835	1,263	0,215	0,66	408	40,7	181	-	-
	0,215	1,263	2,835	0,946	181	408	7,45	-	-

Material	$L_3/(L_1 L_2)^{1/2}$	E'_3	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_3	ρ_{4P}
		(mm)	(m Ω .cm)				(m Ω .cm)
Bi2212	0,6155	2,557	30,8	30,9	27,6	27,5	30 ± 8
SrTiO _{3,41}	1,1824	0,131	1,558	26,08	562,5	-	-
	1,5929	1,258	529,3	24,55	1,466	-	-

Os dados para a amostra de Bi2212 mostram que a mesma se comporta aproximadamente como um material isotrópico. A resistividade elétrica medida pelo método padrão das quatro pontas concorda, dentro do desvio padrão, com a resistividade medida pelo método descrito neste trabalho. O comportamento quase isotrópico dessa amostra é atribuído ao fato que o material é policristalino.

Com relação aos monocristais de SrTiO_{3,41}, as propriedades elétricas desse material são de grande interesse, pois ele é conhecido como um dos compostos de maior anisotropia da condutividade elétrica [15,20]. Os valores apresentados na tabela são referentes ao cálculo das componentes da resistividade medindo-se a amostra em duas configurações de R_1 e R_2 diferen-

tes. Pode-se notar que os valores obtidos para as resistividades ρ_1 , ρ_2 , e ρ_3 são similares. Embora estes valores absolutos das resistividades discordem da literatura [28,29,50], a razão de resistividade permanece alta (1:17:361). Esta diferença pode ser devido ao método não padrão utilizado previamente para se medir a resistividade elétrica neste composto (veja novamente a discussão referente à Figura 8).

Um fato bastante importante é que, embora o monocristal de $\text{SrTiO}_{3,41}$ seja fino, ele não pode ser tratado como uma amostra fina no método de Montgomery [30], detalhe esse que muitas vezes passa despercebido por quem utiliza o método original. Isto ocorre devido a maior resistividade ρ_3 comparada com ρ_1 e ρ_2 , o que fornece uma amostra isotrópica equivalente calculada que não é fina ($L_3/(L_1 L_2)^{1/2} > 0,5$). Em outras palavras, embora essa amostra seja um verdadeiro monocristal fino, ele possui um valor de ρ_3 tão alto que não permite que a corrente aplicada no plano ρ_1 e ρ_2 cruze toda a espessura da amostra.

Resultados de grafite reportados por Montgomery [30] são rediscutidos a seguir. Foram utilizados $L'_1 = 19$ mm, $L'_2 = 1,4$ mm, e $L'_3 = 1,5$ mm [57], e os dados de resistividade medidos pelo método das quatro pontas ($\rho_1 = \rho_3 = 0,45$ m Ω .cm e $\rho_2 = 574$ m Ω .cm). Usando-se as Eqs. (7), (8) e (9) obtém $L_1 = 5,48$ mm, $L_2 = 15,2$ mm, e $L_3 = 0,45$ mm, e $R_1 = 0,0877$ m Ω e $R_2 = 191,8$ m Ω . O uso das Eqs. (20) a (29) permitem obter diretamente os seguintes valores de resistividade: $\rho_1 = 0,42$ m Ω .cm, $\rho_2 = 592$ m Ω .cm e $\rho_3 = 0,45$ e $0,42$ m Ω .cm. Estes resultados mostram como consequência, que o material é bi-dimensional, o que não foi inferido na análise anterior por Montgomery, que partiu do pressuposto que o material é 2D [30]. Vale a pena notar ainda que para esta amostra, $L_3/(L_1 L_2)^{1/2} = 0,049$, o que significa que ela pode ser tratada como uma amostra muito fina, isto é $E' = L'_3$.

Por fim, ressalta-se que a obtenção direta das componentes da resistividade através do procedimento reportado aqui, mostra claramente que não é necessária a utilização de métodos iterativos como apontado por Montgomery [30], tornando o método proposto simples e facilmente aplicável em sistemas de aquisição de dados. Isto já tem resultado em redução do trabalho com cálculos usando gráficos para a determinação do tensor de resistividade elétrica em situações que esta grandeza deva ser medida em função de outra variável, como, por exemplo, no caso das medições de resistividade em função da temperatura, $\rho_1(T)$, $\rho_2(T)$, e $\rho_3(T)$.

3.3) Propriedades do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$

3.3.1) Medidas de resistividade elétrica no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$:

Vários monocristais foram caracterizados por medidas de resistência elétrica em função da temperatura no intervalo de 0,3 K a 300 K.

Um resultado típico é mostrado na Figura 38.

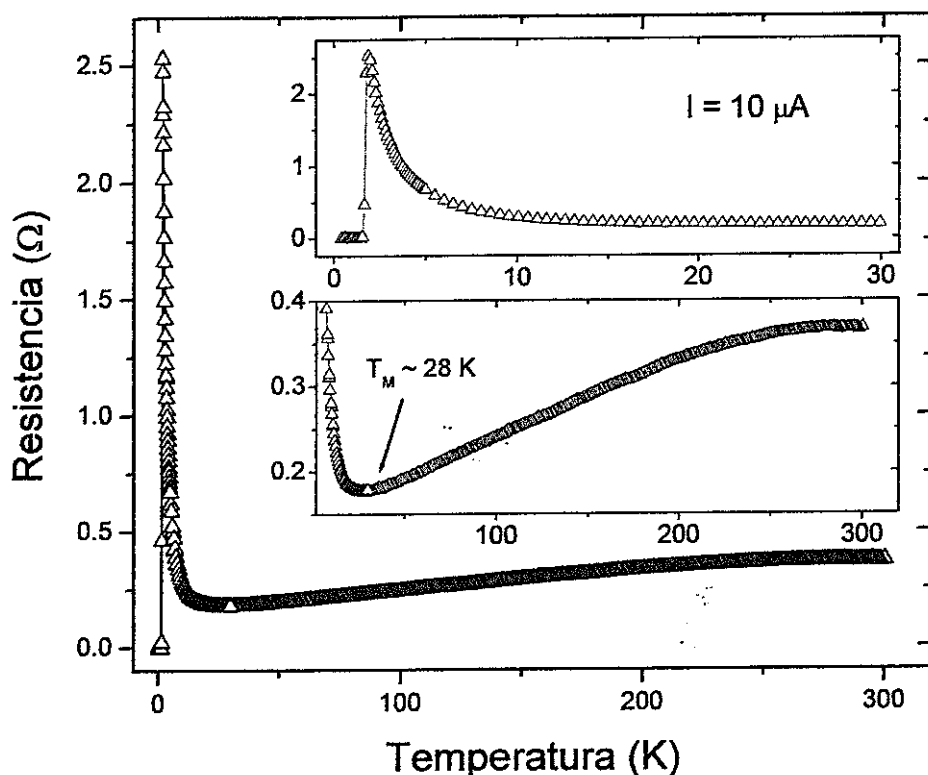


Figura 38 – Medidas de resistência elétrica em função da temperatura para um monocristal de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. A transição supercondutora a 1,9 K e a transição metal-isolante em $T_M \sim 28$ K demonstram que as amostras obtidas possuem a composição de interesse.

Como pode ser observado, o material apresenta uma transição metal-isolante ao redor de 28 K e uma transição supercondutora em 1,9 K. Estas transições são bem conhecidas para o $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [12], o que demonstra que foram obtidas amostras com composição próximas daquela esperada. Além do mais, isto está em acordo com os resultados de análise química e de difratometria já mencionados no item 3.1.1.

3.3.2) Anisotropia na resistividade elétrica do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$:

Com o objetivo de se confirmar o comportamento anisotrópico do composto $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, foram realizadas medidas de $R(T)$ usando-se o método padrão das quatro pontas e o método de Montgomery em quatro monocristais (cristal A e B para o método Montgomery e dois cristais com orientação ao longo do eixo b e c para o método padrão).

Os resultados para as resistências elétricas em função da temperatura ao longo dos três eixos cristalográficos medidos pelo método de Montgomery no intervalo de temperatura entre 2 e 300K são mostrados na Figura 39.

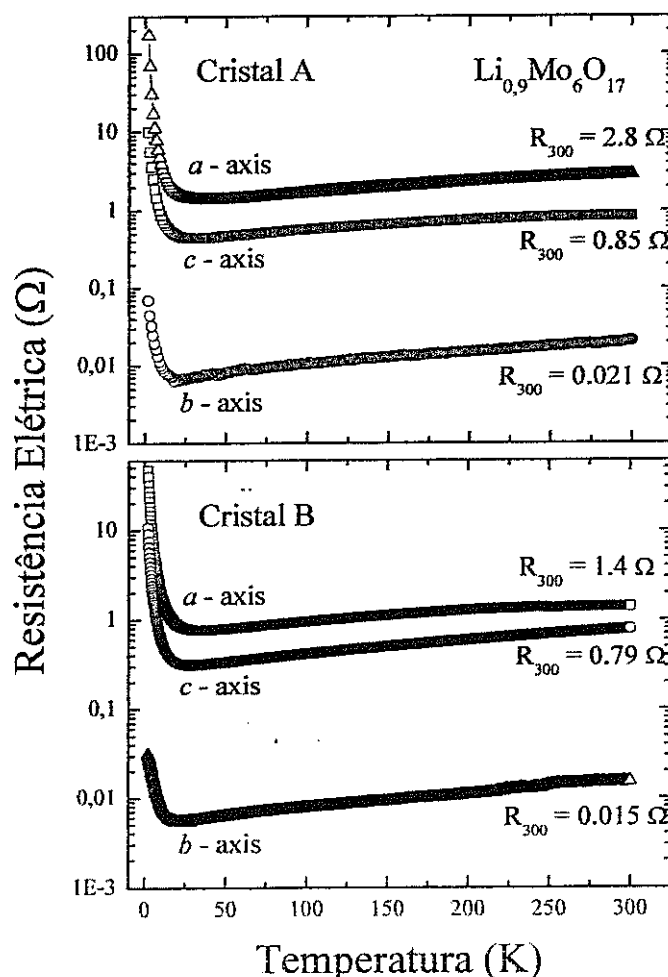


Figura 39 – Resistência elétrica em função da temperatura para as três direções cristalográficas de um monocristal de composição $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, medido pelo método de Montgomery [30]. Os valores (R_{300}) indicados indicam o valor da resistência a 300 K para cada eixo.

Pode-se observar que a dependência da resistência elétrica em função da temperatura é praticamente independente da orientação cristalográfica. Os valores (R_{300}) nas proximidades de cada curva indicam o valor da resistência a 300 K para cada eixo. As razões entre as resistências encontradas foram de $R_b : R_c : R_a = 1 : 40 : 133$ para o cristal A e $R_b : R_c : R_a = 1 : 50 : 100$ para o cristal B.

Depois de medidos os valores de resistência para todos os eixos cristalográficos, foi possível calcular os valores de resistividade para o composto $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Os resultados são apresentados na Figura 40.

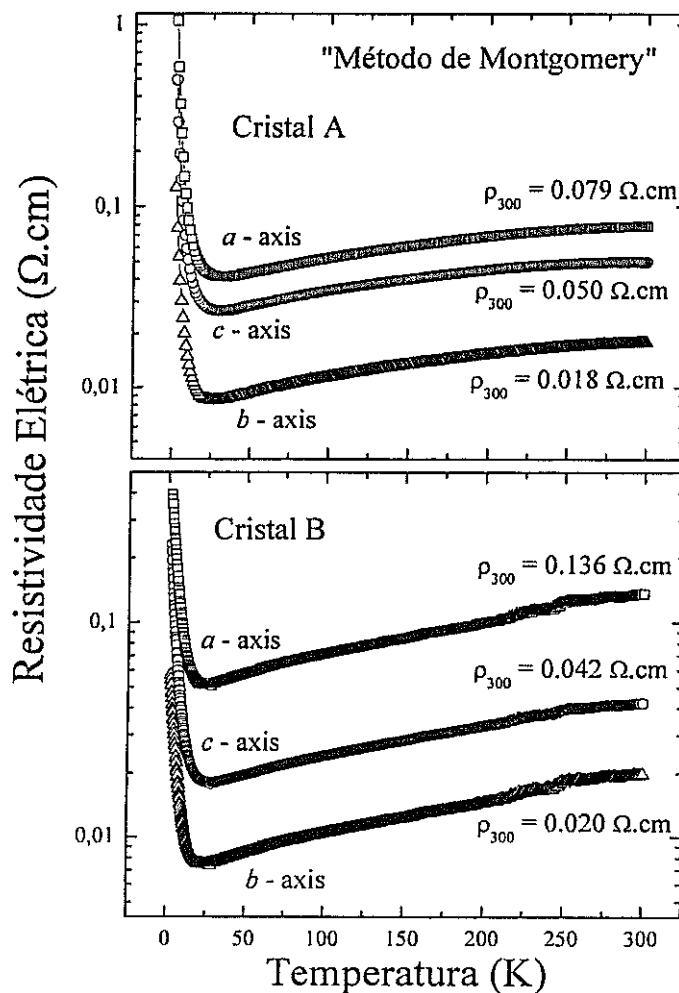


Figura 40 - Resistividade elétrica em função da temperatura para as três direções cristalográficas segundo o método de Montgomery [30]. Os valores (ρ_{300}) indicam o valor da resistividade a 300 K para cada eixo.

As médias das resistividades a 300 K (ρ_{300}) para os três eixos, são $\rho_a = 107 (40) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, $\rho_b = 19 (1) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ e $\rho_c = 47 (5) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Os valores para os eixos b e c diferem de um fator de ~ 2 e $0,5$, respectivamente, dos valores reportados por Greenblatt *et al.* [12] ($\rho_b = 9,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ e $\rho_c = 100 \text{ m}\Omega \text{ cm}$). Por outro lado, a resistividade encontrada para o eixo a está em extremo desacordo com o reportado anteriormente [12] ($\rho_a = 2470 \text{ m}\Omega \text{ cm}$), apresentando um valor aproximadamente 20 vezes menor.

Usando os valores de resistividade a 300 K, podemos estimar uma nova razão de anisotropia para o composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ como $\rho_b : \rho_c : \rho_a \sim 1 : 2,5 (0,4) : 6 (2)$.

Este resultado difere significativamente do obtido por Greenblatt [12], ou seja, o composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ não parece ser tão anisotrópico como o reportado previamente na literatura. Uma razão possível para essa diferença seria devido aos métodos utilizados para a determinação o valor das resistividades. O método usado por Greenblatt [12] para determinar a resistividade no eixo a é não convencional (veja Figura 6). Assim, com o objetivo de se comparar os resultados obtidos pelo método de Montgomery [30], foi medida a dependência da resistividade com a temperatura ao longo do eixo b e c usando o método padrão das quatro pontas. Para isso, vários cristais foram lixados em forma de paralelepípedos nas direções mencionadas. Os resultados para dois monocristais são apresentados na figura 41.

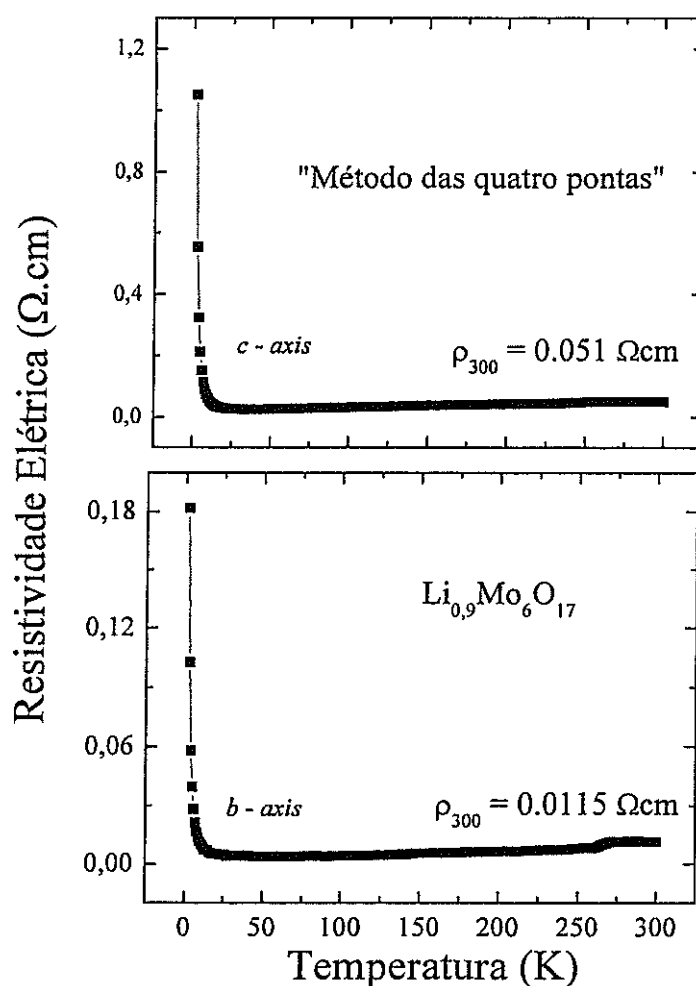


Figura 41 – Resistividade elétrica em função da temperatura medidas em dois diferentes monocristais nas direções cristalográficas c e b de dois monocristais de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ pelo método das 4 pontas. Os valores ρ_{300} indicam o valor da resistência a 300 K para cada eixo.

Os resultados mostraram que os valores de resistividade a 300 K, para os eixos b e c , são $\rho_b = 12 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ e $\rho_c = 51 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, respectivamente, o que implica numa relação de anisotropia igual a $\rho_b : \rho_c \sim 1 : 4$ (3). Isto está em acordo com o encontrado pelo método de Montgomery. O valor da resistividade para o eixo a foi impossível de ser determinado pelo método de quatro pontas, pois a espessura dos cristais é muito pequena, impossibilitando assim uma comparação mais aprimorada do fator de anisotropia.

Por fim, a grande similaridade entre a dependência da resistividade em função da temperatura para os três eixos sugere que o comportamento anisotrópico do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ está de alguma forma interconectado nas três direções cristalográficas. De fato, ao se observar a estrutura cristalina deste composto (veja referência 27), verifica-se que existem canais em *zig-zag* ao longo do eixo *b* o qual tem projeções no plano *a-c* da rede cristalina. Uma vez que a alta condutividade elétrica está relacionada a estes canais, pode-se concluir que a resistividade ao longo dos eixos *a* e *c* não podem ser independentes da resistividade ao longo do eixo *b*. Este comportamento anômalo em *zig-zag* faz do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ um destacado composto com características quase unidimensionais se comparado como outros sistemas de baixa dimensionalidade [10], os quais apresentam uma significativa diferença na dependência da resistividade com a temperatura ao longo das diferentes orientações cristalográficas.

3.3.3) Medidas de resistividade elétrica no $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ em campo magnético:

Para estudar a influência do campo magnético sobre as curvas de resistência elétrica em função da temperatura, vamos separar o comportamento elétrico em três regiões: *i*) estado supercondutor; *ii*) regime isolante; e *iii*) estado metálico.

Os resultados de $R(T)$ medidos em diversos campos magnéticos aplicados são mostrados na Figura 42.

Um efeito de supressão clássica da transição supercondutora pelo campo magnético pode ser observado. Também pode ser observado uma grande magneto-resistência no regime isolante.

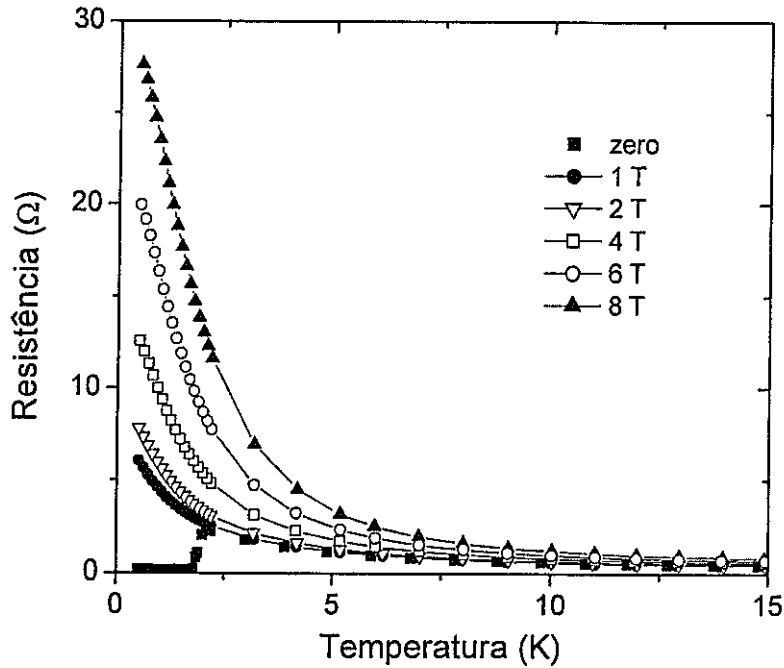


Figura 42 – Efeito do campo magnético aplicado sobre a transição supercondutora de monocristais de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$.

Outra observação importante está relacionada com a temperatura onde ocorre a transição de metal para isolante T_M .

Na Figura 43 são mostradas curvas de $R(T)$ para diversos campos magnéticos aplicados na região próxima de T_M .

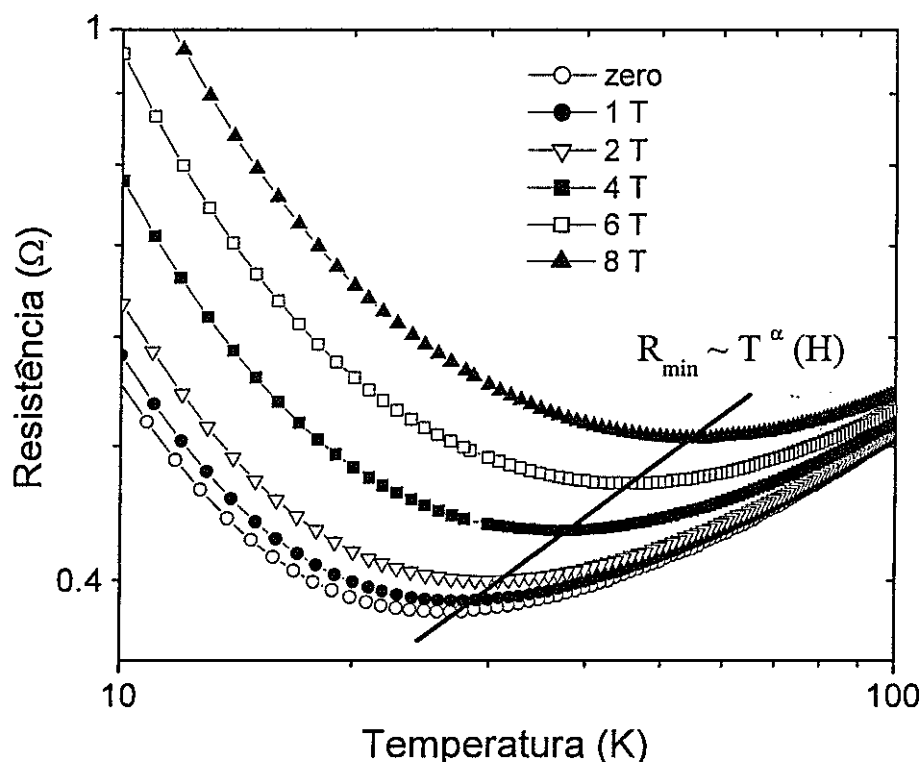


Figura 43 – Resistência em função da temperatura medidas sob diferentes campos magnéticos. O comportamento de T_M é sistematicamente dependente campo magnético aplicado. Além disso, o comportamento parece ser bem descrito por uma lei de potência entre o ponto mínimo de $R(T)$ para cada campo aplicado e $T_M(H)$.

Podemos observar que o campo magnético altera significativamente a transição M-I para altas temperaturas. A campo nulo a transição ocorre em aproximadamente 28 K, sendo deslocada para 50 K a 8 T. Além disso, uma lei de potência também parece descrever o comportamento do valor mínimo da resistência elétrica em função da temperatura $T_M(H)$.

Resultados em altos campos magnéticos demonstram que esta lei de potencia persiste para muito mais altos campos magnéticos, elevando T_M para 70 K a 25 T (veja Figura 44).

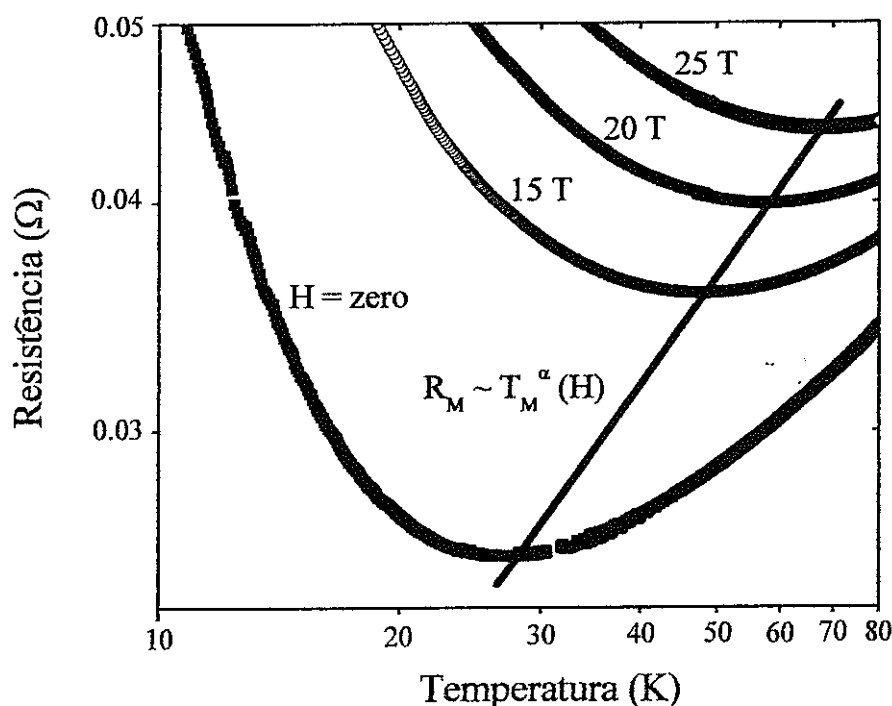


Figura 44 – Resistência em função da temperatura medidas sob intensos campos magnéticos. O comportamento de T_M permanece dependente do campo magnético aplicado através de uma lei de potência entre o ponto mínimo de $R(T)$ e $T_M(H)$. A origem desse efeito continua sob investigação.

Este efeito e sua dependência com uma lei de potência continuam sob investigação.

Outro aspecto importante observado em alto campo magnético é o efeito de reentrância, que lembra o estado supercondutor induzido por campo magnético como reportado para alguns compostos, tais como, Mo-Ge, grafite e Bismuto [59-63]. A figura abaixo mostra a resistência elétrica entre 0,3 e 5 K.

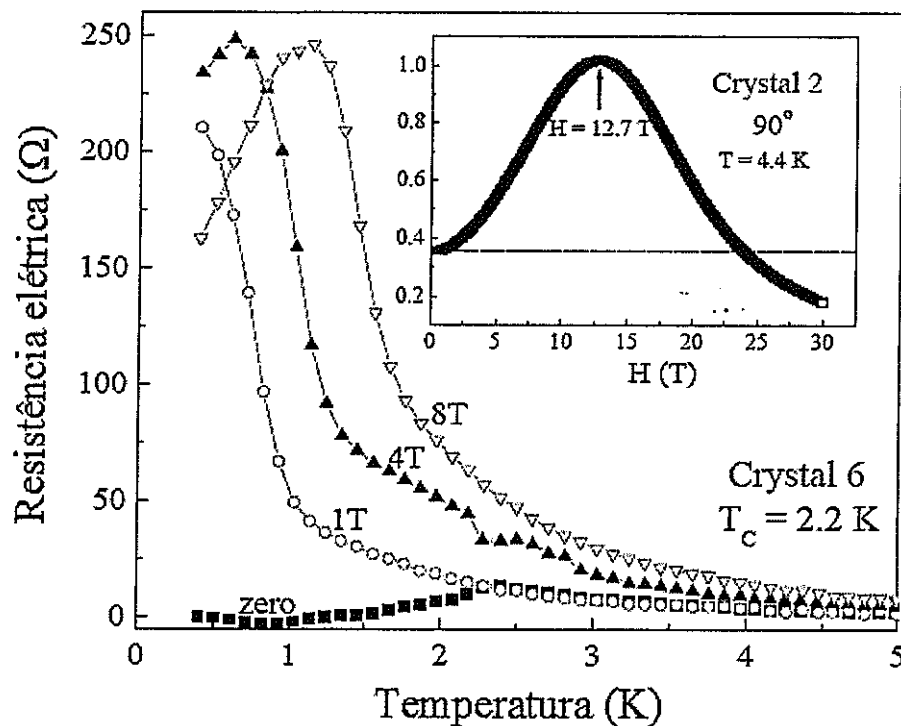


Figura 45 – Resistência elétrica em função da temperatura para um monocristal de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ apresentando efeito de reentrância. No inserto é mostrado a magneto-resistência de outro monocristal em altos campos magnéticos. $R(H)$ passa por um máximo em 12,7 T e decresce até 30 T. O efeito de reentrância é evidente.

Como pode ser observado, estado supercondutor é completamente suprimido aumentando-se o campo magnético de zero até 1 T. Em 4 T já há o aparecimento de reentrância e em 8 T uma queda da resistência 0,5 K pode ser observada em relação a medida realizada a 1 T.

No inserto é possível observar a medida de magneto-resistência em altos campos magnéticos para um segundo monocristal. Neste caso, a 12,7 T a resistência elétrica passa por um máximo, atinge novamente o valor da resistência a campo zero por volta de 23 T e continua decrescendo até 30 T.

Por fim, é importante mencionar que, recentemente, outro grupo de pesquisa observou independentemente resultados similares, sugerindo também que a queda na resistência elétrica em altos campos magnéticos é devida a existência de supercondutividade induzida por campo magnético no $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [17].

3.3.4) Expansão térmica e anisotropia no $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$:

Neste item estão apresentados os resultados de expansão térmica obtidas nas três direções cristalográficas de dois monocristais de $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$.

Na Figura 46 é apresentada a expansão térmica normalizada por L a 300 K, para as direções a , b e c de um monocristal de $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Pode-se notar o comportamento muito anisotrópico do material, como esperado. As expansões térmicas ao longo dos eixos b e c são bastante pequenas, sendo que ao longo do eixo a , a expansão é dominante neste material. Também é possível se notar uma anomalia em baixas temperaturas, especialmente ao longo do eixo b , como mostra a Figura 46 (b).

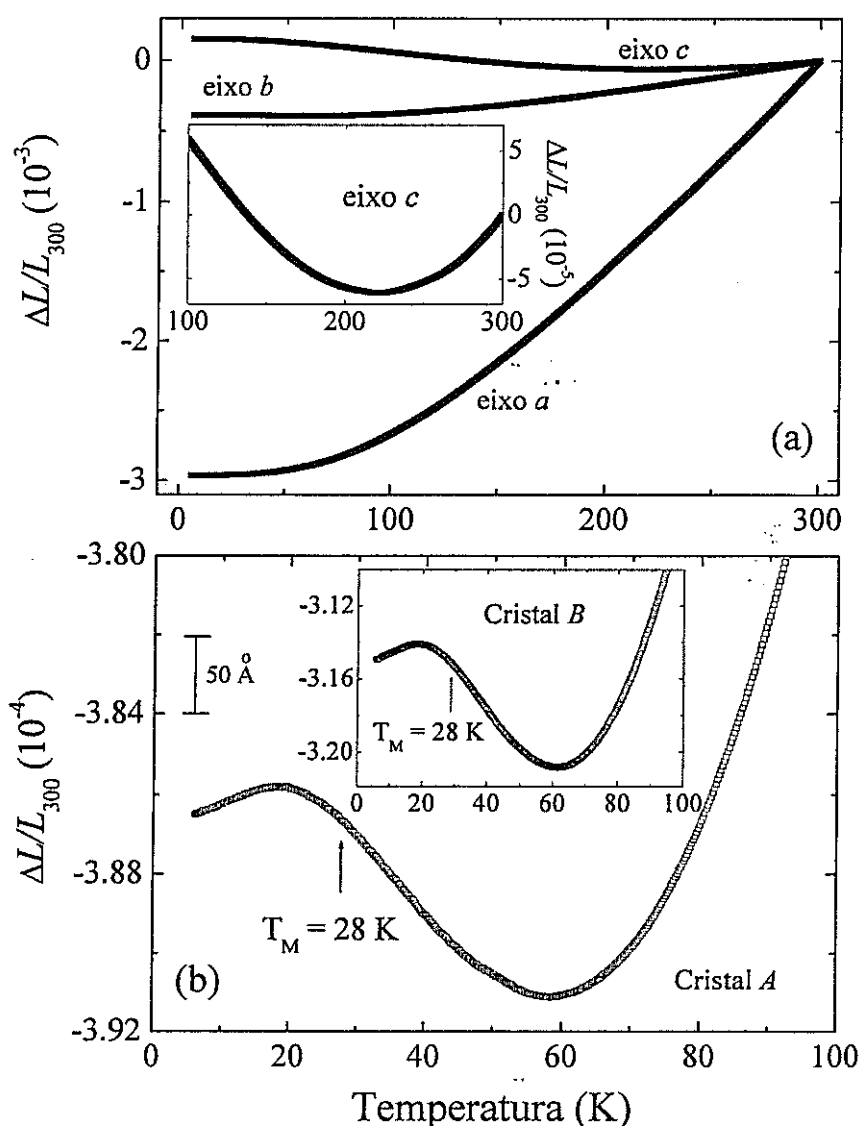


Figura 46 – Expansão térmica linear para os três eixos cristalográficos de um mono cristal de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. No inserto de (a) está apresentada a expansão térmica volumétrica. Em (b) é possível se observar o resultado da expansão térmica do eixo b para dois monocristais.

Na Figura 47 são apresentados os coeficientes de expansão térmica ($\mu_i = d(\Delta L_i/L_{300})/dT$ e $\Omega = \sum \mu_i$) para os resultados da figura 46. É possível se observar anomalias em todos os coeficientes ao redor de 28 K, bem como na expansão volumétrica, mostrado no inserto da Figura 47 (a).

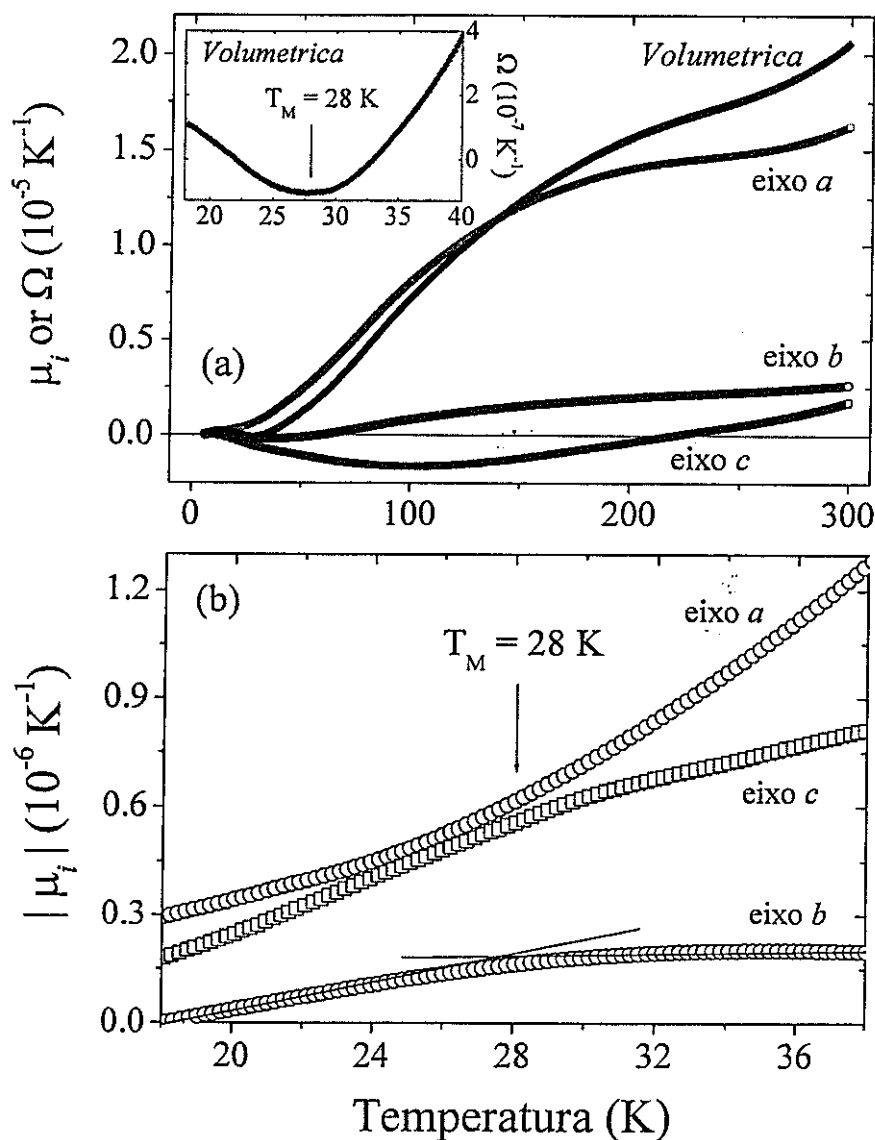


Figura 47 – Coeficientes de expansão térmica obtidos a partir da Figura 46. N inserto de (a) e na figura (b) são mostrados os comportamentos próximos da temperatura de transição metal-isolante.

Pode-se notar ainda que a expansão volumétrica é praticamente dominada pela expansão térmica linear ao longo do eixo *a*. Diante disso, decidiu-se estudar a estrutura cristalina do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ com o objetivo de verificar se existe algum aspecto importante das medidas de expansão térmica que pudesse estar relacionado a alguma mudança estrutural.

Após se observar a estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, como mostrado na Figura 48 [27], verificou-se que a grande contração térmica ao longo do eixo a poderia ser responsável pelo efeito de mudança estrutural que ocorre em baixas temperaturas.

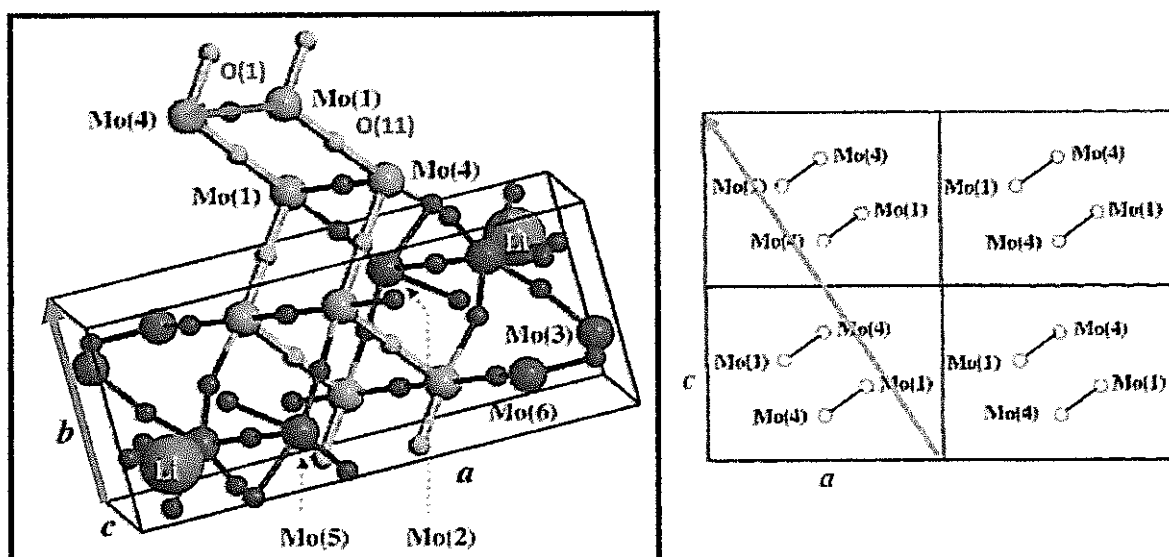


Figura 48 – Estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. À direita é possível ver a projeção da rede cristalina no plano a - c . Retirado da referência 27.

Ao calcularmos o coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo $[102]$ no plano a - c (seta de cor verde que liga os átomos $\text{Mo}(1)$ a $\text{Mo}(4)$), verificamos que o mesmo tem um comportamento similar ao longo do eixo b em temperaturas abaixo da T_M . O resultado é mostrado na figura 49.

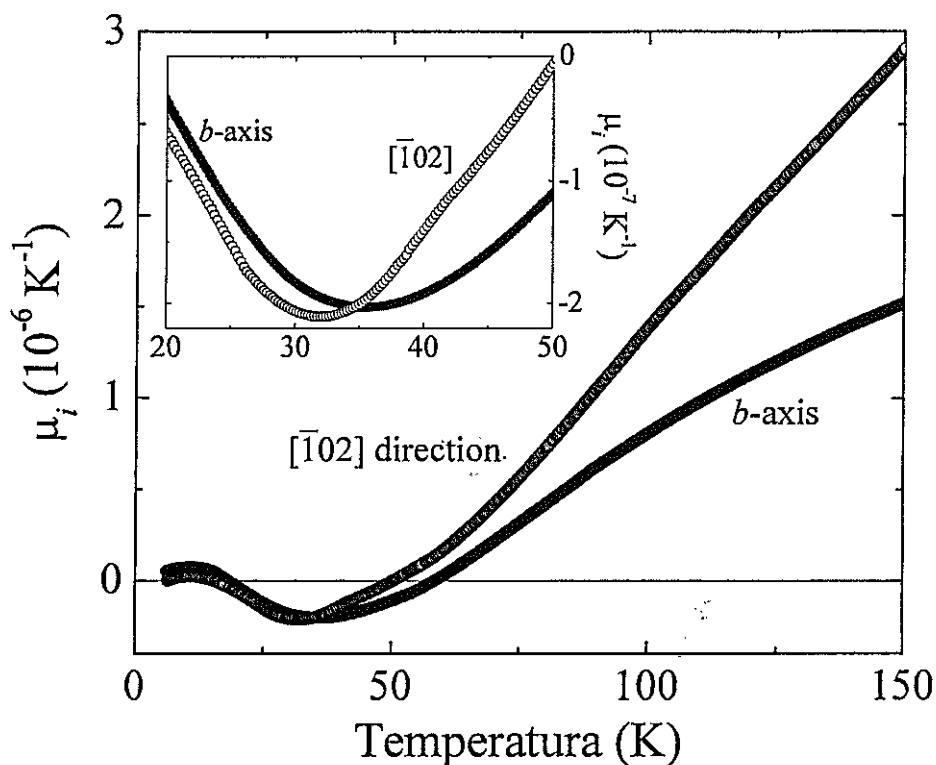


Figura 49- Coeficiente de expansão térmica do eixo b e da direção $[102]$ abaixo de 150 K.

Este resultado indica claramente que o sistema deixa de ter um caráter quase-1D em altas temperaturas para um caráter 3D em baixas temperaturas. Como essa mudança no comportamento de expansão térmica do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ vem acompanhada da transição metal-isolante é provável que ela esteja relacionada a uma transição do tipo *charge density wave* (CDW) que ocorre em sistemas quase-unidimensionais [10] (veja item 1.3.1 novamente).

Por fim, podem-se comparar os dados de difratometria de nêutrons com resultados de expansão térmica de altíssima resolução, obtidos recentemente em colaboração com pesquisadores do NIST (National Institute of Standards and Technology). A figura 50 apresenta uma comparação da expansão térmica $\Delta L/L_{300}$.

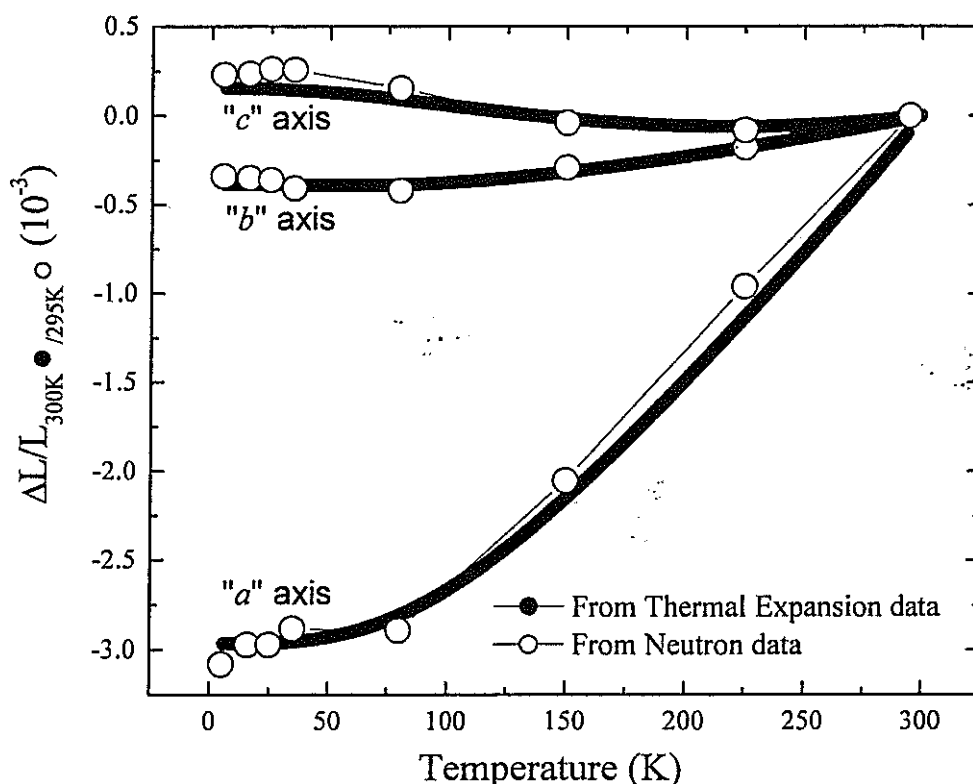


Figura 50 – Comparação da expansão térmica ($\Delta L/L_{300}$) para os três eixos cristalográficos obtidas por célula de expansão térmica de altíssima resolução (círculos cheios) com alguns dados obtidos por difratometria de nêutrons (círculos abertos). Ambos os resultados estão em excelente concordância.

Ambos os resultados estão em excelente concordância, o que sugere que as conclusões sobre alterações da estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ devem estar corretas.

Finalmente, é importante ressaltar que antes deste trabalho nenhum resultado sobre anomalias da estrutura cristalina do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ haviam sido reportadas [14].

3.3.5) Desordem e supercondutividade no $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$

Ao longo do trabalho referente ao composto $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, foram realizadas dezenas de medidas de resistência elétrica em função da temperatura para diversos monocristais. Foi observado que algumas amostras exibiam transições supercondutoras que iam para o estado de resistência nula e que outras tinham caráter isolante. Isto permitiu estudar o comportamento resistivo do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ com maior cuidado tanto no estado normal quanto no estado supercondutor.

A Figura 51 mostra o comportamento de $R(T)$ para quatro monocristais obtidos em diferentes regiões dos tubos de quartzo (veja detalhes sobre os tratamentos térmicos no item 2.1.2).

Considerando que a composição química em cada monocristal pode ser um pouco diferente, entende-se que pequenas diferenças de comportamento possam estar ligadas ao grau de desordem das várias amostras.

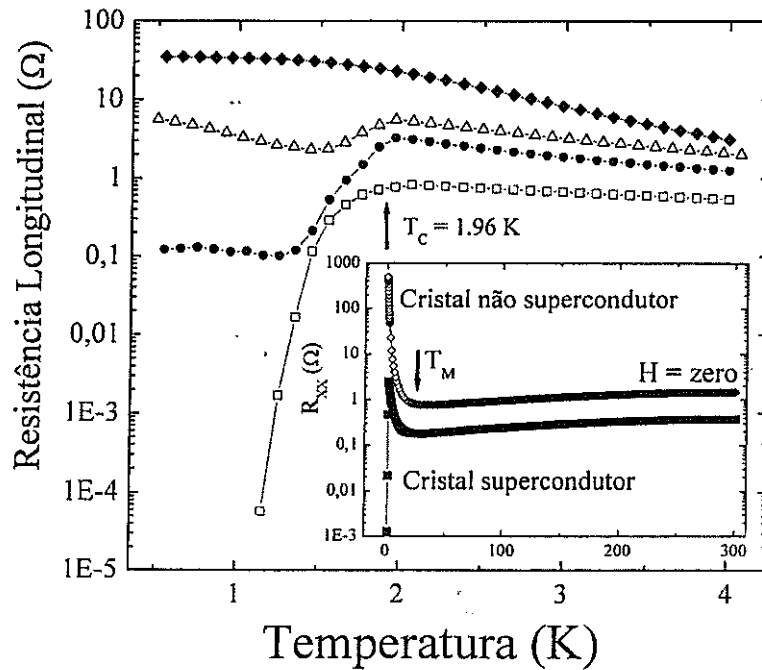


Figura 50 - Resistência elétrica em função da temperatura para quatro diferentes monocristais de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. No inserto é mostrado o comportamento isolante induzido por tratamento de um monocristal supercondutor.

Pode-se observar que abaixo da temperatura crítica supercondutora (T_C), os cristais apresentam quatro comportamentos distintos. Nota-se também que a T_C está presente em todos os cristais e é praticamente independente do grau de desordem, o que sugere que a supercondutividade nestes cristais ocorre de forma semelhante ao encontrado nos supercondutores granulares [58]. Desta forma, esses resultados são bastante interessantes, visto que recentemente grande atenção tem sido dada à possibilidade de que a extinção da supercondutividade em sistemas de baixa dimensionalidade no limite de temperatura zero possa ser devido a uma transição de fase quântica. Experimentalmente, vários autores têm realizado investigações sobre a transição supercondutor-isolante, por exemplo, em filmes metálicos amorfos ultrafinos. Esta transição pode ser induzida pelo aumento da espessura do filme.

Somente para se confirmar a natureza dessa transição, um monocristal supercondutor foi colocado a 200°C por 10 horas. Observou-se que após este tratamento, o monocristal passou a ter um comportamento isolante em baixas temperaturas, confirmando assim que esta transição pode ser induzida por desordem (veja inserto da Figura 51).

Um resultado bastante interessante, dentre os da Figura 51, é o regime metálico abaixo da T_C , apresentado para o resultado representado pela curva de círculos cheios. A amostra relacionada a esta medição foi estudada em maiores detalhes afim de melhor se conhecer a natureza desse estado metálico. Para tanto, mediu-se o comportamento da resistência em função da temperatura em diversos valores de campo magnético aplicado, onde foi observada uma transição do tipo metal-isolante (MIT) induzida por campo magnético (veja Figura 52).

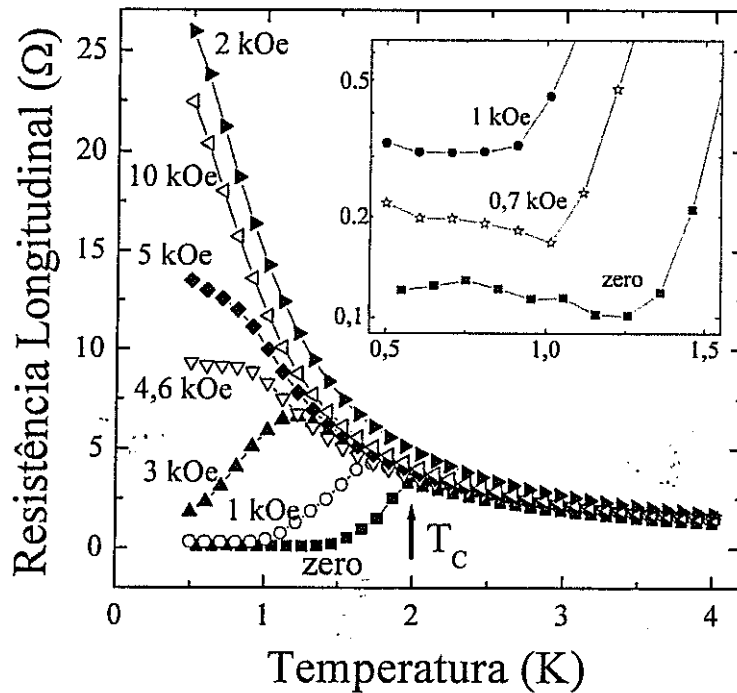


Figura 52 - Curvas de resistência elétrica medidas em diversos valores de campo magnético. No inserto é possível observar o comportamento metálico em baixos valores de campo magnéticos aplicados.

Num determinado campo, chamado de campo crítico $H_C = 4600$ Oe, que separa os regimes metálico e isolante, ocorre a transição MI. Estados metálicos abaixo da T_C e transições tipo metal-isolante têm sido reportados para supercondutores desordenados como filmes finos de MoGe e Ta [59-61]. Grafite e Bi também apresentam este tipo de transição [62,63].

Com o objetivo de melhor caracterizar esta MIT, na Figura 53 são apresentadas curvas da magneto-resistência em valores fixos de temperatura no intervalo de 0,4 a 0,9 K, onde podemos observar um ponto de cruzamento nas proximidades do valor de campo crítico ($H_C = 4600$ Oe).

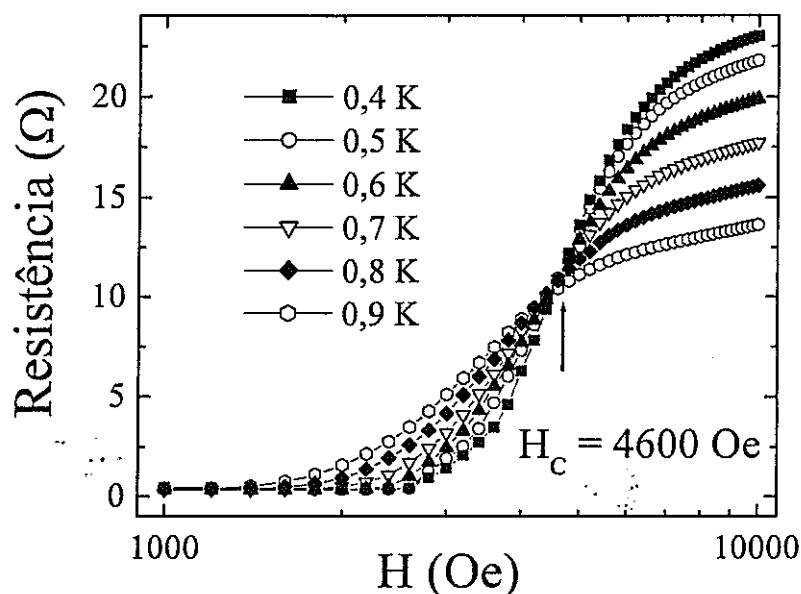


Figura 53 - Curvas da magneto-resistência medidas para diversas temperaturas mostrando um cruzamento em $H_c = 4600$ Oe.

Das e Doniach [59] propuseram uma teoria fenomenológica de escalonamento com dois parâmetros críticos para as transições de fase quânticas moduladas por campo magnético, no contexto da teoria da transição de um estado de Bose. Eles sugeriram que o estado metálico observado em experimentos sobre filmes finos de MoGe [59,60] está relacionado a uma fase intermediária entre o estado supercondutor e isolante. Esta fase está em perfeito acordo com o cenário de um metal de Bose [59,60]. O metal de Bose tem sido caracterizado como um sistema de pares de Cooper interagentes, ou seja, um estado metálico em duas dimensões em temperatura nula, na ausência de um campo magnético externo. Mais tarde, esta teoria foi estendida para o caso em que o estado metal de Bose permanece na presença de um campo magnético. Das e Doniach mostraram que os resultados da transição induzida por campo magnético em filmes supercondutores se ajustam ao conceito de um metal de Bose [59]. De acordo com esta teoria fenomenológica, a transição a temperatura zero está associada a duas transições de fases, uma de um estado supercondutor para um estado metal de Bose e outra

de um estado metal de Bose para isolante. Dentro desse contexto, uma lei de escalonamento foi usada para caracterizar a transição de fase supercondutora para isolante induzida por campo magnético. A transição do metal de Bose para isolante tem sido descrita por dois parâmetros de escalonamento através do trabalho de Das e Doniach (veja referência 59). Na Figura 54 foi usada essa aproximação para analisar os dados da Figura 53.

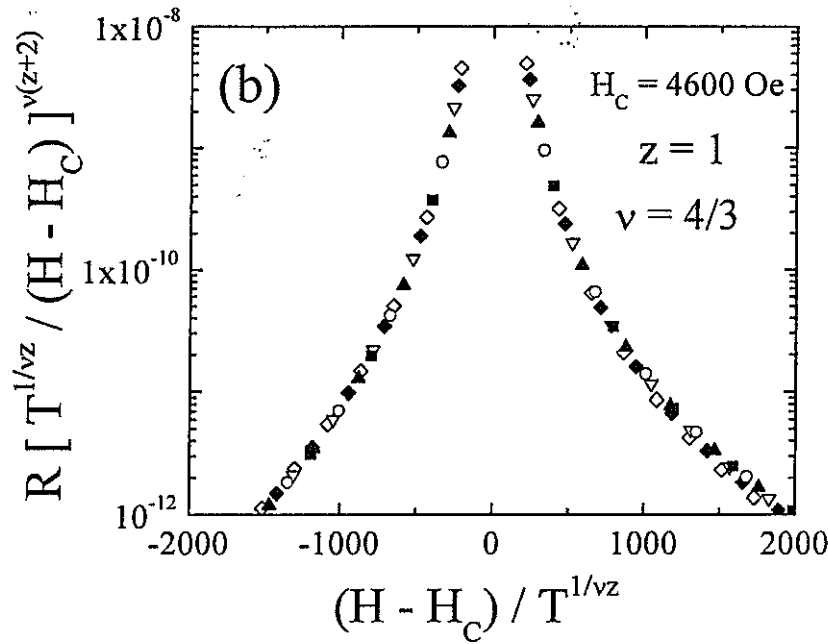


Figura 54 - Escalonamento mostrando o colapso dos dados de $R(T,H)$ nas proximidades de H_C para dois expoentes críticos ($z = 1$ e $v = 4/3$).

É possível observar que os dados experimentais escalonam muito bem com $H_C = 4600$ Oe e para os mesmos parâmetros de escalonamento $z = 1$ e $v = 4/3$ reportados para filmes de MoGe [61], o que sugere fortemente que uma transição do estado de metal de Bose está presente entre o estado supercondutor e isolante do $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$.

3.3.6) Comportamento quase-unidimensional no $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$:

Após muita dedicação à pesquisa com o composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, foi possível observar, baseado em dados da literatura e nos resultados deste trabalho, que o composto $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ parece ser mesmo um dos melhores exemplo para o chamado líquido de Luttinger [1-3].

Recentemente dois grupos reportaram que o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ possui duas bandas de condução unidimensionais [3]. Diante disso, decidiu-se avaliar o que ocorreria se o modelo de duas bandas 1D fosse utilizado para descrever o comportamento resistivo deste composto. Para tanto a resistência elétrica, segundo o Ogata e Anderson [16] deveria possuir a seguinte forma:

$$R(T) = A T^{\beta_1} + B T^{-\beta_2}, \quad (30)$$

onde A, B são constantes e β_1 e β_2 são expoentes do modelo do líquido de Luttinger [21].

Na Figura 55 (a) é possível observar o ajuste matemático para um resultado típico de $R(T)$ medido a campo magnético nulo.

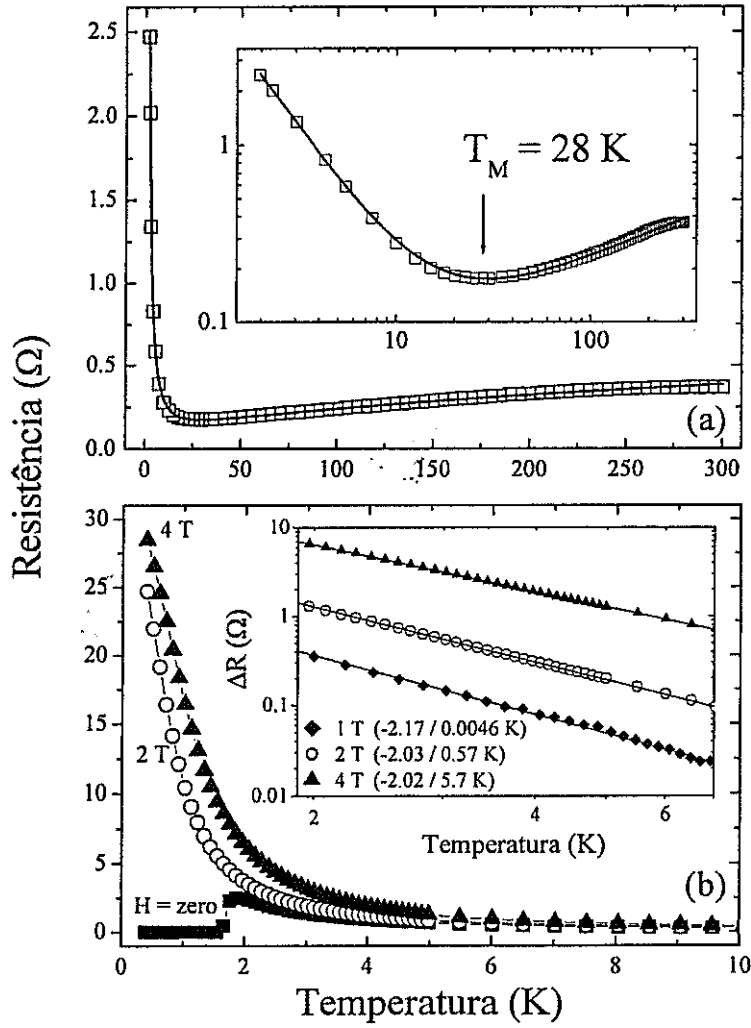


Figura 55 - (a) Resistência elétrica típica para monocristais de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. No inserto pode-se observar o resultado na escala di-logarítmica. As linhas são ajustes usando dois termos com leis de potência. Em (b) estão mostradas algumas curvas $R(T)$ medidas em diferentes campos magnéticos aplicados. O comportamento linear no inserto concorda com o mecanismo de hopping em um sistema 1D.

Após testarmos o mesmo procedimento para mais de vinte resultados, chegou-se a conclusão que o modelo se ajusta muito bem aos dados experimentais. Os expoentes médios obtidos com estes ajustes são $\beta_1 = 0,43 \pm 0,04$ e $\beta_2 = 1,6 \pm 0,3$.

Outra evidência importante sobre o comportamento quase-1D do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ está relacionada ao fato que foi observado um comportamento do tipo *hopping* unidimensional, como mostra o inserto da Figura 11 (b).

O ajuste matemático de $R(T)$ com uma lei de potência e a descrição do comportamento de *hopping* 1D parece ser o melhor ajuste para materiais condutores quase-1D.

Assim, os resultados apresentados aqui não só concorda com a idéia de que o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é o melhor exemplo para o LL [14], como vai além, pois demonstra que o comportamento elétrico desse composto pode ser bem descrito por uma lei de potencia esperada no modelo do LL [16].

3.4) $\text{K}_x\text{MoO}_{2-d}$

3.4.1) Comportamento metálico anômalo no $\text{K}_x\text{MoO}_{2-d}$:

Apesar da semelhança entre as medidas de difratometria de raios x para o MoO_2 e o $\text{K}_x\text{MoO}_{2-d}$, as medidas de resistividade elétrica para ambos os compostos apresentada na Figura 56 exibem claramente comportamento elétrico distintos.

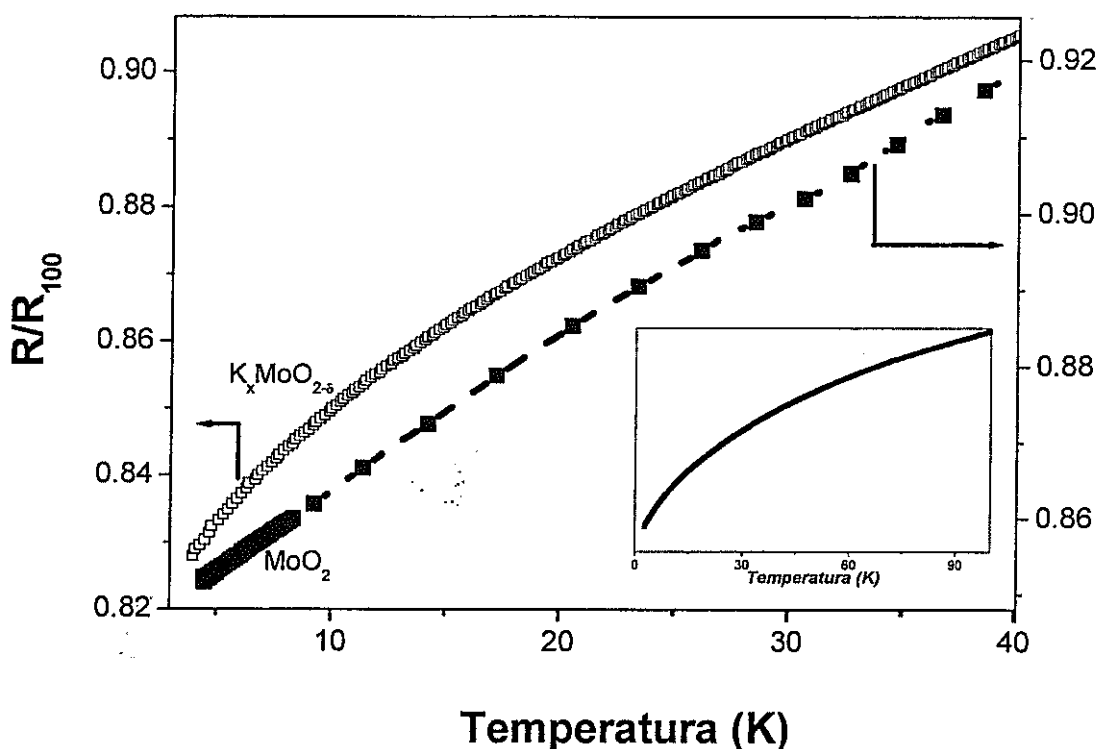


Figura 56 - Comportamento elétrico em função da temperatura para os compostos de composição $K_{0,13}MoO_{1,59}$ e $MoO_{2,01}$. No inserto é mostrada a anomalia na curva de resistência elétrica em função da temperatura típica para amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$ entre 4 e 100 K.

Um comportamento metálico não convencional é observado nas medidas de resistência elétrica das amostras dopadas com potássio. Esse comportamento foi observado em várias amostras e pode ser comprovado pela comparação das curvas na Figura 56. Nas medidas de resistência elétrica em função da temperatura para amostras de MoO_2 esse comportamento não é evidenciado. Apesar dos resultados obtidos serem insuficientes para uma conclusão definitiva, especula-se que a dopagem com o potássio e/ou a deficiência de oxigênio podem ser responsáveis por esse comportamento anômalo nas medidas de resistência elétrica das amostras de $K_xMoO_{2-\delta}$. Na Figura 57 é apresentada a medida de resistência elétrica para uma faixa de temperatura de 1,8 K até 100 K.

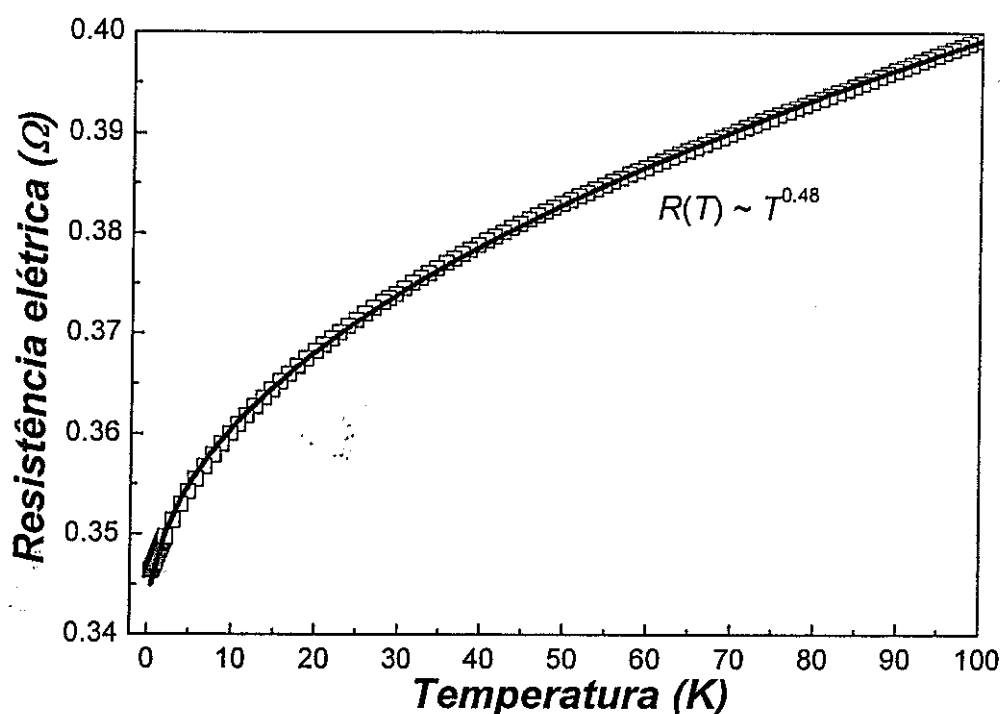


Figura 57 - Curva de resistência elétrica em função da temperatura com o ajuste matemático segundo uma lei de potência.

Possíveis explicações para esse comportamento anômalo podem ser feitas. Uma delas refere-se ao ajuste da curva de resistência elétrica por lei de potência. Assim, com base neste ajuste, $R(T) = T^\beta$, com o valor de β próximo de 0,48. A origem dessa anomalia está sob investigação, entretanto esse comportamento pode sugerir um caráter unidimensional, como aquele observado para o $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Esse resultado concorda com a alta anisotropia sugerida pela estrutura do $\text{K}_x\text{MoO}_{2.8}$ devido aos canais infinitos de ligações Mo-Mo ao longo da direção cristalográfica a (veja novamente Figura 34).

A Figura 58 apresenta o resultado da resistência elétrica em função da temperatura para a fase $\text{K}_{0.13}\text{MoO}_{1.59}$ de 1,8 K à temperatura ambiente.

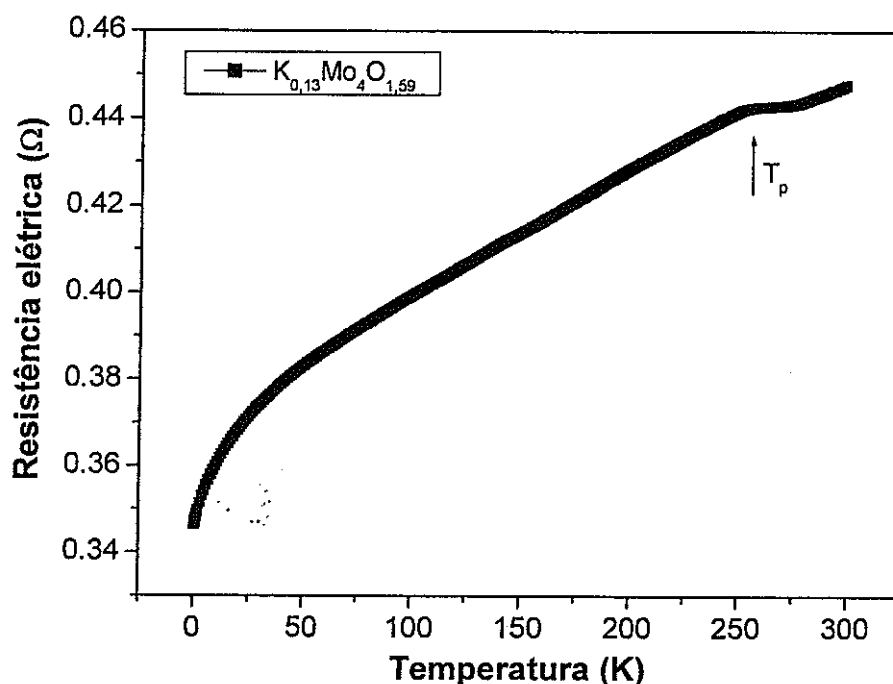


Figura 58 - Medidas de resistência elétrica em função da temperatura para a amostra de composição $K_{0,13}Mo_4O_{1,59}$ com uma transição de primeira ordem próximo a 250K.

Similar comportamento foi observado em várias amostras com diferentes composições de potássio. A mudança da resistência elétrica em aproximadamente 250 K tem sido atribuída à uma transição de fase. Histereses na curva de resistência elétrica em função da temperatura sugerem que essa transição é de primeira ordem.

A Figura 59 apresenta o comportamento magnético em comparação com a medida de resistência elétrica em função da temperatura para o composto $K_{0,13}MoO_{1,59}$.

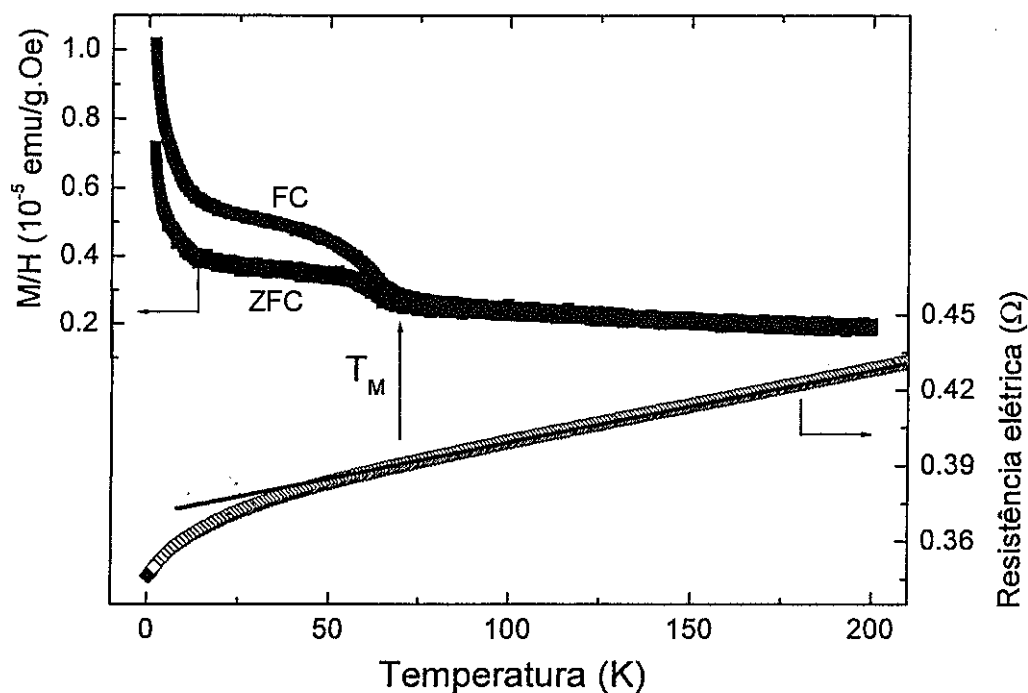


Figura 59 - Medidas de magnetização e resistência elétrica para o composto de composição nominal $K_{0,25}MoO_{1,5}$. A anomalia observada nas medidas de resistência elétrica em função da temperatura também é observada nas medidas de magnetização.

O comportamento anômalo da resistência elétrica parece estar relacionado a algum tipo de ordenamento magnético, já que as medidas de magnetização comparadas as de resistência elétrica sugerem transição na mesma temperatura $T_M \approx 70$ K.

Na Figura 60 é apresentada a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra de composição $K_{0,13}MoO_{1,59}$.

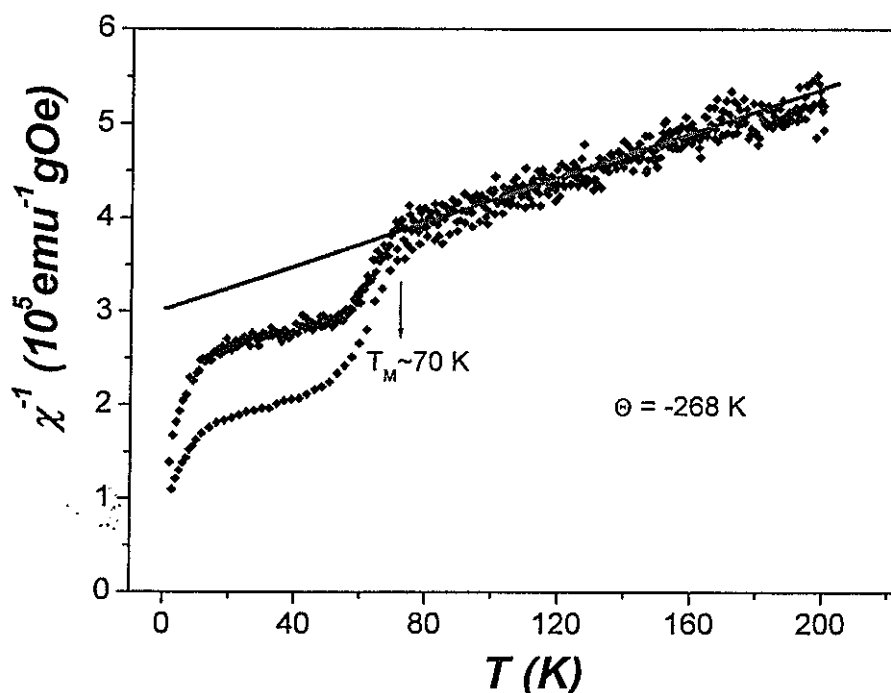


Figura 60 - Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para o $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. Por extrapolação é possível encontrar a temperatura de Weiss ($\Theta = -268$ K). O valor negativo da temperatura de Weiss indica ordenamento antiferromagnético.

Usando a lei de Curie-Weiss $\chi = C/(T - \Theta)$, onde C é a constante de Curie e Θ é a temperatura de Weiss, é possível ajustar a curva do inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) a uma reta para valores de temperatura acima de 70 K. Fazendo uma extrapolação da reta até que a mesma corte o eixo da temperatura encontra-se um valor $\Theta = 268$ K. O valor negativo da temperatura de Weiss sugere ordenamento antiferromagnético abaixo da temperatura de transição magnética. Uma discussão semelhante foi recentemente feita para o composto $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ [43].

3.4.2) Supercondutividade no sistema K-Mo-O:

Por fim, uma das amostras produzidas de composição final $\text{K}_{0.05}\text{MoO}_{1.58}$ apresentou comportamento supercondutor. A Figura 60 apre-

senta o comportamento da magnetização em função da temperatura para a amostra $K_{0,05}MoO_{1,58}$ nos regimes *Field Cooling (FC)* e *Zero Field Cooling (ZFC)*.

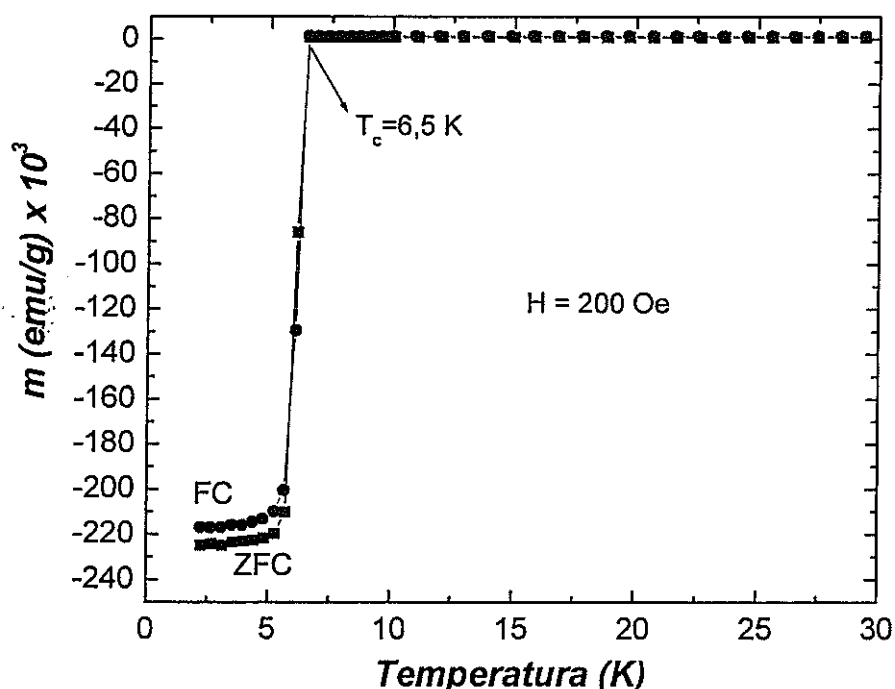


Figura 60 - Medidas de magnetização em função da temperatura para amostra de composição $K_{0,05}MoO_{1,58}$ exibindo comportamento supercondutor para temperaturas abaixo de 6,5 K.

Nesta figura é possível observar o comportamento diamagnético abaixo de 6,5 K. Esse comportamento é típico de um material supercondutor com temperatura de transição supercondutora de aproximadamente 6,5 K para medidas realizadas com um campo aplicado de 200 Oe. A partir da figura 25 é possível estimar a fração volumétrica supercondutora para 200 Oe. A relação entre o campo magnético aplicado H e a magnetização M é dada por $M = H + 4\pi M$.

No estado supercondutor, $B = 0$ de forma que $H = -4\pi M$. Assim, sabendo conhecendo-se o valor de H pode-se calcular a magnetização de uma amostra com 100% de volume supercondutor. A relação entre a magnetização, M , e o momento magnético por unidade de massa, m , é $M = m \cdot \rho$, sendo

ρ a massa específica da amostra ($\rho \sim 2,287 \text{ g/cm}^3$). Para $H = 200 \text{ Oe}$ e $T = 2,17 \text{ K}$, temos:

$$M_{100\%} = -H/4\pi = -15,91 \text{ G}$$

e

$$M_{\text{real}} = \rho.m = 0,495 \text{ G}.$$

Desse modo, a fração supercondutora é:

$$M_{\text{real}}/M_{100\%} = 3,11\%.$$

Essa fração supercondutora está abaixo do limite percolativo em 3D. Resultados de $R(T)$ concordam com tal afirmação, uma vez que nenhuma queda para resistência nula foi observada para essa amostra (veja Figura 61).

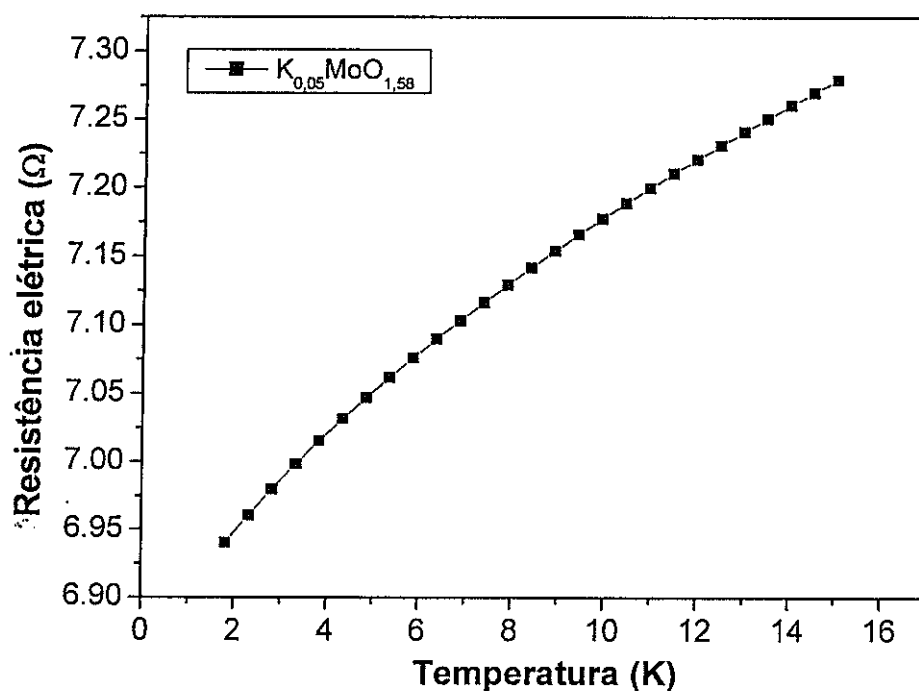


Figura 61 - Medida de resistência elétrica em função da temperatura para o composto $K_{0,05}MoO_{1,58}$ mostrando que supercondutividade que o estado de resistência elétrica nula não é observado nessa medida.

Nessa amostra supercondutora com baixa dopagem de potássio ($K_{0,05}MoO_{1,58}$) também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado.

Na figura 62 é mostrado o resultado das medidas de magnetização em função do campo aplicado para diferentes valores de temperatura abaixo da temperatura crítica.

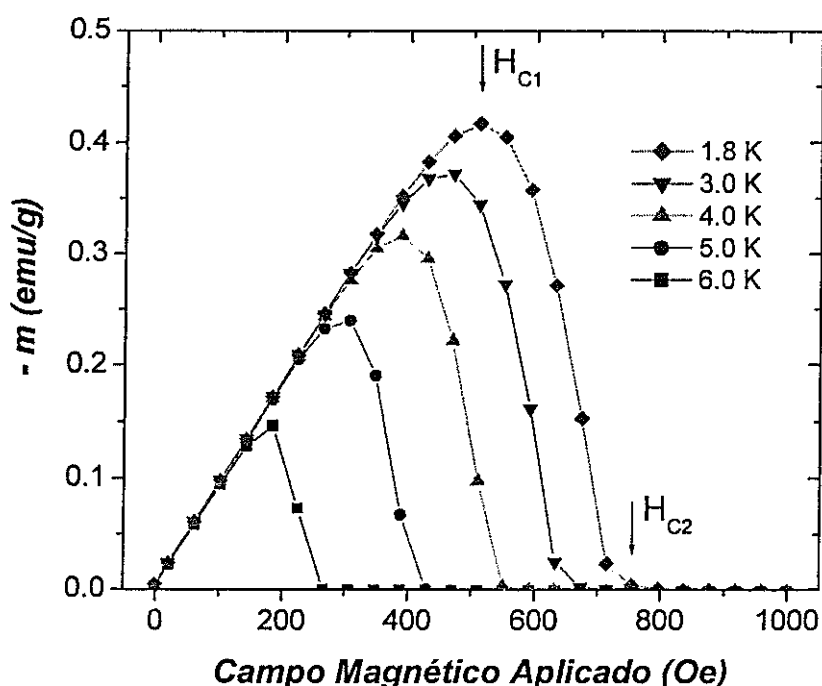


Figura 62 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de composição $K_{0,05}MoO_{1,58}$ em diferentes temperaturas. Estado de efeito Meissner e estado misto típico de um supercondutor tipo-II.

Da Figura 62 podemos observar o estado Meissner e o estado misto, típicos de um supercondutor do tipo II. O H_{c1} foi definido como sendo o ponto máximo da curva $m \times H$ ($dm/dH = 0$) para cada valor de temperatura. O H_{c2} foi definido como sendo o ponto de m inferior ao valor de 0,0005 emu/g para valores de campo aplicado superiores ao H_{c1} também em diferentes temperaturas. A partir desses critérios foi possível encontrar os valo-

res de H_{c1} e H_{c2} para diferentes temperaturas abaixo da T_c . Através desses valores construiu-se a Figura 63 que mostra a dependência de H_{c1} e H_{c2} em função da temperatura.

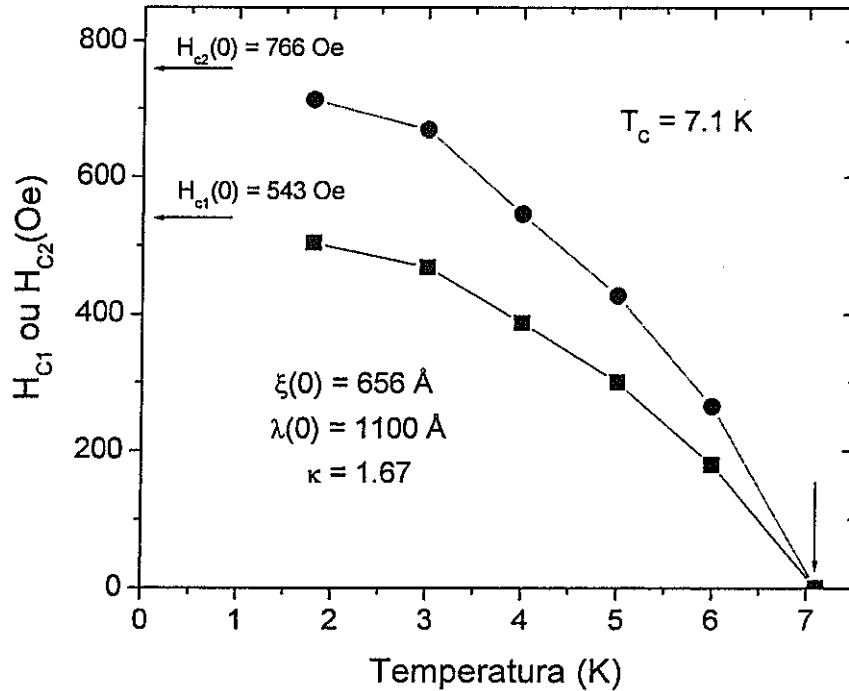


Figura 63 - Linhas de H_{c1} e H_{c2} em função da temperatura. T_c em campo zero, H_{c1} e H_{c2} na temperatura zero são utilizados para estimar os valores do comprimento de coerência (ξ), do comprimento de penetração (λ) e o kappa (κ).

Encontrou-se os valores de $H_{c1}(0)$, $H_{c2}(0)$ e $T_c(0)$ por extrapolação, como indicado na Figura 63. Os valores de H_{c1} e H_{c2} foram extrapolados para a temperatura zero, enquanto que a T_c foi extrapolada para campo magnético nulo. Através dessas extrapolações chegamos aos valores de 543 Oe e 766 Oe para H_{c1} e H_{c2} respectivamente, a zero Kelvin. A T_c a campo nulo é de 7,1 K. Com os valores de H_{c1} e H_{c2} é possível encontrar os valores do comprimento de penetração, λ , e comprimento de coerência, ξ .

Como a penetração de fluxo magnético na amostra supercondutora é dada por $\pi\lambda^2 H_{c1}$ e deve ser igual ao quantum de fluxo magnético $\phi_0 = hc/2e = 2,0678 \cdot 10^{-11} \text{ Oe.m}^2$, então $H_{c1} = \phi_0 / \pi\lambda^2$.

Diante disso e utilizando $H_{c1}(0) = 543$ Oe, temos o seguinte comprimento

de penetração nas proximidades do zero Kelvin:

$$\lambda = 1101 \text{ \AA}$$

Em H_{c2} , os fluxóides estão juntos tanto quanto possível, sendo que ele pode ser calculado pela relação $H_{c2} = \phi_0/2\pi\xi^2$.

Assim, temos:

$$\xi = 655 \text{ \AA}.$$

Com base nesses dois comprimentos, pode-se definir uma grandeza adimensional denominada de coeficiente de Ginzburg-Landau (κ) dada por:

$$\kappa = \lambda/\xi .$$

Este é um parâmetro importante na caracterização do supercondutor. Se $\kappa < 0,7$ o supercondutor é do tipo I, caso contrário ele é do tipo II.

No caso da amostra supercondutora $K_{0,05}MoO_{1,58}$, $\kappa = 1,68$, o que indica que essa fase é um supercondutor do tipo II.

Finalmente é importante mencionar que esforços estão sendo realizados no intuito de descobrir a fase responsável pela supercondutividade a 7 K, uma vez que não existem fases conhecidas o sistema K-Mo-O com T_C próxima dessa temperatura.

4 - CONCLUSÃO

As seguintes conclusões podem ser obtidas com este trabalho:

1) Ele reporta um novo método completamente analítico para medidas de resistividade elétrica em materiais anisotrópicos.

2) Monocristais dos compostos $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ e $\text{ABO}_{3,41}$ com excelentes qualidades foram produzidos e utilizados no estudo de uma variedade de propriedades físicas;

3) Resultados de resistividade elétrica no $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ e $\text{ABO}_{3,41}$ concordam com a existência de anisotropia, mas não com os valores absolutos reportados previamente;

4) Foram observadas alterações estruturais no $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ por dilatometria de alta resolução nunca reportadas anteriormente;

5) O estudo detalhado do comportamento elétrico do $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ apresentou uma variedade de efeitos. Um dos resultados mais importantes relaciona-se ao excelente ajuste das curvas de $R(T)$. Isto comprova que o $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ é mesmo o melhor exemplo para o modelo do LL;

6) Medidas de resistência elétrica em amostras de $\text{K}_x\text{MoO}_{2-\delta}$ mostram comportamento metálico anômalo que pode ser descrito por uma lei de potência com um único expoente anômalo. Isto pode indicar que este material é outro exemplo de sistema quase-1D que pode ser descrito pelo modelo de LL; e

7) Supercondutividade com temperatura crítica próxima de 7 K foi observada em uma amostra do sistema K-Mo-O, indicando a existência de uma fase supercondutora desconhecida neste sistema.

5) Referências:

- [1] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak; *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2194.
- [2] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, G. P. Espinosa, and A. S. Cooper; *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 72.
- [3] Y. Ando, K. Segawa, S. Komiya, and A. N. Lavrov; *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 137005.
- [4] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai; *Nature* 453 (2008) 899.
- [5] M. A. Tanatar, N. Ni, C. Martin, R. T. Gordon, H. Kim, V. G. Kogan, G. D. Samolyuk, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and R. Prozorov; *Phys. Rev. B* 79 (2009) 094507.
- [6] G. Mihály, I. Kézsmárki, F. Zámboorszky, and L. Forró; *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2670.
- [7] V. Vescoli, L. Degiorgi, W. Henderson, G. Gruner, K. P. Starkey, and L. K. Montgomery; *Science* 281 (1998) 1181.
- [8] A. M. Gabovich, A. I. Voitenko, J. F. Annett, and M. Ausloos; *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) R1.
- [9] M. Calandra, I. I. Marzin, and F. Mauri; *Phys. Rev. B* 80 (2009) 241108.
- [10] R. E. Thorne; *Phys. Today* (May/1996) 42.
- [11] D. S. Perloff, M. Vlasse, and A. Wold; *J. Phys. Chem. Sol.* 30 (1969) 1071.
- [12] M. Greenblatt; *Chem. Rev.* 88 (1988) 31.
- [13] M. S. da Luz, C. A. M. dos Santos, J. Mloreño, B. D. White, and J. J. Neumeier; *Phys. Rev. B* 76 (2007) 233105.
- [14] F. Wang, J. V. Alvarez, S.-K. Mo, J. W. Allen, G.-H. Gweon, J. He, R. Jin, D. Mandrus, and H. Höchst; *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 196403.

- [15] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen; *Nature* 397 (1999) 598.
- [16] M. Ogata and P. W. Anderson; *Phys. Rev. Lett.*, 70 (1993) 3087.
- [17] X. Xu, A. F. Bagura, J. G. Analytis, J. D. Fletcher, M. M. J. French, N. Shannon, J. He, S. Zhang, D. Mandrus, R. Jin, and N. E. Hussey; *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 206602.
- [18] J. Hager, R. Matzdorf, J. He, D. Mandrus, M. A. Cazalilla, and E. W. Plummer; *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 186402.
- [19] J. V. Alvarez, J. W. Allen, and F. Wang; *High Pressure Research* 28 (2008) 455.
- [20] C. L. Kane and M. P. A. Fisher; *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1220.
- [21] J. Voit; *Rep. Prog. Phys.* 58 (1995) 977.
- [22] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, and Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and M. S. Kleefisch; *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3608.
- [23] Marianne Rotter, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt; *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 107006 e suas referências.
- [24] A. Carrington, P. J. Meeson, J. R. Cooper, L. Balicas, N. E. Hussey, E. A. Yelland, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, S. M. Kazakov, and J. Karpinski; *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 037003. (veja também o site <http://www-qm.phy.cam.ac.uk/research.php>).
- [25] M. S. da Luz, A. de Campos, B. D. White, and J. J. Neumeier; *Phys. Rev. B* 79 (2009) 233106.
- [26] O. F. de Lima, R. A. Ribeiro, M. A. Avila, C. A. Cardoso, and A. A. Coelho; *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5974. O. F. de Lima and C. A. Cardoso; *Braz. J. Phys.* 33 (2003) 709
- [27] Z. S. Popović and S. Satpathy; *Phys. Rev. B* 74 (2006) 045117.
- [28] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, and J. Mannhart; *Prog. Sol. State Chem.* 29 (2001) 1.

- [29] C. A. Kuntscher, S. Schuppler, P. Haas, B. Gorshunov, M. Dressel, M. Grioni, F. Lichtenberg, A. Herrnberger, F. Mayr, and J. Mannhart; *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 236403.
- [30] H. C. Montgomery; *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 2971.
- [31] M. R. Hauser, B. B. Plapp, and G. Mozurkewich; *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8105.
- [32] J. W. Brill, M. Chung, Y.-K. Kuo, X. Zhang, and E. Figueroa; *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1182.
- [33] M. Tiang, L. Chen, and Y. Zhang; *Phys. Rev. B* 62 (2000) 1504.
- [34] R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, and D. E. Moncton; *Phys. Rev. B* 31 (1985) 899.
- [35] A. H. Moudden, M. Elmiger, S. M. Shapiro, B. T. Collings, and M. Grenblatt; *Phys. Rev. B* 44 (1991) 3324.
- [36] W. Fogle and J. H. Perlstein; *Phys. Rev. B* 6 (1972) 1402.
- [37] R. Fazio, F. W. J. Hekking, and D. E. Khmelnitskii; *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 6511.
- [38] M. Dressel, K. Petukhov, B. Salameh, P. Zornoza, and T. Giamarchi; *Phys. Rev. B* 71 (2005) 075104.
- [39] H. Fujisawa; T. Yokoya, T. Takahashi T., S. Miyasaka, M. Kibune, and H. Takagi; *Sol. State Commun.* 106 (1998) 543.
- [40] F. X. N. M. Kools, A. S. Koster, and G. D. Rieck; *Acta Cryst. B* 26 (1970) 1974.
- [41] G. Nolze and W. Kraus, *Powder Cell 2.3 Program*, BAM, Berlin (2000).
- [42] C. Bormio-Nunes, R. Sato Turtelli, H. Mueller, R. Grössinger, H. Sassik and M. A. Tirelli; *J. Mag. Mag. Mat.* 290-291 (2005) 820.
- [43] C. A. M. dos Santos, J. J. Neumeier, Yi-Kuo Yu, R. K. Bollinger, R. Jin, D. Mandrus, and B. C. Sales; *Phys. Rev. B* 74 (2006) 132402.
- [44] J. J. Neumeier, R. K. Bollinger, G. E. Timmins, C. R. Lane, R. D. Krogstad, and J. Macaluso; *Rev. Scient. Inst.* 79 (2008) 033903.

[45] F. Rivadulla, J. S. Zhou, J. B. Goodenough; Phys. Rev. B 68 (2003) 075108.

[46] L. J. van der Pauw; Philips Res. Repts. 16 (1961) 187.

[47] B. F. Logan, S. O. Rice, and R. F. Wick; J. Appl. Phys. 42 (1971) 2975.

[48] J. D. Wasscher; Philips Res. Repts. 16 (1961) 301.

[49] Qing'An Li, K. E. Gray, and J. F. Mitchell; Phys. Rev. B 59 (1999) 9357.

[50] S. Frank, C. A. Kuntscher, I. Loa, K. Syassen, and F. Lichtenberg; Phys. Rev. B 74 (2006) 054105.

[51] M. S. da Luz, C. A. M. dos Santos, J. Moreno, B. D. White, and J. J. Neumeier, Phys. Rev. B 76 (2007) 233105.

[52] M. Onoda, K. Toriumi, Y. Matsuda, and M. Sato; J. Solid State Chem. 66 (1987) 163.

[53] O. Bertrand et Louis-Claude Dufour; J. Cryst. Growth 35 (1976) 325.

[54] $18 E/L_3$ foi calculado com base na seguinte série obtida pela união das Eqs. (1.4) e (1.5) de Logan *et al.* [47] e da Eq. (A5) de Montgomery [30]:

$$\frac{E}{L_3} = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} [1/\{(2l+1)\sinh(\pi(2l+1)L_2/L_1)\}]}{(1/L_1) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} [\varepsilon_n / \{s \sinh(\pi L_2 s)\}]}$$

onde $s = \{[(2l+1)/L_1]^2 + (n/L_3)^2\}^{1/2}$, $\varepsilon_0 = 1$ e $\varepsilon_n = 2$ para $n > 0$.

[55] C. A. M. dos Santos, G. S. Pinto, B. Ferreira, and A. J. S. Machado, Phys. C 351 (2001) 388.

[56] A. de Campos *et al.*, a ser submetido.

[57] Uma análise cuidadosa dos dados reportados por Montgomery para o grafite [30] mostra que estes são os comprimentos corretos da amostra.

- [58] A. M. Finkel’Stein; Physica B 197 (1994) 636.
- [59] D. Das. and S. Doniach; Phys. Rev. B 64 (2001) 134511.
- [60] Doniach and D. Das; Braz. J. Phys. 33 (2003) 740.
- [61] N. Mason, A. Kapitulnik; Phys. Rev. Lett. 82 (2006) 5341.
- [62] Y. Kopelevich; Braz. J. Phys. 33 (2003) 737.
- [63] Y. Kopelevich, J. C. M. Pantoja, R. R. da Silva, S. Moehlecke; Phys. Rev. B 73 (2006) 165128.

Apoio Financeiro:

Este trabalho é suportado pela FAPESP (2007/04572-8 e 2009/14524-6), CNPq (301334/2007-2), CAPES (0466/05-0) e NSF (DMR-0504769 e 0552458).

Colaboradores:

Este trabalho foi realizado em parceria com Jonh J. Neumeier, Benjamin D. White, Ariana de Campos, Mário S da Luz, Jamy Moreno e Ann Deml (MSU-USA), Juscelino Leão (NIST-USA) Yi-Kuo Yu (NCBI-USA), Zackary Fisk (UCI-USA), L. Balicas (NHMFL-USA) e R. R. da Silva (UNICAMP).

Também colaboração com este trabalho os pesquisadores Antonio J. S. Machado, Ausdinir D. Bortolozo, C. Y. Shigue, Hélcio J. Izário Filho e Leandro M. S. Alves, e os alunos de iniciação científica Viviane I. Damasceno, Bruno S. de Lima e Sueh. B. Sabóia (EEL - USP).

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Yakov Kopelevich (IFI-UNICAMP) por ter introduzido o candidato ao método de Montgomery no início da década de 90.

ANEXOS

Artigos publicados em revistas científicas com seletiva política editorial e trabalhos apresentados em congressos e encontros internacionais.

Electrical transport in single-crystalline $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$: A two-band Luttinger liquid exhibiting Bose metal behavior

C. A. M. dos Santos,^{1,2} M. S. da Luz,^{1,2} Yi-Kuo Yu,³ J. J. Neumeier,¹ J. Moreno,¹ and B. D. White¹

¹Department of Physics, Montana State University, P.O. Box 173840, Bozeman, Montana 59717-3840, USA

²Escola de Engenharia de Lorena-USP, P.O. Box 116, Lorena, São Paulo 12602-810, SP, Brazil

³National Center for Biotechnology Information, 8600 Rockville Pike, Bethesda, Maryland 20894, USA

(Received 3 April 2008; published 9 May 2008)

Temperature-dependent electrical resistance in quasi-one-dimensional $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is described by two Luttinger liquid anomalous exponents α , each associated with a distinct one dimensional band. The band with $\alpha < 1$ is argued to crossover to a higher dimension below the temperature T_M , leading to superconductivity. Disorder and magnetic fields are shown to induce the Bose metal behavior in this bulk compound.

DOI: 10.1103/PhysRevB.77.193106

PACS number(s): 71.10.Pm, 71.30.+h, 74.25.Fy

One dimensional (1D) electrical conductors are attractive because of their inherent simplicity. However, theory shows that weak Coulomb interactions lead to strong perturbations that destroy the discontinuity in the electron occupation at the Fermi surface, which is preserved for three-dimensional (3D) conductors. Other predictions for 1D systems, generally referred to as Luttinger liquids (LL), are spin-charge separation¹ and electrical resistivity obeying a simple power law of temperature.² Examples of LLs offer the opportunity to test these predictions.³ Furthermore, the interplay of disorder, Coulomb interactions, and superconductivity in low-dimensional systems is of general importance.

The purple bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ possesses quasi-1D electrical conductivity⁴ and some experiments suggest LL behavior.^{3,5} Two important issues regarding LL physics for $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ are the change from metallic-like to semiconducting-like behavior [hereafter referred to as *metallic* with $dR/dT > 0$ and *insulating* with $dR/dT < 0$, $R(T)$ is the electrical resistance as a function of temperature T] near 28 K and superconductivity⁴ below $T_c \sim 1.9$ K. Attempts to explain the change in dR/dT at 28 K have^{3,5,6} reached no consensus. Furthermore, superconductivity should not occur in a truly 1D system. These issues were investigated through thermal expansion experiments,⁷ which suggest the possibility of a dimensional crossover at 28 K, where dR/dT changes sign. The dimensional crossover phenomenon is an important element in theories for LL systems.⁸

Experiments and band structure calculations^{3,9} reveal two quasi-1D bands crossing the Fermi level in $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. In this paper, each 1D band is shown to have its own distinct value of α , the anomalous exponent characterizing the LL. As a natural consequence, the change from *metallic* to *insulating* behavior is explained. Disorder or magnetic field leads to a metallic region below T_c , commonly referred to as a Bose metal. Such behavior has not previously been observed in a bulk superconducting compound. This underscores the unusual nature of superconductivity developing from a LL that has undergone dimensional crossover.

Single crystals of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ were prepared as previously described.⁷ Gold contacts were deposited on the samples and four-probe dc electrical resistance was measured in the b - c plane.¹⁰ In this work, 22 single crystals were measured with either superconducting (18 crystals with an

average $T_c = 1.92 \pm 0.15$ K) or *insulating* behaviors [no drops in $R(T)$ to 0.4 K].

The $R(T)$ for a typical crystal is shown in Fig. 1. The superconducting transition (magnetic field $H=0$) is shown only in Fig. 1(b) for clarity. The *metallic* state and change to *insulating* behavior at $T_M \approx 28$ K are features common to all the crystals. The $R(T)$ is fitted by using two power laws, $R(T) = AT^n + BT^{-b}$, where A and B are constants. The fit qual-

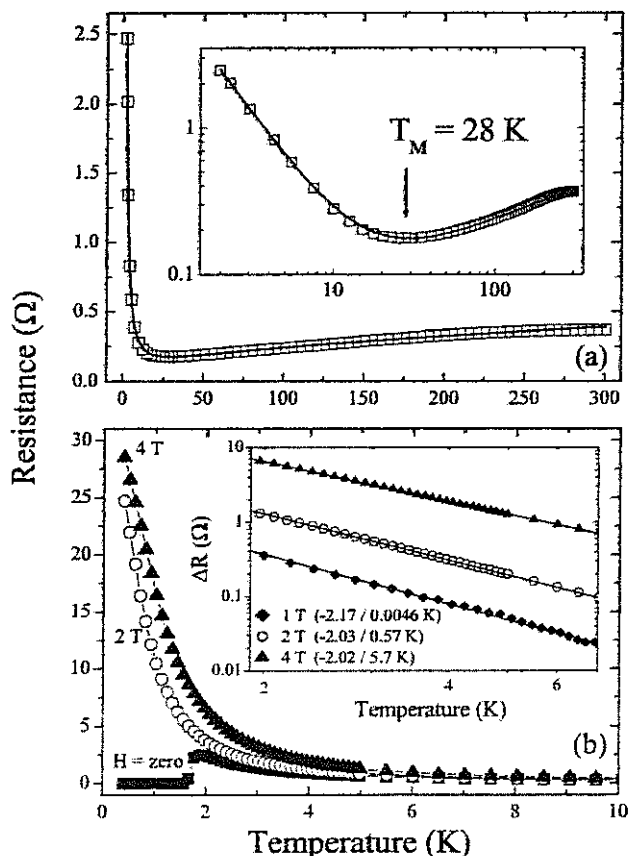


FIG. 1. (a) Electrical resistance for a typical $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ crystal. The inset shows a log-log scale. Lines are fits [Eq. (2) with $T_0=0$]. $T_M=28$ K separates *metallic* and *insulating* behaviors. (b) Data for $H \leq 4$ T. The inset compares to 1D hopping mechanism [Eq. (3)]. Numbers in parentheses are n and T_0 .

ity is excellent [solid lines in Fig. 1(a)]. Fits for 18 superconducting crystals provide $a=0.43\pm0.04$ and $b=1.6\pm0.3$.

We find a natural explanation for the fit by using a two-band scenario^{3,9} under the assumption that the purple bronze is composed of segregations of two 1D LL bands. Ogata and Anderson² showed that the dc resistance of a one-band LL has a temperature dependence of $R(T)\sim T^{1-\alpha}$, where a larger α generally indicates stronger Coulomb interactions. This equation and the values for a and b , reveal¹¹ $\alpha_a=0.57\pm0.04$ and $\alpha_b=2.6\pm0.3$. This allows easy interpretation of $R(T)$ provided an interaction exists, allowing phase-randomizing hopping between the α_a and α_b bands. That is, the Hamiltonian⁸ may have the generic form

$$\mathcal{H} = \sum_i [H_{i,a} + H_{i,b} + B_{i,a-b}] + \sum_{ij} T_{ij}, \quad (1)$$

where i and j are chain indices, a and b are band indices, $H_{i,a}$ and $H_{i,b}$ are the 1D LL Hamiltonians for the respective bands, $B_{i,a-b}$ describes interband hopping, and $T_{ij}=T_{i\rightarrow j,a}+T_{i\rightarrow j,b}$ is an interchain hopping term. In this picture, the charge carriers experience scattering in both bands and the net scattering rate becomes a weighted linear sum of the scattering rates for each band. Consequently, the net resistance becomes a weighted linear sum of the contributions from the two 1D LL bands. Band structure calculations⁹ lend support to this assumption since they show two 1D bands crossing the Fermi surface. Thus, our analysis reveals the minimum at T_M to be a consequence of the two-band nature.

It is known that a LL with $\alpha < 1$ is unstable, and $\alpha > 1$ is stable, against dimensional crossover.⁸ Thus, only the α_a band is susceptible to crossover. The dimensional crossover induced by two-fermion hopping in α_a may lead to superconductivity or a Coulomb-repulsion induced⁷ charge or spin density wave (CDW/SDW).⁸ The excellent fitting of $R(T)$ suggests that the 1D LL behavior of both bands persists in temperatures below 28 K. Thus, the *true* crossover temperature T_M of α_a is lower than previously suggested.⁷

Whether superconductivity at 1.9 K is a direct consequence of the dimensional crossover, or a CDW/SDW is an intermediate state for $T_c < T < T_M$, requires further study. In the former case, the fit suggests that the α_a contribution to $R(T)$ does not appreciably change at T_M as a result of precursor behavior that eventually leads to superconductivity. In the latter, if a CDW/SDW occurs below T_M , the α_a channel might form a poorly conducting 3D background that will be short circuited by the 1D α_b channels.¹² That is, in both cases, we expect the α_b band to constitute the dominant term in our $R(T)$ fit below T_M . However, the absence of any feature in $R(T)$ in the region $T_c < T < T_M$ implies that the CDW/SDW scenario is not reflected in the data. Superconductivity, being a 3D effect, must occur in α_a . Once it does, $R \rightarrow 0$ and the electrical resistance associated with α_b would no longer be visible.

This discussion provides insight into the effect of pressure,¹³ which reduces R , decreases T_M , and increases T_c . In many conventional superconductors, pressure suppresses phonons, which weakens the electron-phonon interaction,¹⁴ thereby decreasing T_c . In the purple bronze, pressure will

bring the charged particles of the 1D conducting chains closer together. The resultant enhancement of the Coulomb interaction in the α_b band will increase its chemical potential, causing charge carriers to flow from α_b to α_a . These carriers will increase occupancy of the α_a band (with lower electrical resistance relative to α_b), thereby increasing the weight of α_a 's contribution to $R(T)$ and decreasing T_M . Decreasing T below T_M , then leads to more interchain two-fermion hopping within the α_a band and more fermion pairs in α_a . This will increase the effective number of bosons, triggering superconductivity at higher temperature than at ambient pressure.¹³

We now turn to the influence of magnetic field. For the α_a band at $T < T_c$, the two fermions making up an effective boson will most likely have their spins pointing to the opposite direction (to form a singlet state), thereby minimizing their mutual Coulomb interaction. Magnetic field will break up the boson, destroying superconductivity. This mechanism, known as Pauli pair breaking, is rare for isotropic superconductors but may occur for anisotropic or filamentary superconductors. In fact, measurements¹⁵ reveal a critical magnetic field H_{c2} near the Chandrasekhar-Clogston limit, as well as the anisotropic nature of the superconducting state, which implies anisotropy after the dimensional crossover. For $T_c < T < T_M$ (at ambient pressure), destruction of the effective bosons by magnetic field will have a relatively weak influence on $R(T)$, since the contribution of α_a is minimal. For the α_b band, magnetic field will localize charges, impeding the flow of current resulting in larger resistance. With the presence of weak disorder (i.e., impurities or localized charges) and magnetic field, it is possible that each linear chain becomes segmented. Within each segment, the α_b LL exists while the α_a LL exists *only* if the CDW/SDW is not formed. When segmented, charge transport requires hopping along the chain from one segment to the next. Note that when $\alpha > 1$ (or when $T > T_M$ for $\alpha < 1$), one may ignore interchain hopping.⁸ 1D intrachain hopping will contribute an additional factor of $e^{(T_0/T)^{1/2}}$ to the electrical resistance,¹⁶ where T_0 characterizes the magnetic field dependent hopping energy. Thus, one anticipates the resistance to behave as

$$R(T,H) = AT^{1-\alpha_a}e^{(T_0/T)^{1/2}} + BT^{1-\alpha_b}e^{(T_0/T)^{1/2}}. \quad (2)$$

The difference of $\Delta R = R(T,H) - R(T,0)$, at $T > T_c$ is, with $n_a = 1/2 - \alpha_a$ and $n_b = 1/2 - \alpha_b$,

$$\Delta R(T,H) \approx AT_0^{1/2}T^{n_a} + BT_0^{1/2}T^{n_b} \approx BT_0^{1/2}T^{n_b}, \quad (3)$$

for small T_0 and T . This behavior is evident in the inset of Fig. 1(b).

Crystals from several batches and different regions in the closed reaction vessel, which was under a temperature gradient,⁷ exhibit superconducting, *metallic*, or *insulating* behavior at the lowest measured temperature. The metallic state below T_c^{onset} is defined as $[dR/dT]_{T \rightarrow 0} \approx 0$ in our measurement range. T_c^{onset} is the transition temperature onset in zero magnetic field with no disorder. Treatment of superconducting crystals in air at 200 °C for 10 h destroys superconductivity, suggesting that the disorder is induced by oxygen defects. Examples of these behaviors are shown in Figs. 2 and

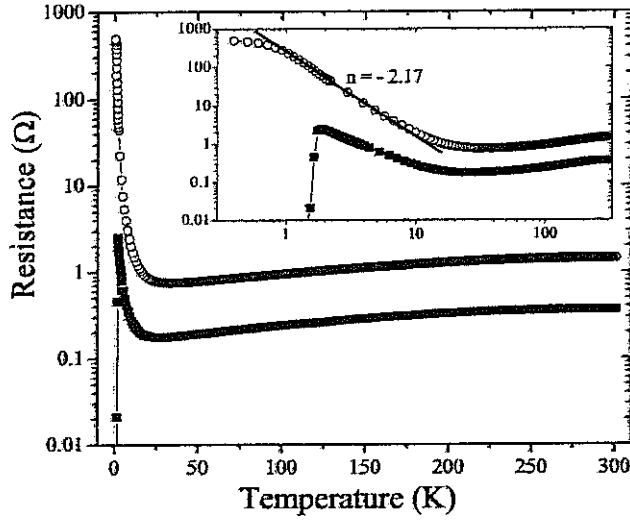


FIG. 2. Electrical resistance for superconducting and nonsuperconducting crystals. Insulating behavior was induced through 10 h anneal of a superconducting crystal in air at 200 °C. The metallic regimes above T_M have similar α_a values. The inset shows a log-log scale and fit to Eq. (3).

3. For nonsuperconducting crystals, the low temperature region can be fitted (inset of Fig. 2) with Eq. (3). The fitting suggests that disorder and magnetic field have a *similar* effect on $R(T)$. Another important issue involves R associated with α_a above T_M . The samples of Fig. 2 exhibit α_a values of 0.55 and 0.57 for the superconducting and nonsuperconducting crystals, respectively, indicating the minor role that disorder has on α_a . Fits to four nonsuperconducting crystals provide $\alpha_a = 0.61 \pm 0.04$, which are comparable to the superconducting crystals (see above), within the uncertainty. These observations may be important in advancing current understanding of disorder's influence on LL systems.²

It is evident that a superconductor-insulator transition oc-

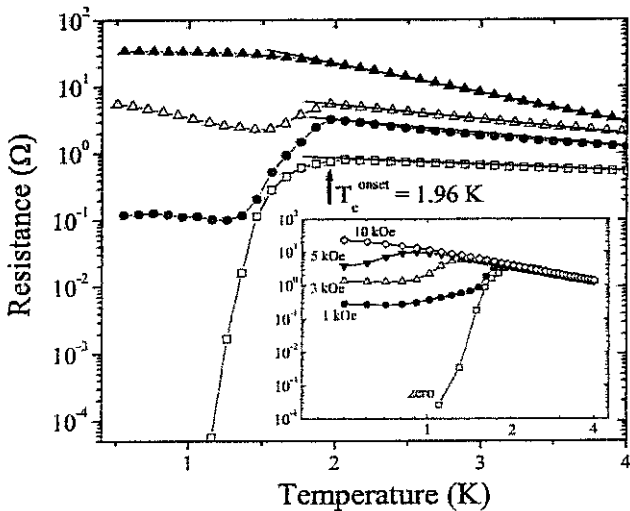


FIG. 3. $R(T)$ for four as-grown (i.e., no annealing) crystals showing disorder-induced metallic state below T_c^{onset} . The inset shows sample of main panel (open squares) in magnetic field.

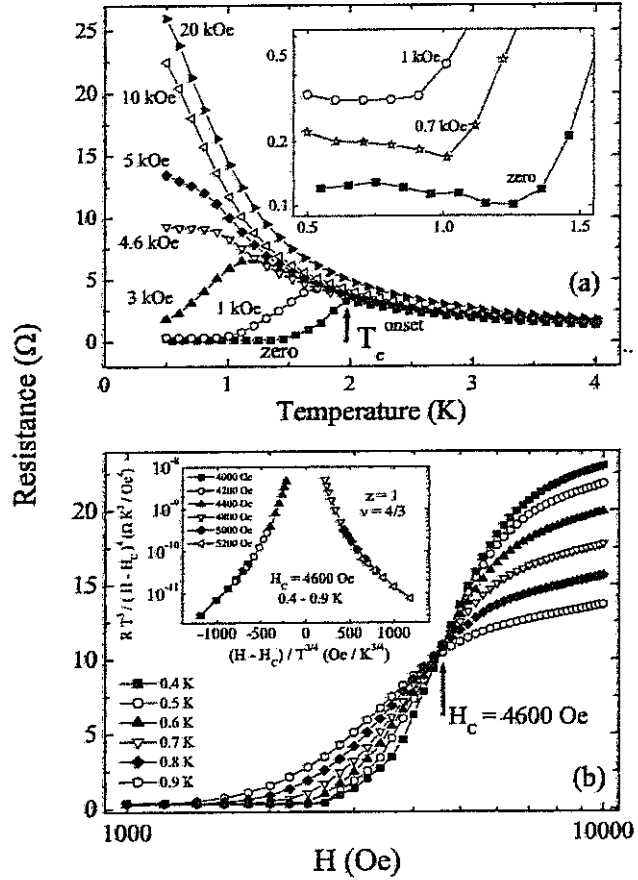


FIG. 4. (a) $R(T)$ in magnetic field for sample displaying metallic behavior below T_c^{onset} . The inset highlights metallic behavior at low H . (b) Isotherms showing $H_c = 4600$ Oe. The inset shows data collapse near H_c by using two-parameter scaling (Ref. 21).

curs in $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (see Figs. 1–3); this phase boundary includes a distinct metallic state below T_c^{onset} . In particular, Fig. 3 (main panel) shows $R(T)$ below 4 K for four crystals with different degrees of disorder. The insensitivity of T_c^{onset} to disorder (see arrow in Fig. 3) is similar to superconductivity in granular superconductors,¹⁷ where a lack of phase coherence results in nonzero resistance with no change in T_c^{onset} . The inset of Fig. 3 illustrates that magnetic field has an effect *similar* to disorder, creating a metallic region at the lowest temperatures followed by an insulating state at higher fields [see Fig. 1(b)]. However, an important distinction from the simple case of disorder is that magnetic field decreases T_c^{onset} . The appearance of a metallic state below T_c^{onset} (induced by field or disorder) in thin films is often referred to as a Bose metal;¹⁸ the purple bronze is an example of such behavior in a bulk superconductor.

To further characterize the Bose metal behavior, the metallic regime below T_c^{onset} for the sample with the solid circles in the main panel of Fig. 3 is focused on next. Figure 4(a) reveals the magnetic-field induced metal-insulator transition (MIT) at $H_c \sim 4600$ Oe separating the metallic and insulating regimes. Metallic states below T_c^{onset} and a MIT have been reported for disordered, superconducting MoGe and Ta films.^{18–21} Nonsuperconducting bulk graphite and Bi also re-

veal a MIT.²² The insulating behavior in such systems has been experimentally tied to Cooper pairing.²³ In the inset, the temperature-independent metallic resistance is clearly visible for $H=0, 0.7$, and 1 kOe. Figure 4(b) shows magnetoresistance measurements at fixed temperatures from 0.4 to 0.9 K, in which the data intersect at $H \sim 4600$ Oe. In the absence of a proper fundamental theory to describe the MIT and Bose metal behavior, we apply the two-parameter scaling argument proposed by Das and Doniach.²¹ By using the scaling parameters $z=1$ and $\nu=4/3$, reported for MoGe films,²¹ and $H_C=4600$ Oe, a remarkable scaling collapse above and below the transition is observed [inset of Fig. 4(b)].

Conventional superconductivity, with boson formation and condensation at the same temperature, differs from superconductivity in a LL that has undergone dimensional crossover. In the latter, bosons (from two-fermion hopping) may form above T_c but the condensation temperature is essentially limited by the interchain hopping energy.²⁴ The bosons remain largely confined to 1D until the temperature drops below the interchain hopping energy, where supercon-

ductivity can occur. If the disorder is too strong, it is possible that the system does not Bose condense, becoming either a 3D Bose metal or even an insulator,¹⁸ such behavior is confirmed in Figs. 2–4.

In summary, the temperature dependence of the electrical resistance of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, including its minimum at T_M , lends itself to a simple description as a two-band LL. The α_a band, responsible for the metallic regime above 28 K, undergoes an increase in dimensionality below T_M , that eventually leads to superconductivity at 1.92 K. The unusual nature of superconductivity in $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is confirmed by the observation of Bose metal behavior.

This material is based upon work supported by the National Science Foundation (Contracts No. DMR-0504769 and No. 0552458), CAPES (Contract No. 0466/05-0), Office of Basic Energy Sciences, Department of Energy (Contract No. DE-FG-06ER46269), and the Intramural Research Program of the National Library of Medicine at the NIH. M.S. da Luz acknowledges support from CNPq.

¹J. Voit, Rep. Prog. Phys. **58**, 977 (1995).

²M. Ogata and P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **70**, 3087 (1993).

³F. Wang, J. V. Alvarez, S.-K. Mo, J. W. Allen, G.-H. Gweon, J. He, R. Jin, D. Mandrus, and H. Höchst, Phys. Rev. Lett. **96**, 196403 (2006).

⁴M. Greenblatt, Chem. Rev. (Washington, D.C.) **88**, 31 (1988).

⁵J. Hager, R. Matzdorf, J. He, R. Jin, D. Mandrus, M. A. Cazalilla, and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **95**, 186402 (2005).

⁶J. Choi, J. L. Musfeldt, J. He, R. Jin, J. R. Thompson, D. Mandrus, X. N. Lin, V. A. Bondarenko, and J. W. Brill, Phys. Rev. B **69**, 085120 (2004).

⁷C. A. M. dos Santos, B. D. White, Yi-Kuo Yu, J. J. Neumeier, and J. A. Souza, Phys. Rev. Lett. **98**, 266405 (2007).

⁸D. Boies, C. Bourbonnais, and A.-M. S. Tremblay, Phys. Rev. Lett. **74**, 968 (1995).

⁹Z. S. Popović and S. Satpathy, Phys. Rev. B **74**, 045117 (2006).

¹⁰The a , b , and c axes are defined as in Ref. 7.

¹¹The value of α used here and in Refs. 5 and 8 is twice that defined in Ref. 2, a point missed in Ref. 1. This is confirmed through the two-point Green's function $G(x \gg 1, t=0) \approx |x|^{-1-\alpha}$.

¹²A SDW or CDW need not imply an insulating state. See E. Fawcett, Rev. Mod. Phys. **60**, 209 (1988).

¹³C. Escribe-Filippini, J. Beille, M. Boujida, and C. Schlenker, Physica C **162-164**, 427 (1989).

¹⁴J. S. Schilling and S. Klotz, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, edited by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1992), Vol. III, p. 59.

¹⁵C. Schlenker, H. Schwenk, C. Escribe-Filippini, and J. Marcus, Physica **135B**, 511 (1985).

¹⁶B. I. Shklovskii and A. L. Efros, in *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, edited by M. Cardona (Springer-Verlag, Berlin, 1984), p. 202.

¹⁷A. M. Finkel'stein, Physica B (Amsterdam) **197**, 636 (1994).

¹⁸P. Phillips and D. Dalidovich, Science **302**, 243 (2003).

¹⁹Y. Qin, C. L. Vicente, and J. Yoon, Phys. Rev. B **73**, 100505(R) (2006).

²⁰N. Mason and A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. **82**, 5341 (1999), and references therein.

²¹D. Das and S. Doniach, Phys. Rev. B **64**, 134511 (2001); S. Doniach and D. Das, Braz. J. Phys. **33**, 740 (2003).

²²Y. Kopelevich, J. C. Medina Pantoja, R. R. da Silva, and S. Mochlecke, Phys. Rev. B **73**, 165128 (2006); Y. Kopelevich, Braz. J. Phys. **33**, 737 (2003).

²³M. D. Stewart, Jr., A. Yin, J. M. Xu, and J. M. Valles, Jr., Science **318**, 1273 (2007).

²⁴V. J. Emery, in *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, edited by J. T. Devreese, V. E. van Doren, and S. J. Cambell (Plenum, New York, 1979), p. 247.

Dimensional Crossover in the Purple Bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$

C. A. M. dos Santos,^{1,2} B. D. White,¹ Yi-Kuo Yu,³ J. J. Neumeier,¹ and J. A. Souza¹

¹Department of Physics, Montana State University, P. O. Box 173840, Bozeman, Montana 59717-3840, USA

²Escola de Engenharia de Lorena—USP, P. O. Box 116, Lorena, SP 12602-810, Brazil

³National Center for Biotechnology Information, 8600 Rockville Pike, Bethesda, Maryland 20894, USA

(Received 22 November 2006; published 28 June 2007)

Thermal expansion of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is a -axis dominated which reduces the separation of the conducting chains at low temperature enhancing the interchain coupling. This destabilizes the Luttinger-liquid fixed point leading to an electronic charge- (or spin-) density wave dominated by Coulomb repulsion, as predicted by theories for Luttinger liquids.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.266405

PACS numbers: 71.10.Pm, 65.40.De, 67.55.Hc, 71.45.Lr

Electrical transport in ordinary metals is usually well described by Fermi liquid theory which states that, in the presence of Coulomb interactions, the elementary excitations (quasiparticles) behave essentially like noninteracting electrons. In particular, the quasiparticle momentum distribution preserves the discontinuity at the Fermi surface. However, theoretical work by Luttinger [1] showed that this model breaks down for one-dimensional (1D) systems where even weak Coulomb interactions can cause strong perturbations. In a Luttinger liquid (LL) there is no discontinuity in the momentum distribution at the Fermi surface. Other key features are spin-charge separation and power-law dependence of the correlation functions [1]. The fundamental nature of these predictions has led to the search for a real example of a system possessing LL behavior [2–4]. Some candidates are carbon nanotubes [4] and inorganic compounds such as NbSe_3 and TaS_3 [5]. Compared to these, the purple bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is unique as a 3D crystal with quasi-1D band structure and highly anisotropic metallic behavior above ~ 28 K [2,3,6,7].

An important issue regarding $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is the cause of the crossover from metallic to semiconductorlike behavior [7–9] near $T_M = 28$ K. Magnetic susceptibility reveals no long-range magnetic order at T_M [7,9], but a charge-density wave (CDW) might occur [8]. Related Mo compounds [10,11] are well-known CDW systems because structural distortions due to Peierls instabilities are observed through diffraction or thermal expansion experiments; herein this is referred to as a phonon-induced CDW. For $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, high-resolution x-ray diffraction reveals no phonon-induced CDW [12] and a difference of opinion exists in interpreting the photoemission data: in one case they are thought to support LL behavior [2], while in the other $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is classified as a 3D metal above T_M and a gap is observed below, consistent with CDW behavior [8]. Localization was invoked as a potential explanation for the upturn in electrical resistivity below T_M based on optical conductivity measurements which reveal a decrease near T_M , but no gap [7]. However, the addition of more disorder by doping Li with 30% and 40% K has little effect on the upturn [13]. Clearly, an understanding of the

crossover from metallic to semiconductorlike behavior does not exist.

This Letter reports the first high-resolution thermal expansion measurements of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. A novel [14] fused quartz thermal expansion cell is employed. It can detect 0.1 Å changes in specimen length for a relative resolution of about 10^{-8} , nearly 1000 times better than the highest resolution diffraction measurements. The thermal expansion is highly anisotropic, promoting one-dimensional behavior above $T_M = 28$ K. The feature at T_M is very different from that typical for compounds exhibiting phonon-induced CDW transitions, where electron-phonon coupling leads to a sizable jump in the thermal expansion coefficient. These observations indicate that T_M represents a crossover in dimensionality which destabilizes the LL fixed point leading to a CDW dominated by electronic interactions, as suggested by LL theories [15,16].

Single crystals of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ were grown using a temperature-gradient flux method [17]. Li_2MoO_4 , MoO_2 , and MoO_3 were weighed in a glove box, sealed in an evacuated 15 cm long quartz tube, held at 575 °C for 4 days and then reacted 10 days in a gradient of 10 °C/cm (490 and 640 °C at the tube ends). The tube was cooled to room temperature and opened. The mixture was immersed in hydrochloric acid for 3 days to separate the single crystals from the flux. The largest obtained crystal was $3.0 \times 2.5 \times 0.5$ mm³ (mass ~ 8.5 mg) with purple and bronze colors depending on the optical orientation. X-ray powder diffractometry carried out with ground single crystals showed only Bragg reflections of monoclinic $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ with lattice parameters $a = 12.762$, $b = 5.523$, $c = 9.499$ Å, and $\beta = 90.61^\circ$ [17,18]. The single crystals used for thermal expansion had dimensions $2.538 \times 2.708 \times 0.523$ mm³ (crystal A) and $2.768 \times 2.167 \times 0.308$ mm³ (crystal B). Crystal orientation was determined by Laue diffraction. Four-probe electrical resistance measurements were performed in the range $300 > T > 0.4$ K along the b axis, the highest electrical conductivity axis [6,9].

Figure 1 displays the electrical resistance as a function of temperature $R(T)$ for crystal A. As expected [7,9], a

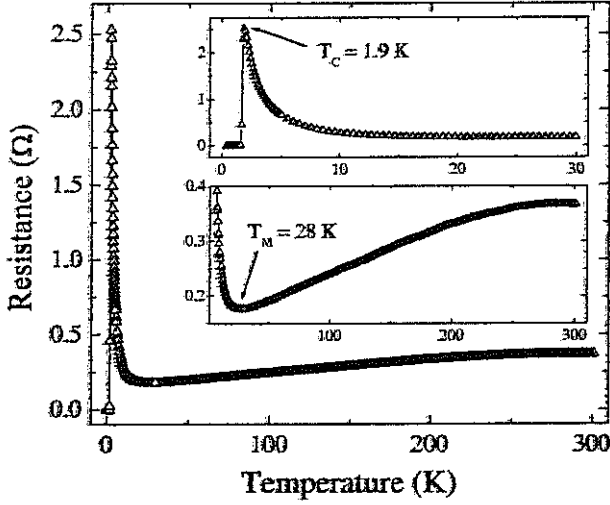


FIG. 1. Electrical resistance along the b axis (crystal A). Insets show the normal to superconducting transition and the metallic to semiconductorlike crossover.

crossover from metallic to semiconductorlike behavior is observed at $T_M = 28$ K. The normal to superconducting phase transition at 1.9 K is highlighted in the upper inset. Similar results were obtained for crystal B. These aspects in $R(T)$ are common to high-quality $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ single crystals.

Linear thermal expansion normalized to the length at 300 K, $\Delta L/L_{300}$, for the a , b , and c axes of crystal A is displayed in Fig. 2. These are raw data, corrected [14] only for the thermal expansion of quartz with no further processing. In spite of possible small variations in composition, the same behaviors are observed for crystal B indicating good reproducibility. The results reveal strong anisotropic behavior. The *in-plane* linear thermal expansions (b and c axes) display small linear thermal expansions, which are about 1 order of magnitude smaller than that of the a axis, revealing the layered character. Along the c axis the crystal contracts from room temperature to 220 K followed by an expansion with further cooling [see inset of Fig. 2(a)]. This behavior may be related to the curvature in $R(T)$ above 200 K (see Fig. 1). Figure 2(b) highlights the b axis $\Delta L/L_{300}$ for crystals A and B (inset) below 100 K. A maximum is evident at ~ 20 K and a minimum occurs at ~ 60 K; such behavior is not unusual for layered systems where negative thermal expansions (i.e., contraction upon warming) are generally associated with strongly anharmonic planar lattice vibrations [19]. This anomalous phonon behavior could be further investigated with spectroscopic methods. The bar in Fig. 2(b) provides an *absolute* scale for our measurements. For instance, the size of the peak below 28 K corresponds to a 20 Å length change of the 2.708 mm long sample, requiring relative resolution better than 10^{-6} ; in fact, our resolution is 100 times higher.

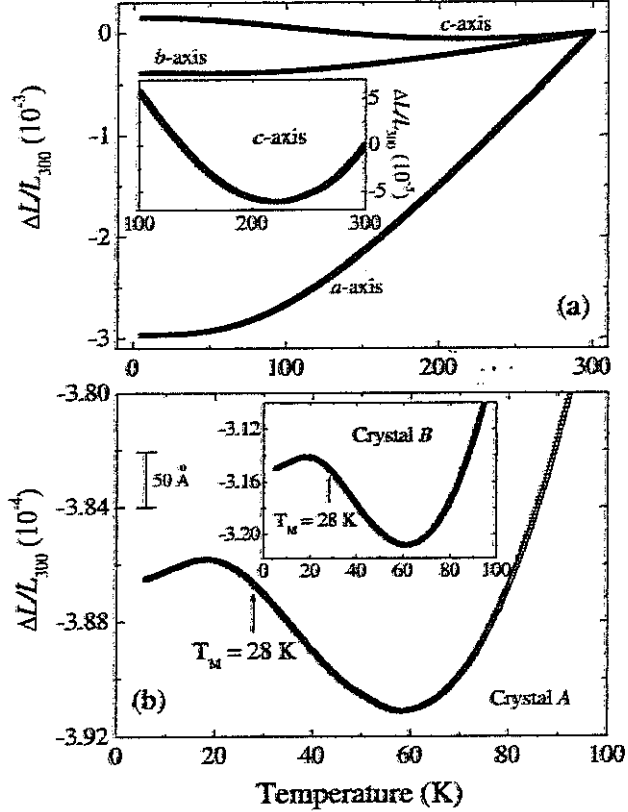


FIG. 2. (a) Linear thermal expansion $\Delta L/L_{300}$ for a , b , and c axes of crystal A. Inset highlights behavior of the c axis. (b) $\Delta L/L_{300}$ along the b axis for crystals A and B (inset); 50 Å bar provides *absolute* scale.

Figure 3(a) displays the linear thermal expansion coefficients, $\mu_i = d(\Delta L/L_{300})/dT$ for the $i = a, b$, and c directions of crystal A, obtained following the procedure reported previously [14]. The volumetric thermal expansion coefficient [Fig. 3(a)] was calculated via $\Omega = \mu_a + \mu_b + \mu_c$; the region near 28 K is highlighted in the inset revealing a distinct minimum near T_M . We note that this anomaly must be of the same origin as the small, broad peak observed in our (not shown) and reported heat capacity measurements [7,20]. Changes in the slope of μ_i are evident in *all three* crystallographic directions near 28 K, as illustrated in Fig. 3(b). This is the first time that distinct features have been reported in a physical property of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ near T_M , a tribute to the high resolution of our measurements.

The character of the features near T_M in Fig. 3 is an important aspect of our observations. For continuous phase transitions, either a peak, jump, or cusp in susceptibilities such as μ_i and Ω will appear. The soft transformation of slopes in the data of Fig. 3 underscores the subtle changes in μ_i and Ω near T_M ; this leads us to identify it as a crossover of purely electronic nature. Furthermore, the features in Fig. 3 near T_M differ markedly from those observed in well-known phonon-induced CDW systems

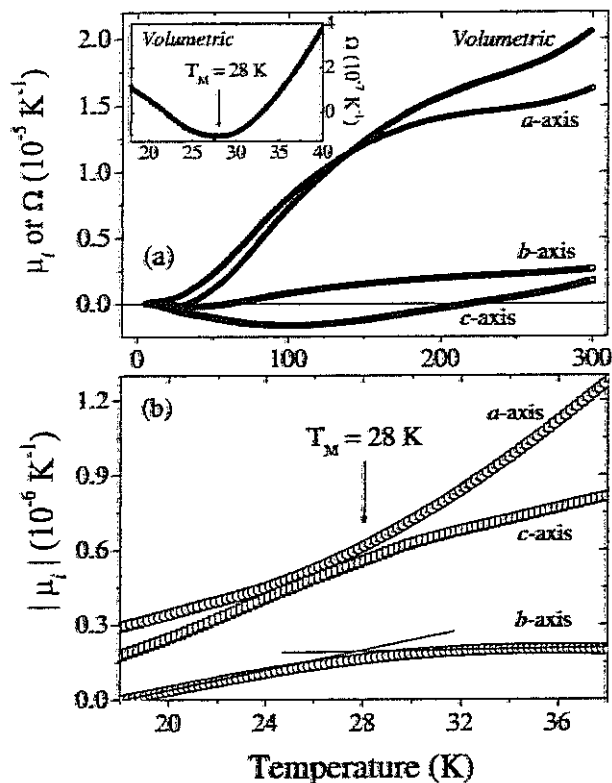


FIG. 3. Linear thermal expansion coefficient μ_i and the volumetric thermal expansion coefficient Ω . Inset highlights Ω near T_M . (b) Absolute value of μ_i near T_M . μ_b and μ_c are negative in this region. Solid lines guide the eye.

such as $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [10,11], where sizable jumps in μ_i , Ω , and heat capacity occur. The absence of such characteristic behavior leads us to conclude that the upturn in the electrical resistivity at T_M is *not* the result of a phonon-induced CDW transition. However, the possibility remains that the crossover is due to a CDW [or spin-density wave (SDW)] induced by Coulomb repulsion [15,16], a scenario of special importance in LL physics.

To better understand the thermal expansion of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ and its importance for the 28 K crossover from metallic to semiconductorlike behavior, the impact of $\Delta L/L_{300}$ on the dimensionality is evaluated. The highest conductivity direction in $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is along the *b* axis through the Mo(1)-O(11)-Mo(4) parallel zigzag chains [3,18]. Clearly, the strong relative thermal expansion along *a* (Figs. 2 and 3) will affect the spacing between the zigzag chains. These chains are connected by O(1) atoms through Mo(1)-O(1)-Mo(4) bonds lying in the $[\bar{1}02]$ crystallographic direction [3,18]. It is plausible that a reduction in the chain separation (i.e., a shrinkage along the $[\bar{1}02]$ direction) that is *greater* than the reductions in length along the *b* and *c* axes may facilitate a change in the 1D behavior. Using our thermal expansion data for *a* and *c*, the linear thermal expansion coefficient for the $[\bar{1}02]$ direction is calculated. Results at temperatures below 150 K are com-

pared with μ_b (since it has the larger μ_i of *b* or *c*) in Fig. 4. At high temperatures the contraction along $[\bar{1}02]$ is higher than the *b*-axis contraction. However, below $\sim 30 \text{ K}$ these thermal expansion coefficients become comparable not only in magnitude, but also in behavior. Thus, we believe that the anisotropic thermal expansion coefficients *above* 28 K promote a reduction in the coupling between the neighboring Mo(1)-O(11)-Mo(4) zigzag chains, which are the one-dimensional conductivity channel. This observation substantiates our identification of $T_M = 28 \text{ K}$ as a crossover temperature; below this temperature, the zigzag chains possess more interchain electronic coupling than above. We emphasize that quasi-1D behavior is documented at high temperature [9] and 3D behavior (superconductivity) occurs below 1.9 K. Thus, the issue is not *whether* a dimensionality crossover exists, but rather *at what temperature* it occurs.

From the theoretical point of view, it is well known that the LL fixed point may lose its stability against various generic perturbations. For example, low frequency phonons, when strongly coupled to the electrons, open a spin gap destabilizing the LL fixed point [1]. When $0 < \alpha < 1$, as observed in $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [6], there exists another instability towards higher-dimensional behavior. At a temperature below the crossover temperature $T_{1D} \sim (t_{\perp})^{1/(1-\alpha)}$, depending on the α value, the LL fixed point may be destabilized via single-fermion hopping (for smaller α) or two-fermion hopping (for larger α). The former leads to a Fermi liquid [15,21,22], while the latter leads to semiconductor CDW or SDW (hereafter referred to as CDW/SDW) behavior provided that the electron-electron interaction is repulsive and singlet or triplet superconducting states if it is attractive [15].

For the purple bronze analyzed in the context of LL theory, α lies in the range $0.5 < \alpha < 0.9$ [2,6]. Thus, it is likely that the dimensional crossover is governed by two-

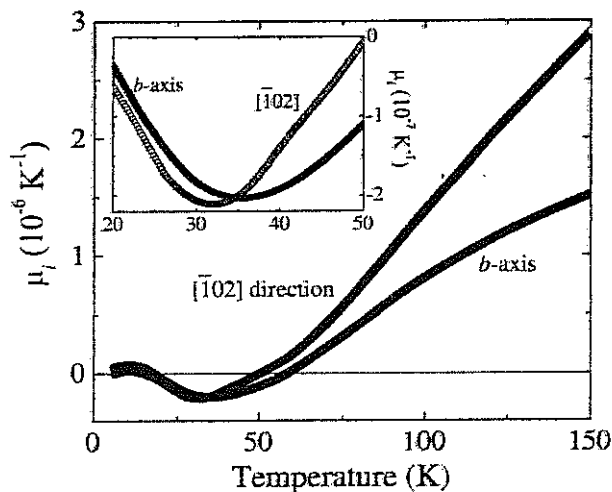


FIG. 4. Behavior of the linear thermal coefficients for *b* axis and the $[\bar{1}02]$ direction. Inset highlights region near 28 K.

fermion hopping leading to insulator or semiconductorlike behavior due to CDW/SDW formation; unlike typical phonon-induced CDW/SDWs, this one is dominated by electronic interactions [15,16]. Furthermore, the small, broad features in the heat capacity [7,20] and Ω indicate a small entropy change, one that is likely electronic in origin. Analysis of photoemission data [8] suggests a CDW scenario; however, we remark on the observed energy gap and classification of the purple bronze as a 3D Fermi liquid [8] for $T > T_M$. Although the observation of a gap at low temperature (17 K) is convincing, it is about 60 times larger than suggested by our $R(T)$ data [23]. Furthermore, the intensity versus binding energy for low-lying excitation states along the quasi-1D direction reveals no peak that is distinct from the background, contradicting what is expected for a normal Fermi liquid [24]. In addition, recent experiments fail to observe a gap at low temperature and are consistent with LL physics [2,6]. Therefore, it remains unclear as to whether $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is truly a LL or just a Fermi liquid at $T > T_M$. Nonetheless, based on our results, if at $T > T_M$ the system indeed follows LL behavior, then it most likely will crossover near T_M to a CDW/SDW [15]. Not only is this consistent with the observed upturn in the electrical resistivity at $T < T_M$, the dimensionality crossover may also set the stage for superconductivity occurring at 1.9 K, a 3D phenomenon.

In summary, changes in interchain spacing of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ that could facilitate the crossover in dimensionality have been revealed. This and the subtle nature of the feature in the thermal expansion coefficients near T_M lead us to identify this temperature as the dimensionality crossover temperature T_{1D} predicted in LL theories when the anomalous exponent α is small ($0 < \alpha < 1$) [15]. These considerations suggest development of a CDW/SDW below T_M that is mostly electronic in nature; this would explain the subtle features in μ_i , Ω , and heat capacity near T_M , compared to related phonon-induced CDW systems, and is consistent with the upturn in the electrical resistivity below T_M .

The authors thank J. V. Alvarez and J. W. Allen for encouragement to undertake this study and H. J. Izário Filho and A. J. S. Machado for chemical analysis of the crystals. This material is based upon work supported by the National Science Foundation (No. DMR-0504769), U.S. Department of Energy Office of Basic Energy Sciences (No. DE-FG-06ER46269), and Brazilian agencies CAPES (No. 0466/05-0) and CNPq (No. 201017/2005-9). This work was partially supported by the Intramural Research Program of the National Library of Medicine at the NIH.

[1] J. Voit, Rep. Prog. Phys. **58**, 977 (1995).

[2] F. Wang, J. V. Alvarez, S.-K. Mo, J. W. Allen, G.-H. Gweon, J. He, R. Jin, D. Mandrus, and H. Höchst, Phys. Rev. Lett. **96**, 196403 (2006); G.-H. Gweon, S.-K. Mo,

J. W. Allen, J. He, R. Jin, D. Mandrus, and H. Höchst, Phys. Rev. B **70**, 153103 (2004).

[3] Z. S. Popović and S. Satpathy, Phys. Rev. B **74**, 045117 (2006).

[4] R. Tarkainen, M. Ahlskog, J. Penttilä, L. Roschier, P. Hakonen, M. Paalanen, and E. Sonin, Phys. Rev. B **64**, 195412 (2001).

[5] S. N. Artemenko and S. V. Remizov, Phys. Rev. B **72**, 125118 (2005); S. V. Zaitsev-Zotov, M. S. H. Go, E. Slot, and H. S. J. van der Zant, Phys. Low-Dim. Struct. **1-2**, 79 (2002).

[6] J. Hager, R. Matzdorf, J. He, R. Jin, D. Mandrus, M. A. Cazalilla, and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **95**, 186402 (2005).

[7] J. Choi, J. L. Musfeldt, J. He, R. Jin, J. R. Thompson, D. Mandrus, X. N. Lin, V. A. Bondarenko, and J. W. Brill, Phys. Rev. B **69**, 085120 (2004).

[8] K. E. Smith, K. Breuer, M. Greenblatt, and W. McCarroll, Phys. Rev. Lett. **70**, 3772 (1993); J. Xue, L.-C. Duda, K. E. Smith, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, S. L. Hulbert, W. McCarroll, and M. Greenblatt, *ibid.* **83**, 1235 (1999).

[9] M. Greenblatt, Chem. Rev. **88**, 31 (1988).

[10] J. W. Brill, M. Chung, Y.-K. Kuo, X. Zhan, E. Figueroa, and G. Mozurkewich, Phys. Rev. Lett. **74**, 1182 (1995).

[11] M. R. Hauser, B. B. Plapp, and G. Mozurkewich, Phys. Rev. B **43**, 8105 (1991); A. H. Moudden, M. Elmiger, S. M. Shapiro, B. T. Collins, and M. Greenblatt, *ibid.* **44**, 3324 (1991); H. Negishi, Y. Kuroiwa, H. Akamine, S. Aoyagi, A. Sawada, T. Shobu, S. Negishi, and M. Sasaki, Solid State Commun. **125**, 45 (2003).

[12] J.-P. Pouget (private communication).

[13] Y. Matsuda, M. Sato, M. Onoda, and K. Nakao, J. Phys. C **19**, 6039 (1986).

[14] J. J. Neumeier, T. Tomita, M. Debessai, J. S. Schilling, P. W. Barnes, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B **72**, 220505 (2005).

[15] D. Boies, C. Bourbonnais, and A.-M. S. Tremblay, Phys. Rev. Lett. **74**, 968 (1995).

[16] A phonon-induced CDW originates from electron-phonon coupling; the electron's kinetic energy is lowered at the expense of elastic energy. A purely electronic CDW is specific to quasi-1D systems. It originates from Coulomb repulsion which can lead to backscattering and mixing of electrons; this causes the CDW. No appreciable lattice distortion is expected since phonons, although present, play a minor role.

[17] W. H. McCarroll and M. Greenblatt, J. Solid State Chem. **54**, 282 (1984).

[18] M. Onoda, K. Toriumi, Y. Matsuda, and M. Sato, J. Solid State Chem. **66**, 163 (1987).

[19] N. A. Abdullaev, Phys. Solid State **43**, 727 (2001).

[20] C. Schlenker, J. Dumas, C. Escribe-Filippini, H. Guoy, J. Marcus, and G. Fourcaudot, Philos. Mag. B **52**, 643 (1985).

[21] X. G. Wen, Phys. Rev. B **42**, 6623 (1990).

[22] Summing the leading-logarithmic divergence to all orders, α scales to zero below the crossover temperature; see E. Arrigoni, Phys. Rev. Lett. **83**, 128 (1999).

[23] Electrical resistivity below 28 K ($\log[R(T)]$ vs $1/T$) is nonlinear. A crude linear fit in the narrow range $6 < T < 17$ K gives an estimate of 1.3 meV for the gap.

[24] G. A. Sawatzky, Nature (London) **342**, 480 (1989).

Anisotropic electrical resistivity of quasi-one-dimensional $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ determined by the Montgomery method

M. S. da Luz,^{1,2} C. A. M. dos Santos,^{1,2} J. Moreno,^{1,3} B. D. White,¹ and J. J. Neumeier¹¹Department of Physics, P.O. Box 173840, Montana State University, Bozeman, Montana 59717-3840, USA²Escola de Engenharia de Lorena-USP, P.O. Box 116, Lorena, São Paulo 12602-810, Brazil³The Richard Stockton College of New Jersey, P.O. Box 195, Pomona, New Jersey 08240, USA

(Received 11 July 2007; revised manuscript received 17 August 2007; published 21 December 2007)

Anisotropic electrical resistivity of quasi-one-dimensional $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ was measured using the Montgomery method. The average resistivity ratio at 300 K was found to be $\rho_b:\rho_c:\rho_a \sim 1:2.5(0.4):6(2)$.

DOI: 10.1103/PhysRevB.76.233105

PACS number(s): 74.25.Fy, 71.30.+h, 71.10.Pm

For more than two decades, scientists have studied the physical properties of purple bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (Ref. 1) which is believed to be the best example of a Luttinger liquid metal.^{2,3} This compound has a monoclinic structure with the highest conductivity along the b axis due to the existence of one-dimensional (1D) $\text{Mo}(1)\text{-O}(11)\text{-Mo}(4)$ zigzag chains in this direction.⁴ An important issue is the crossover from metallic to insulating-like behavior near 28 K.⁵ Recently, this question was addressed by high resolution thermal expansion (HRTE) experiments³ performed on high quality single crystals. The HRTE experiments suggested a crossover in dimensionality near 28 K due to a purely electronic charge density wave,⁶ which sets the stage for superconductivity at ~ 1.9 K.

Surprisingly, after more than twenty years, some basic physical properties of this compound remain unclear, probably due to the difficulty in growing single crystals of good size. For instance, the electrical resistivity as a function of temperature, $\rho(T)$, along the c axis⁸ has never been published. The first $\rho(T)$ data for the b and a axes⁷ (the a axis is out-of-plane) were reported by Greenblatt *et al.*¹ The results showed the highest conductivity along b and anisotropic resistivity ratio at 300 K of $\rho_b:\rho_c:\rho_a \sim 1:10:250$.^{1,8} However, the measured crystals were small platelets, and it is generally accepted that the Montgomery method is necessary to correctly determine the resistivities along each direction; this method was *not* applied in the work of Greenblatt *et al.*¹ Optical measurements⁵ seem to provide further support for the highly anisotropic resistivity.

In this Brief Report, measurements of the anisotropic electrical resistivity in all crystallographic directions of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ are revealed using the well-known Montgomery method.⁹ The results confirm the quasi-one-dimensionality of the compound, but reveal a smaller anisotropic resistivity ratio than previously reported.^{1,5}

$\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ single crystals were prepared and characterized as reported previously.³ Single crystals with purple and bronze colors exhibiting crossover from metallic to insulating-like behavior and superconductivity at ~ 1.9 K were selected for this work. Low-resistance gold contacts were used for measuring electrical resistance by Montgomery⁹ and standard four-probe methods. In both cases, single crystals were polished in order to obtain rectangular shapes for better determination of the geometric factors. For the Montgomery method, two crystals of sizes $0.410 \times 0.387 \times 0.405$ and

$0.184 \times 0.455 \times 0.673$ mm³ (a , b , and c axes, respectively) were used for the measurements. To simplify the calculation of the three resistivity components using the Montgomery method,⁹ the crystalline structure was considered as orthorhombic,⁴ since $\beta = 90.61^\circ$, this is a reasonable approximation. We report the average of two measurements in each direction and the corresponding uncertainties. In addition, the conventional four-probe method was used to check the absolute values of the electrical resistivity along b and c . To accomplish this, two crystals were oriented using Laue x-ray diffraction and carefully polished into parallelepiped shape with long axes along b and c . The polished single crystals were 1.506 and 1.509 mm in length, 0.201 and 0.131 mm in thickness, and 0.208 and 0.445 mm in width for the measurements along b and c , respectively. This process was impossible for the a axis due to the small thickness of the single crystals. Uncertainties in this method were estimated by comparing the size of the voltage contacts (~ 0.1 mm) with the distance between them (0.237 and 0.288 mm for b and c , respectively).

Figure 1 displays typical electrical resistance behavior of the single crystals along the b axis. Figure 1(a) highlights the superconducting transition, while the crossover from metallic to insulating-like behavior at T_M is shown in Fig. 1(b). These features demonstrate the good quality of the crystals.

Figure 2 shows the $R(T)$ raw data obtained for the three crystallographic directions of one crystal using a geometry suitable for later analysis with the Montgomery method.⁹ The values near the curves indicate the resistance at 300 K (R_{300}) for each axis. The temperature dependencies and magnitude of R_{300} (not shown) are similar for the second crystal.

Figure 3 displays electrical resistivity as a function of temperature calculated using the Montgomery procedure.⁹ The average resistivities at 300 K (ρ_{300}) based on the results of the two single crystals are $\rho_a = 110$ (40) m Ω cm, $\rho_b = 19$ (1) m Ω cm, and $\rho_c = 47$ (5) m Ω cm. The resistivities at 300 K for b and c differ by factors of ~ 2 and 0.5 , respectively, with the values reported by Greenblatt *et al.* ($\rho_b = 9.5$ m Ω cm and $\rho_c \sim 100$ m Ω cm).³ On the other hand, a -axis resistivity has an extreme disagreement ($\rho_a = 2470$ m Ω cm) by a factor of ~ 20 . Using the resistivities at 300 K, one can estimate the anisotropic resistivity ratio as $\rho_b:\rho_c:\rho_a \sim 1:2.5(0.4):6(2)$ which differ significantly from the report of Greenblatt *et al.*¹

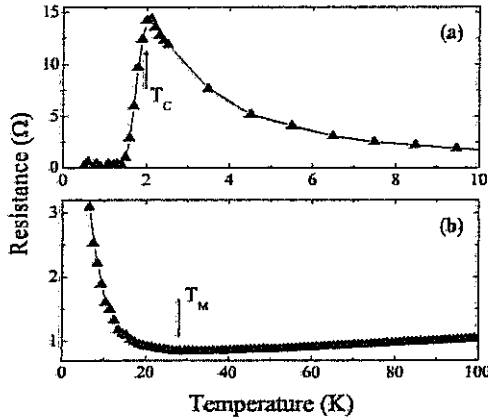


FIG. 1. Electrical resistance as a function of temperature for a typical $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ single crystal along the b axis. Lines are guides for the eye. (a) The superconducting transition at T_c . (b) The cross-over from metallic to insulatinglike behavior at T_M .

To cross-check the values determined above, and the validity of the Montgomery method, we measured $\rho(T)$ along the b and c axes using the standard four-probe technique (on the crystals polished into parallelepipeds). These results are shown in Fig. 4. Resistivities at 300 K for b and c are $\rho_b = 12$ (5) mΩ cm and $\rho_c = 52$ (18) mΩ cm, respectively. This provides an anisotropic ratio of $\rho_b:\rho_c \sim 1:4$ (3) which agrees with the ratio obtained through the Montgomery method. Although these values possess large uncertainties, they provide confidence that the electrical resistivities determined by the Montgomery method are reliable.

The results provide insight into the anisotropic behavior of the purple bronze. Similar temperature dependencies for $R(T)$ and $\rho(T)$ for all axes suggest that the anisotropic behavior of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is in some way interconnected in the three crystallographic directions. This can be understood by looking at the crystalline structure.⁴ It has zigzag chains running along b , which have projections onto the a and c directions.

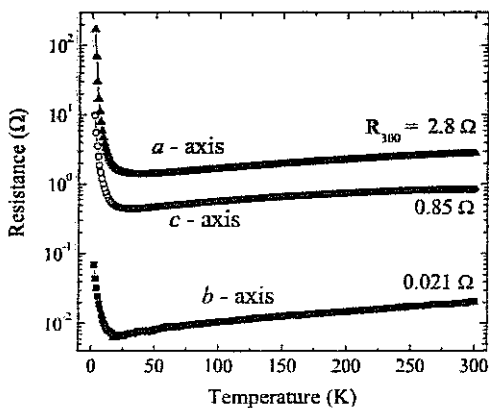


FIG. 2. Electrical resistance for the three crystallographic directions of one $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ single crystal measured using the Montgomery method. The R_{300} values indicate the resistance at 300 K for each axis.

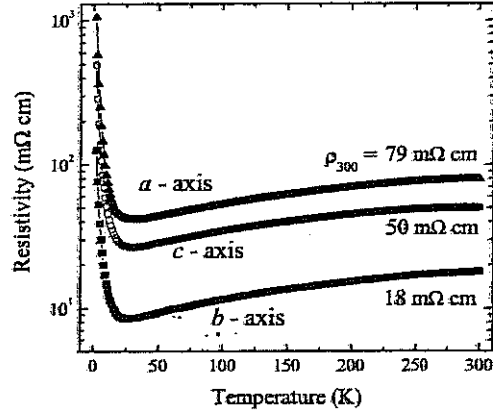


FIG. 3. Electrical resistivity as a function of temperature for the three crystallographic directions of one $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ single crystal. The ρ_{300} values indicate the resistivity at 300 K for each axis.

By taking into account that electrons move between the zigzag chains through interchain hopping and choose the most conducting path (an example is the $\text{Mo6}[\text{Mo4-O11-Mo1}]\text{-Mo6}$ path, where the $[\text{Mo4-O11-Mo1}]$ path is in the zigzag chain), it appears reasonable to conclude that the electrical resistivities in the a and c axes may not be ρ_b independent. This anomalous zigzag conducting behavior of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is absent in other quasi-1D systems¹⁰⁻¹³ and high-temperature superconductors,¹⁴⁻¹⁶ which show remarkably different temperature dependencies of ρ for different crystallographic directions. Furthermore, this anomalous zigzag conducting behavior may provide an explanation of why the electrical resistivity measurements reveal a much smaller anisotropy than that of the optical conductivity experiments.⁵ However, resolution of this issue will require measurements and analysis beyond the scope of the present work.

In summary, the electrical resistivity for all crystallographic axes has been determined using the Montgomery method for $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. The results confirm the quasi-one-dimensionality but clearly show a much smaller anisotropy

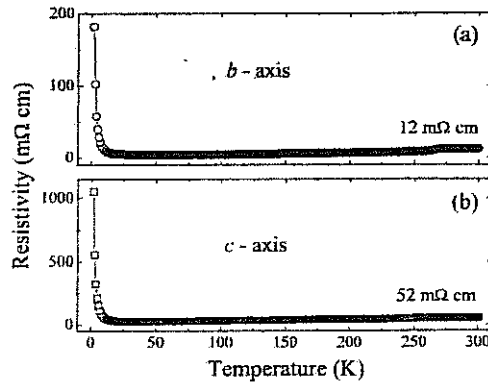


FIG. 4. Electrical resistivity as a function of temperature for two single crystals in (a) b and (b) c axes performed using standard four-probe method.

than previously reported. Similar temperature dependencies in all directions suggest that the purple bronze conducts differently than other low-dimensional systems. This is thought to be related to the projection of the zigzag chains onto the a and c directions.

This material is based upon work supported by the National Science Foundation (DMR-0504769 and DMR-0552458), and Brazilian agencies CAPES (Grant No. 0466/05-0) and CNPq. We thank Yi-Kuo Yu for valuable discussions.

- ¹M. Greenblatt, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **88**, 31 (1988); M. Greenblatt, R. Neifeld, M. Croft, and J. V. Waszczak, *Solid State Commun.* **51**, 671 (1984).
- ²F. Wang, J. V. Alvarez, S.-K. Mo, J. W. Allen, G.-H. Gweon, J. He, R. Jin, D. Mandrus, and H. Höchst, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 196403 (2005).
- ³C. A. M. dos Santos, B. D. White, Y.-K. Yu, J. J. Neumeier, and J. A. Souza, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 266405 (2007).
- ⁴Z. S. Popović and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **74**, 045117 (2006), and references therein.
- ⁵J. Choi, J. L. Musfeldt, J. He, R. Jin, J. R. Thompson, D. Mandrus, X. N. Lin, V. A. Bondarenko, and J. W. Brill, *Phys. Rev. B* **69**, 085120 (2004).
- ⁶D. Boies, C. Bourbonnais, and A.-M. S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 968 (1995).
- ⁷Crystallographic axes are defined here as in Refs. 3 and 4.
- ⁸The c -axis resistivity was assumed to have the value of ~ 100 m Ω cm due to the ratio reported in Ref. 1, but, to the best of our knowledge, no $\rho_c(T)$ curve was reported.
- ⁹H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
- ¹⁰C. A. Kuntscher, S. Schuppler, P. Haas, B. Gorshunov, M. Dressel, M. Gioni, F. Lichtenberg, A. Hemberger, F. Mayr, and J. Mannhart, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 236403 (2002).
- ¹¹C. A. Kuntscher, D. van der Marel, M. Dressel, F. Lichtenberg, and J. Mannhart, *Phys. Rev. B* **67**, 035105 (2003).
- ¹²R. Tarkainen, M. Ahiskog, J. Penttilä, L. Roschier, P. Hakonen, M. Paalanen, and E. Sonin, *Phys. Rev. B* **64**, 195412 (2001).
- ¹³S. N. Arzemenko, and S. V. Remizov, *Phys. Rev. B* **72**, 125118 (2005); S. V. Zaitsev-Zotov, M. S. H. Go, E. Slot, and H. S. J. van der Zant, *Phys. Low-Dimens. Semicond. Struct.* **1-2**, 79 (2002).
- ¹⁴S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1768 (1987).
- ¹⁵G. Briceño, M. F. Crommie, and A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2164 (1991).
- ¹⁶U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, J. Downey, Y. Fang, G. W. Crabtree, and J. Z. Liu, *Phys. Rev. B* **42**, 10189 (1990).

Unconventional Metallic Behavior and Superconductivity in $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$

L. M. S. Alves,¹ V. I. Damasceno,¹ C. A. M. dos Santos,^{1*} A. D. Bortolozo,¹

P. A. Suzuki,¹ H. J. Izario Filho,¹ A. J. S. Machado,^{1,2} and Z. Fisk²

¹*Escola de Engenharia de Lorena - SP, P. O. Box 116, Lorena-SP, 12602-810, Brazil and*

²*Department of Physics and Astronomy, University of California at Irvine, Irvine, CA 92697, USA**

(Dated: November 6, 2009)

Transport properties and magnetization measurements of the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) compound are reported. The compound crystallizes in the oxygen deficient MoO_2 monoclinic structure with potassium atoms occupying interstitial positions. An unconventional metallic behavior with power law temperature dependence is related to magnetic ordering. A superconducting transition with small volume fraction is also observed at 7 K for a sample low potassium composition.

PACS numbers: 74.25.Ha, 74.70.Dd, 72.80.-r

I. INTRODUCTION

Interplay between superconductivity and magnetism has excited the scientific community due to the possibility to understand unconventional electron pairing mechanisms.¹⁻⁵ The recent discovery of the iron-based superconductors with high critical temperature^{1,6} and rich temperature-composition phase diagrams^{3,7,8} has offered an unique opportunity for studying a possible magnetic ordering-mediated high temperature superconductivity.^{1-3,9} Furthermore, the existence of superconductivity in unconventional metals such as $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$,^{10,11} Na_xCoO_2 ,¹² and cuprates^{9,13} is still a challenge to be understood.

In all of these compounds the existence of anisotropy seems to play an important role for the appearance of superconductivity.^{10,14-16} One of the most important mechanisms for the high anisotropic conductivity was predicted by the Luttinger liquid (LL) theory.¹⁷ In this model no discontinuity is expected in the momentum distribution at the Fermi surface.¹⁷ Furthermore, spin-charge separation and power-law temperature (T) dependence of the correlation functions are key features of the LL physics.¹⁷ In cuprate superconductors, possible LL behavior is controversy and remains under discussion.¹⁸ However, in the purple bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ compound the quasi-one dimensional (1D) conductivity has been unambiguously related to the appearance of the superconducting state.^{10,14} Recently, the normal state electrical resistance of the $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ compound has been properly described by a two-band LL with two power law T terms.¹⁰ Due to this power law T dependence,¹⁰ high anisotropic ratio in the electrical conductivity^{15,19} and thermal expansion¹⁴ along crystallographic axes, photoemission experiments,²⁰ and band structure calculations,²¹ the $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ compound is nowadays recognized as the best example for the LL behavior.

Despite the excellent agreement with the LL physics provided by the $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ compound^{10,14,20,21} many other molybdenum phases have been considered for the study of low-D behavior.^{19,22-26} Basically, Mo compounds have Mo-Mo or Mo-O-Mo channels along one

axis providing high anisotropic conductivity necessary for quasi-1D behavior.^{14,15,19,26-28} One difficult task for studying Mo compounds is related to the preparation of high quality samples (single and polycrystals) with workable sizes. This is primarily due to the difficulty to control the stoichiometry since formation of volatile MoO_3 is common at the temperatures used during sample preparations.²⁹⁻³¹ Furthermore, many oxidation states of the Mo atoms could play important role for the formation of Mo compounds with particular physical properties.³¹

Based upon above mentioned questions, searching for new unconventional metals exhibiting superconductivity could be very important for clarifying possible unconventional electron pairing mechanisms. In this paper we report on the crystalline structure, transport properties and magnetization measurements of a new phase $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$. An unconventional metallic behavior with power temperature dependence has been observed. Sample with low potassium composition has shown superconductivity near 7K. The interplay between the unconventional metallic behavior and magnetic ordering is also discussed.

II. EXPERIMENTAL

Samples were prepared using high purity K_2CO_3 , MoO_3 and Mo powders. The precursor K_2MoO_4 was obtained after heat treating K_2CO_3 and MoO_3 in air at 400°C for 24 h followed by a treatment at 700°C for 24 h. Polycrystalline samples of $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ were prepared between 650 and 750°C for 3 days in quartz tube under vacuum after compacting appropriate amounts of K_2MoO_4 , MoO_3 , and Mo powders. Different heat treatments resulted to different potassium (x) and oxygen contents due to the volatilization of some atoms inside quartz tubes. MoO_2 samples were prepared using a similar procedure. Compositions of some samples were verified by atomic absorption analyzes. X-ray diffractometry and simulations were performed using $\text{CuK}\alpha$ radiation and Powder Cell program,³² respectively. Electrical resistance measurements as a function of temperature were carried out in a MagLab Oxford or PPMS system from 2 to 300 K. Magnetization measurements were performed using VSM coupled in a PPMS or SQUID.

III. RESULTS

Table I shows crystallographic data used in the simulations of X-ray powder diffraction patterns for the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound. Experimental and simulated X-ray diffractograms³² for this compound (not shown) are very similar to that of the MoO_2 .³³ Only slight displacements in the positions of some diffraction peaks are observed. This has been attributed to the low potassium composition of the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ samples.

TABLE I: Crystallographic data for the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound. The cell is monoclinic space group $P2_1/c$ (nr. 14) with lattice $a = 5.58$, $b = 4.84$, and $c = 5.61$ and $\beta = 121^\circ$.

Atom	Wyckoff	x	y	z
Mo	4e	0.232	0.000	0.017
O1	4e	0.110	0.210	0.240
O2	4e	0.390	0.700	0.300
K	2d	0.500	0.000	0.500

Based upon the crystallographic data, the crystal lattices of both MoO_2 and $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ monoclinic structures were simulated. Crystalline structures are shown in Fig. 1.

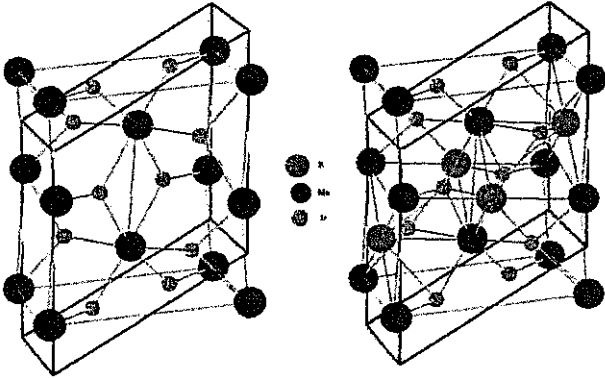


FIG. 1: Crystal structures of the MoO_2 (left) and $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ (right). Both crystal lattices are monoclinic. In the simulation for the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound, potassium atoms occupy $2d$ interstitial Wyckoff positions of the oxygen deficient MoO_2 .

MoO_2 forms a distorted rutile structure having Mo-Mo metallic bonds along a -axis of the monoclinic structure³⁴⁻³⁶. Due to those Mo-Mo bonds and other structural aspects, MoO_2 is supposed to show anisotropic behavior. Structural and electronic properties of this dioxide remain under investigation.^{34,37}

For the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound, simulations of X-ray powder diffractograms suggest that potassium atoms occupy interstitial positions of the oxygen deficient MoO_2 as indicated on the right panel of the Fig. 1. Possible

interstitial Wyckoff positions are $2a$, $2b$, $2c$, and $2d$. However, the simulations suggest that the most probable position is $2d$. Other positions are unlikely because potassium atoms would occupy interstitial positions closer to the molybdenum atoms. Furthermore, potassium atoms occupying $2d$ sites have another importance since none of them occupy positions between Mo-Mo bonds along a -axis.

Based upon starting sample compositions and atomic absorption analyzes, the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound has potassium composition between 0.05 and 0.25 and oxygen contents ranging from 1.5 to 2.0. To the best of our knowledge the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound is a new phase in the K-Mo-O system. Close compositions reported on literature are $M_x\text{Mo}_2\text{O}_4$ and $M_x\text{Mo}_4\text{O}_6$ with $M = \text{K}, \text{Ba}, \text{Li}, \text{Na}, \text{In}, \text{and Sn}$.³⁸⁻⁴¹ However, neither of these compounds have similar diffraction patterns nor physical properties as follow.

In Fig. 2 is displayed the electrical resistance as a function of temperature, $R(T)$, for the $\text{K}_{0.14}\text{MoO}_{1.58}$ sample. Similar behaviors have been found for several samples with different K compositions. The compound shows a metal-like behavior. Near $T_S = 250$ K, a phase transition has been observed which is very sensitive to the potassium composition. Hysteresis in the $R(T)$ curves have suggested this is a first order phase transition. An anomalous metallic behavior can be noticed below ~ 70 K in which $R(T)$ reduces at low temperatures instead showing a typical saturation or linear T -dependence as for conventional metallic conductors.⁴² In lower inset of the Fig. 2 one can see the conventional temperature dependence for the $\text{MoO}_{2.01}$ sample^{43,44} displayed together with results for $\text{K}_{0.14}\text{MoO}_{1.58}$. The results unambiguously demonstrate the relevance of K doping or oxygen deficiency on the appearance of the anomalous metallic behavior at low temperatures. We have observed that a simple power law, $R(T) \sim T^\alpha$, with α near 0.47 has fitted the results for several $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ samples with $x \geq 0.10$ (see upper inset). The origin of this power law temperature dependence is under investigation but could indicate a possible quasi-1D character of the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound. This behavior reminds the discussion reported recently for the $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$,^{10,14} however the power law temperature dependence for the compound reported here has only power law term with a positive α exponent.^{14,18} Furthermore, this unconventional behavior could be in agreement with the anisotropic behavior expected to the Mo-Mo channels along a -axis of both MoO_2 and $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compounds (see Fig. 1 again).

Magnetization measurements shown in Fig. 3 suggest that the unconventional metallic behavior is related to a magnetic ordering at $T_M \simeq 70$ K. Inverse susceptibility (χ^{-1}) versus T displayed in inset of the Fig. 3 suggests that the magnetic ordering is due to an antiferromagnetic transition. Using the Curie-Weiss law $\chi = C/(T-\Theta)$, where C is the Curie constant and Θ is the Weiss temperature, one can fit the data above 70 K. The values for C and Θ are 0.12 emu/K.mol and -268 K, respectively. The

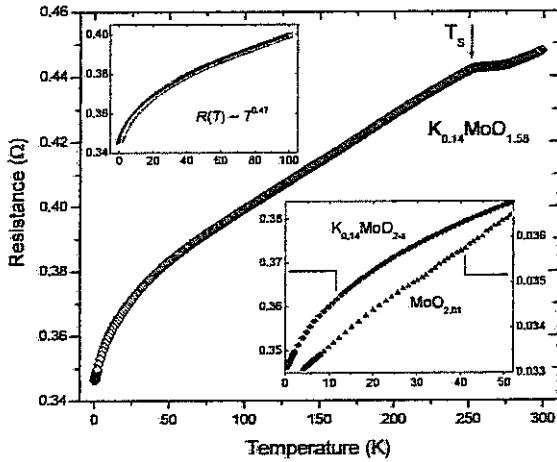


FIG. 2: Typical resistance as function of temperature for the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound. An anomalous metallic behavior with decreasing $R(T)$ can be noticed at low temperature. A first order phase transition is attributed to the kink near $T_S = 250$ K. Upper inset shows the power law temperature fit below 100 K. Lower inset displays a comparison between electrical behavior of MoO_2 and K-doped samples.

negative value of Θ strongly suggests antiferromagnetic correlations below the magnetic transition temperature. $M(H)$ curves also suggest antiferromagnetic ordering below T_M (not shown). We have noticed that the magnetic and electrical behavior are very similar to those reported for the $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ compound.¹²

Finally, let us turn our discussion to the observation of superconductivity in low K-doped samples. Fig. 4 displays magnetization measurements for the $\text{K}_{0.05}\text{MoO}_{1.63}$ sample. Fig 4(a) shows the magnetization as a function of temperature in the zero field (ZFC) and field cooling (FC) procedures. A clear superconducting transition can be observed near 7 K. This is the highest superconducting critical temperature reported for the K-Mo-O system up to now. Previous report suggests superconductivity near 4.2 K in this system.⁴⁵ No drop in the resistance as a function of temperature has been observed (not shown) indicating that the sample has low superconducting volume fraction. Estimation of the superconducting volume fraction based upon the magnetization measurement shown in Fig. 4(a) gives 4 percent which is much lower than that expected for the percolation limit.^{46,47} In inset of the Fig. 4(a) one can see the magnetization versus applied field measured at different temperatures below T_c . Clear Meissner and mixed states can be noticed. Based upon the criteria used in $M(H)$ curve for 6 K one can find the H_{C1} and H_{C2} lines shown in Fig. 4(b). From that figure one can find the critical temperature at zero

magnetic field as 7.1 K. H_{C1} and H_{C2} at zero temperature are estimated to be 543 and 766 Oe, respectively. Those values provide $\xi(0) = 656 \text{ \AA}$, $\lambda(0) = 1100 \text{ \AA}$, and

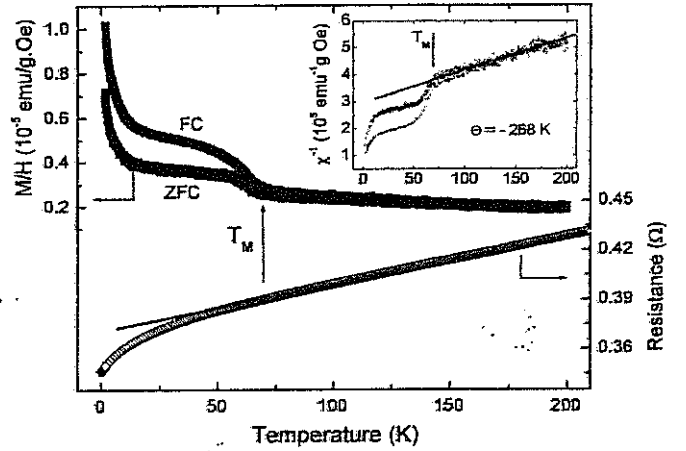


FIG. 3: Magnetization measurements for the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound (upper curve). A magnetic ordering can be observed at 70 K. The anomalous behavior of $R(T)$ at low temperatures is unambiguously related to the magnetic ordering (lower curve). In inset the inverse susceptibility as a function of temperature is displayed. The negative Weiss temperature ($\Theta = -268$ K) suggests antiferromagnetic correlations below T_M .

$\kappa = 1.67$, indicating that the $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ compound is a type-II superconductor.⁴⁸

IV. CONCLUSION

A new phase in the K-Mo-O system with $K_x\text{MoO}_{2-\delta}$ composition is reported. An anomalous metallic behavior with power law temperature dependence has been found for several samples with $x \geq 0.10$. This anomaly is related to a magnetic ordering below 70 K. Small superconducting volume fraction has been observed for a sample with low K doping. Correlation between the unconventional metallic behavior and the magnetic ordering below T_M in close related superconducting sample is under investigation.

ACKNOWLEDGEMENTS

This material is based upon work supported by the FAPESP (Grant No. 2007/04572-8) and CAPES (Grant No. 134260/2008-2). C. A. M. dos Santos is a CNPq fellow (grant 301334/2007-2). We are grateful to R. R. da Silva (UNICAMP), C. Capan (UCI), M. S. da Luz and J. J. Neumeier (MSU) for some measurements.

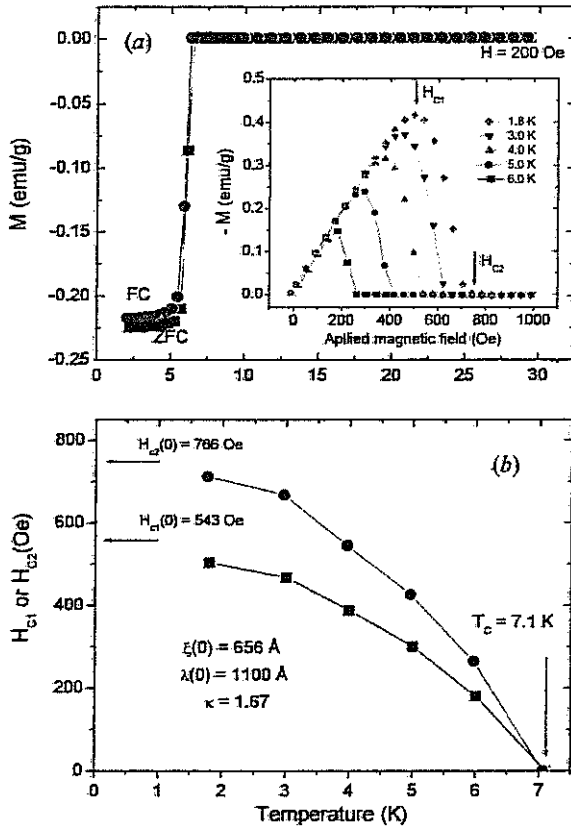


FIG. 4: (a) Magnetization as function of temperature for the $K_{0.05}MoO_{1.93}$ sample composition. A superconducting transition can be observed at 6.5 K for 200 Oe. In inset $M(H)$ curves for different temperatures are displayed. Criteria used to define lower (H_{C1}) and upper (H_{C2}) critical fields are shown. In (b) $H_{C1}(T)$ and $H_{C2}(T)$ lines are displayed. T_C at zero field, and H_{C1} and H_{C2} at zero temperature are determined which allow one to estimate $\xi(0)$, $\lambda(0)$, and κ as indicated.

* Electronic address: cams@demar.eel.usp.br

¹ G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo, and N. L. Wang, Phys. Rev. Lett. **100**, 247002 (2008).

² C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, Nature **453**, 899 (2008).

³ S. Sanna, R. De Renzi, G. Lamura, C. Ferdeghini, A. Palenzona, M. Putti, M. Tropeano, and T. Shiroka, Phys. Rev. B **80**, 052503 (2009).

⁴ Hui Zhai, Fa Wang, and TDung-Hai Lee, Phys. Rev. B **80**, 064517 (2009).

⁵ S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G. G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee, and Z. Fisk,

Nature Phys. **4**, 603 (2008).

⁶ X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, and D. F. Fang, Nature **453**, 761 (2008).

⁷ H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, Nature Mat. **8**, 305 (2009).

⁸ J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, Nature Mat. **7**, 953 (2008).

⁹ S. Sanna, G. Allodi, G. Concas, A. D. Hillier, and R. De Renzi, Phys. Rev. Lett. **93**, 207001 (2004).

¹⁰ C. A. M. dos Santos, M. S. da Luz, Yi-Kuo Yu, J. J. Neumeier, J. Moreno and B. D. White, Phys. Rev. B **77**,

- 193106 (2008).
- ¹¹ X. Xu, A. F. Bangura, J. G. Analytis, J. D. Fletcher, M. M. J. French, N. Shannon, J. He, S. Zhang, D. Mandrus, R. Jin, and N. E. Hussey, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206602 (2009).
 - ¹² T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 064406 (2003).
 - ¹³ P. L. Russo, C. R. Wiebe, Y. J. Uemura, A. T. Savici, G. J. MacDougall, J. Rodriguez, G. M. Luke, N. Kaneko, H. Eisaki, M. Greven, O. P. Vajk, S. Ono, Yoichi Ando, K. Fujita, K. M. Kojima, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **75**, 054511 (2007).
 - ¹⁴ C. A. M. dos Santos, B. D. White, Yi-Kuo Yu, J. J. Neumeier, and J. A. Souza, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 266405 (2007).
 - ¹⁵ M. S. da Luz, C. A. M. dos Santos, J. Moreno, B. D. White, and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. B* **76**, 233105 (2007).
 - ¹⁶ M. A. Tanatar, N. Ni, C. Martin, R. T. Gordon, H. Kim, V. G. Kogan, G. D. Samolyuk, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **79**, 094507 (2009).
 - ¹⁷ J. Voit, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 977 (1995).
 - ¹⁸ M. Ogata and P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3087 (1993).
 - ¹⁹ M. Greenblatt, *Chem. Rev.* **88**, 31 (1988).
 - ²⁰ F. Wang, J. V. Alvarez, S.-K. Mo, J. W. Allen, G.-H. Gweon, J. He, R. Jin, D. Mandrus, and H. Höchst, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 196403 (2006).
 - ²¹ Z. S. Popović and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **74**, 045117 (2006).
 - ²² P. Murugavel, C. Narayana, A. K. Sood, and C. N. R. Rao, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L225 (2000).
 - ²³ L. Perfetti, S. Mitrovic, G. Margaritondo, M. Grioni, L. Forró, L. Degiorgi, and H. Höchst, *Phys. Rev. B* **66**, 075107 (2002).
 - ²⁴ D. V. Eremenko, A. V. Kuznetsov, S. V. Zátsev-Zotov, and V. N. Trofimov, *JETP Letters* **68**, 301 (1998).
 - ²⁵ C. Lia, R. Xiong, D. Yina, Z. Tanga, J. Wanga, D. Lia, Z. Yua, and J. Shia, *J. Cryst. Growth* **285**, 81 (2005).
 - ²⁶ K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, E. B. Jones, and W. H. McCarroll, *J. Sol. State Chem.* **102**, 69 (1993).
 - ²⁷ C. C. Torardi and R. E. McCarley, *J. Sol. State Chem.* **37**, 393 (1981).
 - ²⁸ D. Jung, K. Choi, and S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**, 959 (2004).
 - ²⁹ K. Kamata, T. Nakamura, and T. Sata, *Mat. Res. Bull.* **10**, 373 (1975).
 - ³⁰ N. Shirakawa and S. I. Ikeda, *Phys. C* **364-365**, 309 (2001).
 - ³¹ G. R. Smolik, D. A. Petti, and S. T. Schuetz, *J. Nuclear Mater.* **283-287**, 1458 (2000).
 - ³² W. Kraus and G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
 - ³³ B. G. Brandt and A. C. Skapski, *Acta Chemica Scan.* **21**, 661 (1967).
 - ³⁴ J. Moosburger-Will, J. Kündel, M. Klemm, S. Horn, P. Hofmann, U. Schwingenschlögl, V. Eyert, *Phys. Rev. B* **79**, 115113 (2009).
 - ³⁵ V. Eyert, R. Horny, K.-H. Höck and S. Horn, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 4923 (2000).
 - ³⁶ J. Ghose, N. N. Greenwood, G. C. Hallam, and D. A. Read, *J. Sol. State Chem.* **19**, 365 (1976).
 - ³⁷ N. Jiang and J. C. H. Spence, *Phys. Rev. B* **70**, 245117 (2004).
 - ³⁸ R. E. McCarley, K.-H. Lü, P. A. Edwards, and L. F. Brough, *J. Sol. State Chem.* **57**, 17 (1985).
 - ³⁹ J. M. Tarascon and G. W. Hull, *Solid State Ionics* **22**, 85 (1986).
 - ⁴⁰ S. Colson, S.-P. Szu, L. C. Klein, and J. M. Tarascon, *Sol. State Ionics* **46**, 283 (1991).
 - ⁴¹ George L. Schimek, Dick A. Nagaki, and Robert E. McCarley, *Inorg. Chem.* **33**, 1259 (1994).
 - ⁴² C. Kittel, *In Introduction to Solid State*, 8th. Edition, p. 150, ISBN 0-471-41526-X, John Wiley and Sons, Inc. 2005.
 - ⁴³ A conventional metallic behavior can be found in the linear R versus T plot from data reported for MoO₂ in the reference 44.
 - ⁴⁴ D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, and J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* **8**, 841 (1969).
 - ⁴⁵ A. W. Sleight, T. A. Bither, and P. E. Bierstedt, *Sol. State Comm.*, **7**, 299 (1969).
 - ⁴⁶ Leggett, A. J. *In Percolation, Localization and Superconductivity*, p. 5, ISBN 0-306-41713-8, New York: Plenum, 1983.
 - ⁴⁷ C. A. M. dos Santos, C. J. V. Oliveira, M. S. da Luz, A. D. Bortolozo, M. J. R. Sandim, and A. J. S. Machado, *Phys. Rev. B* **74**, 184526 (2006).
 - ⁴⁸ E. A. Lynton, *In Superconductivity*, 3th. Edition, p. 219, ISBN 4-122-0900-4, Chapman and Hall, Inc. 1969.

Superconductivity and Electrical Transport in Quasi-1D $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$

dos Santos, C. A. M.^{(1,2)*}, da Luz, M. S.^(1,2), Yu, Yi-Kuo⁽³⁾, Neumeier, J. J.⁽²⁾, Moreno, J.^(2,4), and White, B. D.⁽²⁾

(1) Escola de Engenharia de Lorena - USP, P. O. Box 116, Lorena, SP 12602-810, Brazil.

(2) Department of Physics, P. O. Box 173840, Montana State University, Bozeman, MT 59717-3840, USA.

(3) National Center for Biotechnology Information, 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894, USA.

(4) NAMS, The Richard Stockton College of New Jersey, Pomona, NJ 08240, USA.

* Corresponding author. E-mail: cams@demar.eel.usp.br

Abstract – Electrical resistance of the quasi one-dimensional (1D) $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is described by two Luttinger Liquid anomalous exponents associated with two distinct 1D bands. The results suggest that the crossover from metallic to semiconducting-like behavior at 28 K is related to a purely electronic charge density wave which increases the dimensionality setting the stage for superconductivity. The influence of disorder and magnetic field are also investigated revealing a superconductor-metal-insulator transition with intriguing similarities to disordered superconducting films.

The Purple Bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is known to be the best example for the Luttinger Liquid (LL), a mathematical problem solved exactly which describes one-dimensional (1D) electronic systems [1], because it is a 3D crystal with quasi-1D band structure and highly anisotropic metallic behavior above 28 K [2]. Two important issues regarding 1D LL physics for $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ are the crossover from metallic to semiconducting-like behavior at $T_M = 28$ K and the existence of superconductivity below 1.9 K. Attempts to explain the crossover have reach no consensus [2,3]. Furthermore, superconductivity should not occur in a truly 1D system. These questions are addressed in this work based on high resolution thermal expansion (HRTE) experiments and transport properties measurements performed on high quality single crystals [3].

HRTE experiments of two single crystals showed that the thermal expansion of $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is highly anisotropic. Clear features in the linear and volumetric thermal expansion coefficients are observed near T_M . Furthermore, *a*-axis thermal expansion reduces the separation of the conducting chains at low temperature enhancing the interchain coupling [3]. This destabilizes the LL behavior leading to a charge (or spin) density wave (CDW) dominated by Coulomb repulsion, as predicted by LL theories [4]. As a consequence of this dimensional crossover, and taking into account the existence of two distinct 1D bands recently reported in photoemission experiments [2] and band structure calculations [5], the temperature-dependent electrical resistance and the minimum at T_M are properly described by two LL anomalous exponents α , each associated with a distinct 1 D band, i. e. $R(T) = AT^{1-\alpha_a} + BT^{1-\alpha_b}$ [6]. The fittings for the results of more than twenty single crystals show $\alpha_a = 0.57 \pm 0.04$ and $\alpha_b = 2.6 \pm 0.4$. As theoretically known, Luttinger Liquids with $\alpha < 1$ are unstable against crossover to higher dimensionality, while those with $\alpha > 1$ are stable. In the $\alpha < 1$ case, the dimensional crossover can turn the LL into either a conducting 3D Fermi liquid or a two-fermion hopping Coulomb repulsion induced CDW [4]. Since the low temperature resistance is semiconducting-like, we assume that α_b band crosses over to an electronically-insulating CDW state leaving the conduction to the α_a band. This dimensional crossover in α_a may set the stage for superconductivity at 1.9 K. Finally, the influence of chemical disorder and magnetic field are also investigated revealing superconductor-metal-insulator transition (SMIT). Such behavior is known to occur in 2D disordered superconducting films. It is generally described as a Bose glass, however, the bosons originated in the $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ compound occur at the dimensional crossover temperature T_M .

This work is supported by the CAPES (0466/05-0) and National Science Foundation (DMR-0504769 and DMR-0552458). M. S. da Luz is a CNPq fellow.

References

- [1] Voit, J., Rep. Prog. Phys. 58 (1995) 977.
- [2] Wang, F., Alvarez, J. V., Mo, S.-K., Allen, J. W., Gweon, G.-H., He, J., Jin, R., Mandrus, R., and Höchst, H., Phys. Rev. Lett. 96, (2006) 196403.
- [3] dos Santos, C. A. M., White, B. D., Yu, Yi-Kuo, Neumeier, J. J., and Souza, J. A., accepted to Phys. Rev. Lett. (2007).
- [4] Boies, D., Bourbonnais, C., and Tremblay, A.-M. S., Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 968.
- [5] Popović, Z. S., and Satpathy, S., Phys. Rev. B 74 (2006) 045117.
- [6] M. Ogata and P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3087.

MAR09-2008-004076

Abstract Submitted
for the MAR09 Meeting of
The American Physical Society

Sorting Category: 05.4 (E)

Analytical Procedure for Measuring Electrical Resistivity of Anisotropic Materials C. A. M. DOS SANTOS, B. S. DE LIMA, C. Y. SHIGUE, Escola de Engenharia de Lorena - USP, Lorena-SP, Brazil, A. DE CAMPOS, M. S. DA LUZ, A. T. RICE, B. D. WHITE, J. J. NEUMEIER, Department of Physics - MSU, Bozeman-MT, USA — The Montgomery method is used to determine the resistivity tensor of anisotropic materials [1] such as high- T_C and FeAs superconductors, 2-layer Mn oxides, organic conductors, and quasi-1D conductors. It uses the Wasscher transformation [2], which calculates an isotropic equivalent sample of the anisotropic sample. This is a timing-consuming task because it is a numerical method based upon graphical analyses obtained from calculations by Logan, Rice, and Wick [3]. In this work we report a simplification of the Montgomery method. Analytical equations are derived and applied to several isotropic and anisotropic samples (Cu, Al, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, Graphite, SrNbO_x , $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$). Comparisons with results obtained by using the standard four-probe method demonstrate the quality and simplicity of the procedure, which can easily be extended to data acquisition systems. This material is based upon work supported by FAPESP (grant No. 07-04572-8), NSF (grants Nos. DMR-0504769 and 0552458), and CNPq (grant Nos. 301334/2007-2 and 201439/2007-7). [1] H. C. Montgomery, J. Appl. Phys. **42**, 2971 (1971). [2] J. D. Wasscher, Philips Res. Repts. **16**, 301 (1961). [3] B. F. Logan, S. O. Rice, and R. F. Wick, J. Appl. Phys. **42**, 2975 (1971).

☒	Prefer Oral Session	Carlos dos Santos cams@demar.eel.usp.
☐	Prefer Poster Session	Escola de Engenharia de Lorena - USP, P. O. Box 116, Lorena-SP, 12602-810, Bra

Date submitted: 21 Nov 2008

Electronic form version 1.4

Abstract Submitted
for the MAR08 Meeting of
The American Physical Society

Sorting Category: 06.11.3 (E)

Electrical Resistance of Quasi-1D $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ at Very High Magnetic Field¹ CARLOS A.M. DOS SANTOS, Escola de Engenharia de Lorena - USP, J. MORENO, NAMS, The Richard Stockton College of New Jersey, B.D. WHITE, J.J. NEUMEIER, Montana State University, L. BALICAS, NHMFL-Tallahassee — Recently, photoemission experiments, band structure calculations, tunneling, and the description of the electrical resistivity by two power-law terms suggest that $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is an excellent example of a metallic Luttinger-liquid (LL) [a,b]. The crossover from metallic to insulating-like behavior near $T_M = 28$ K was addressed by thermal expansion experiments which suggest that a dimensional crossover sets the stage for superconductivity [b]. To obtain more information about the crossover at T_M , magnetoresistance measurements were performed under very high magnetic field ($0 < H < 23$ tesla). The results show that the minimum at T_M increases with increasing H . The power-law temperature dependence of the electrical resistance at $T_M(H)$ is also evaluated. [a] C. A. M. dos Santos, M. S. da Luz, Yi-Kuo Yu, J. J. Neumeier, J. Moreno, and B. D. White. Submitted to Phys. Rev. Let. (2007). [b] C. A. M. dos Santos, B. D. White, Yi-Kuo Yu, J. J. Neumeier, and J. A. Souza, Phys. Rev. Let. **98**, 266405 (2007).

¹This work was supported by NSF (DMR-0504769 and DMR-0552458) and CAPES (0466/05-0).

☒ Prefer Oral Session
☐ Prefer Poster Session

John J. Neumeier
neumeier@physics.montana.edu
Montana State University

Date submitted: 25 Nov 2007

Electronic form version 1.4

Abstract Submitted
for the MAR08 Meeting of
The American Physical Society

Sorting Category: 07.11.2 (E)

Electrical transport and thermodynamic properties of $\text{SrNbO}_{3.41}$ ¹ ARIANA DE CAMPOS, Montana State University, ANN DEML, University of Wisconsin-River Falls, B.D. WHITE, Montana State University, C.A.M. DOS SANTOS, Escola de Engenharia de Lorena-USP, M.S. DA LUZ, J.J. NEUMEIER, Montana State University — In 1991, Lichtenberg et al.¹ reported the electric conductivity of $\text{SrNbO}_{3.41}$ revealing quasi-1D behavior. This system offers many possibilities to vary the compositional, structural, chemical, and physical properties.¹ Depending upon the temperature range and crystallographic direction, it exhibits metallic behavior or a metal-semiconductor transition. In this work, the properties of $\text{SrNbO}_{3.41}$ single crystals are revisited. The single crystals were grown by the floating zone method and characterized by x-ray diffraction. Electrical resistivity as a function of temperature was measured with four-probe and Montgomery methods. We will also report results of heat capacity and thermal expansion measurements. ¹F. Lichtenberg et al., Z. Phys. B **84**, 369 (1991); F. Lichtenberg et. al., Prog. Solid State Chem. **29**, 1-70 (2001).

¹This material is based upon work supported by the Brazilian Agency CNPq (Grant No. 201439/2007-7), the NSF (Grant No. DMR-0504769) and U.S. DOE Office of Basic Energy Sciences (Grant No. DE-FG-06ER46269).

☒ Prefer Oral Session
☐ Prefer Poster Session

John J. Neumeier
neumeier@physics.montana.edu
Montana State University

Date submitted: 21 Nov 2007

Electronic form version 1.4

Abstract Submitted
for the MAR08 Meeting of
The American Physical Society

Sorting Category: 06.11.3 (E)

Powder neutron diffraction study of quasi-one-dimensional $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ ¹ MARIO S. DA LUZ, Montana State University, C.A.M. DOS SANTOS, Escola de Engenharia de Lorena, B.D. WHITE, J.J. NEUMEIER, Montana State University, Q. HUANG, J.B. LEAO, J.W. LYNN, NIST Center for Neutron Research — The crystallographic structure of quasi-one-dimensional $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ was investigated by Rietveld refinement of powder neutron diffraction data at temperatures in the range $5 \text{ K} < T < 295 \text{ K}$. Structural parameters, atomic positions, occupation numbers, and isotropic thermal parameter B_{iso} will be reported. The occupancy was refined revealing a Li occupancy greater than 0.9. Bond valences sums will also be reported for various Li and Mo sites. At room temperature, the crystal was found to exhibit monoclinic symmetry with space group P21/m and lattice parameters $a = 12.7506(1) \text{ \AA}$, $b = 5.5242(1) \text{ \AA}$, $c = 9.4913(2) \text{ \AA}$ and $\beta = 90.593(1)^\circ$. Good agreement between the temperature dependence of lattice parameters and high resolution thermal expansion results* was obtained. *C. A. M. dos Santos, B. D. White, Yi-Kuo Yu, J. J. Neumeier, and J.A. Souza, Phys. Rev. Lett. 98, 266405 (2007).

¹This material is based upon work supported by the NSF (Grant No. DMR-0504769), the U.S. DOE Office of Basic Energy Sciences (Grant No. DE-FG-06ER46269) and CAPES (No. 0466/05-0).

☒ Prefer Oral Session
☐ Prefer Poster Session

John J. Neumeier
neumeier@physics.montana.edu
Montana State University

Date submitted: 21 Nov 2007

Electronic form version 1.4

Abstract Submitted
for the MAR08 Meeting of
The American Physical Society

Sorting Category: 18.4 (E)

Crystal Growth of Quasi-One Dimensional $\text{SrNbO}_{3.41}$ and $\text{LaTiO}_{3.41}$ ¹ ANN DEML, University of Wisconsin-River Falls, C. A. M. DOS SANTOS, Escola de Engenharia de Lorena-USP, JOHN NEUMEIER, B. D. WHITE, Montana State University — Single crystals of $\text{SrNbO}_{3.41}$ and $\text{LaTiO}_{3.41}$ were grown in order to investigate the physical properties of these quasi- one dimensional conductors. Single crystals growth was accomplished with an optical image furnace; characterization was performed with X-ray powder diffraction. The resistance and heat capacity of $\text{SrNbO}_{3.41}$ were measured in the temperature range $300 \text{ K} > T > 0.3 \text{ K}$. $\text{SrNbO}_{3.41}$ was annealed to examine the influence of oxygen content on the electrical resistivity. The Debye temperature and electronic heat capacity coefficient of $\text{SrNbO}_{3.41}$ were found to be $458.5 \pm 0.2 \text{ K}$ and $0.77 \pm 0.07 \text{ mJ/mol K}$ respectively.

¹This material is based upon work supported by the NSF (Grant Nos. DMR-0552458 (REU-Site) and DMR-0504769) and CAPES (Grant No. 0466/05-0).

☐ Prefer Oral Session
☒ Prefer Poster Session

Ann Deml
ann.deml@gmail.com
University of Wisconsin-River Falls

Date submitted: 27 Nov 2007

Electronic form version 1.4

Abstract Submitted
for the MAR07 Meeting of
The American Physical Society

Sorting Category: 06.3 (E)

Possible Dimensional Crossover in $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ observed through Thermal Expansion Experiments¹ CARLOS A. M. DOS SANTOS, Montana State University and Escola de Engenharia de Lorena, B. D. WHITE, Montana State University, Y.-K. YU, National Center for Biotechnology Information, J. J. NEUMEIER, J. A. SOUZA, Montana State University — During recent years much attention has been given to $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ which is believed to be the best-known example of a Luttinger-liquid (LL). In order to study the thermal expansion behavior of this compound prepared single crystals via flux growth using Li_2MoO_4 , MoO_2 and MoO_3 . The crystals were mechanically, chemically separated and characterized by x-ray and Laue diffraction, and electrical resistance. Thermal expansion measurements performed with a high-resolution quartz dilatometer revealed high anisotropy. Dominant a-axis thermal expansion reduces the separation of the conducting zigzag chains enhancing the interchain coupling. This is argued to destabilize the LL leading to a crossover from metallic to insulating-like behavior near 28 K and a repulsion-induced CDW. Competing electron-electron interactions support superconductivity at 1.9 K.

¹This material is based upon work supported by NSF (DMR-0504769), U. S. Department of Energy (DE-FG-06ER46269), and the Brazilian agencies CAPES (0466/05-0) and CNPq (201017/2005-9).

☒ Prefer Oral Session
☐ Prefer Poster Session

John J. Neumeier
neumeier@physics.montana.edu
Montana State University

Date submitted: 19 Nov 2006

Electronic form version 1.4

Abstract Submitted
for the MAR07 Meeting of
The American Physical Society

Sorting Category: 06.3 (E)

Electrical Transport Properties of the Purple Bronze

Li_{0.9}Mo₆O₁₇¹ MARIO S. DA LUZ, Escola de Engenharia de Lorena - USP, JAMY MORENO, Richard Stockton State College, C. A. M. DOS SANTOS, Montana State University and Escola de Engenharia de Lorena - USP, B. D. WHITE, J. A. SOUZA, J. J. NEUMEIER, Montana State University — The crossover from metallic to semiconductor-like behavior in Li_{0.9}Mo₆O₁₇ has been the subject of intense discussion. An important issue is whether or not it is a Luttinger Liquid. This idea has received substantial support because of the quasi-one dimensionality observed in electrical resistivity measurements performed 20 years ago. In this work the transport properties of Li_{0.9}Mo₆O₁₇ single crystals are revisited. Crystals were characterized by x-ray powder diffractometry and the crystallographic orientations were determined by transmitted Laue diffraction. Electrical resistance as a function of temperature, $R(T)$, performed using standard four probe and Montgomery methods are compared. The magnetic field dependence of the minimum in the $R(T)$ curves and the temperature dependence of the insulating-like regime are also presented.

¹This material is based upon work supported by NSF (DMR-0504769 and 0552458) and the Brazilian agencies CAPES (0466/05-0) and CNPq (201017/2005-9).

☒ Prefer Oral Session
☐ Prefer Poster Session

John J. Neumeier
neumeier@physics.montana.edu
Montana State University

Date submitted: 20 Nov 2006

Electronic form version 1.4

