



Universidade Federal de Santa Maria  
Programa de Pós-Graduação em Física

# Filmes finos de óxidos de vanádio depositados por “sputtering” reativo

João Tiburcio Dias de Oliveira

Dissertação realizada sob a orientação do professor Luiz Fernando Schelp e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Santa Maria - RS

2006

---

©2006

Todos os direitos reservados a João Tiburcio Dias de Oliveira.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho só poderá ser realizada com autorização por escrito do autor.

Endereço: Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas,  
Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Telefone: (55)3220-8618

E-mail: [joao.oliveir@gmail.com](mailto:joao.oliveir@gmail.com)

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO:

# Filmes finos de óxidos de vanádio depositados por “sputtering” reativo\*

ELABORADA POR

**João Tiburcio Dias de Oliveira**

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
**MESTRE EM FÍSICA**

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp – Orientador, UFSM

---

Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov, UFRGS

---

Prof. Dr. Paulo César Piquini, UFSM

Santa Maria, 18 de Maio de 2006.

---

\* Trabalho Parcialmente financiado pela CAPES.

Com amor, a minha família e a Michele.

## **Agradecimentos**

*Apenas em casos excepcionais um trabalho realizado por uma pessoa não é o resultado da cooperação entre vários indivíduos. Como este não é um caso excepcional, faz-se necessário prestar agradecimentos àqueles que de forma direta ou indireta influenciaram na elaboração deste trabalho. Primeiramente*

*Ao professor Luiz Fernando Schelp, pela orientação, paciência e amizade;*

*Ao Marcelo pela eficiente ajuda na montagem do equipamento;*

*Ao Claudiossir e ao Matheus pelas discussões em todas as etapas do trabalho;*

*Aos professores Rubem e Carara pelas discussões e auxílio em inúmeros momentos;*

*A todos os colegas e amigos do LMMM: Marcio, Ricardo, Luciana, Antonio Marcos (Teco), Callegari, Felipe, Sabrina, Kelly, Zero, Lúcio, Émerson, Rafael, Tiago, Fábio e Gilberto sem os quais certamente não teria sido possível concretizar este trabalho;*

*A Daniela Schittler que me ajudou nas figuras dos óxidos;*

*A Saionara e ao professor Piquini que deram suporte na secretaria da Pós;*

*A Michele que me agüentou durante todo este período sempre me incentivando e auxiliando em tudo que foi possível;*

*A minha família, especialmente aos meus pais e meu irmão que sempre se constituíram em um porto seguro no qual eu podia me apoiar. Sem eles, certamente, não teria alcançado nenhum dos meus objetivos.*

*Pessoas de memória privilegiada não esquecem pessoas ou fatos. Como eu não sou uma destas, peço desculpas aqueles que não cito, ou por esquecimento mesmo ou simplesmente pela incapacidade de avaliar o quanto influenciaram neste trabalho.*

## Resumo

Neste trabalho, foram preparadas amostras de óxidos de vanádio, com diferentes estequiometrias, na forma de filmes finos com espessuras inferiores a 100 nm. Os filmes foram preparados por "magnetron sputtering" reativo, a partir de alvo metálico de vanádio, sobre substratos de vidro ou silício. Durante a deposição, a temperatura dos substratos foi mantida em 440°C. Foram utilizadas atmosferas de Ar+O<sub>2</sub> com pressão total de 7.5 mTorr, sendo a pressão parcial de oxigênio variada, para cada uma das amostras, entre 0.8 e 1.5 mTorr. A composição e a estrutura dos filmes preparados foi analisada, a temperatura ambiente, através de difração de RX em uma geometria teta-2teta, sendo o ângulo 2teta variado entre 10 e 45 graus.

Na faixa de pressões parciais estudada todas as amostras mostraram a presença de mais de um óxido diferente, geralmente texturizadas e com tamanhos de grão dependentes da fase. Para as pressões parciais menores é encontrada uma predominância de fases de dióxido de vanádio. À medida que a pressão parcial de oxigênio é aumentada, fases mais ricas em oxigênio, como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tornam-se predominantes. Estes resultados são consistentes com resultados de medidas de resistividade em função da temperatura. A partir dos resultados obtidos, são sugeridos procedimentos para a obtenção de filmes com fases únicas.

## Abstract

We have produced thin film samples of vanadium oxide, with different stoichiometry, by reactive magnetron sputtering from a metallic vanadium target. The thickness of the samples were maintained under 100 nm and glass or silicon wafers, heated up to 440°C, were used as substrates. During the deposition, the gas atmosphere of Ar+O<sub>2</sub> were kept in 7.5 mTorr and the partial oxygen pressure was ranging between 0.8 and 1.5 mTorr. The structural composition of the thin films was determinate, at room temperature, by X ray diffraction in the theta-2theta geometry, where the theta angle was varied from 10 to 45 degrees.

All the samples have shown more than one vanadium phase in the range of partial pressures analyzed. The oxides are texturized and with grain sizes depending on the phase. For the smallest oxygen partial pressure, two different phases (tetragonal and monoclinic) of VO<sub>2</sub> are predominant. As the pressure increases, oxides richer in oxygen like V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are also present. RX results support the resistivity behavior as a function of the temperature measured in the samples. We suggest some procedures that allow the preparation of single phase vanadium oxide samples.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>ÓXIDOS DE VANÁDIO .....</b>	<b>11</b>
2.1	VO .....	12
2.2	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13
2.3	VO <sub>2</sub> .....	14
2.4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	26
<b>3</b>	<b>DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>27</b>
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS – DEPOSIÇÃO POR “SPUTTERING” .....	27
3.2	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	33
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICE – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DOS ÓXIDOS DE VANÁDIO .....</b>	<b>49</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>74</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A propriedade que torna alguns óxidos vanádio singulares é o aparecimento, quando a temperatura é aumentada, de uma transição semicondutor-metal. Particularmente no dióxido de vanádio, esta ocorre numa temperatura muito próxima da temperatura ambiente e altera drasticamente as suas propriedades elétricas, ópticas e estruturais.

Do ponto de vista físico, o mecanismo que causa esta transição no VO<sub>2</sub> tornou-se objeto de debate. Entre as interpretações são possíveis: se o “gap” de energia, necessário para o estabelecimento do caráter isolante (a 0K), é predominantemente originado pela mudança estrutural, criando um isolante de Peierls; ou se o “gap” se origina de efeitos de correlação elétron-elétron, criando um isolante de Mott-Hubbard.

Do ponto de vista tecnológico, as propriedades da transição deste material são interessantes para a concepção e produção de dispositivos baseados nas mudanças das propriedades elétricas e óticas. Entre estes equipamentos podemos destacar espelhos com índice de reflexão variável, memórias ópticas, sensores térmicos e chaves elétricas termicamente ativadas. Películas de VO<sub>2</sub> com temperatura de transição reduzida por dopagem com titânio que permitem a passagem de luz mas bloqueiam calor (espectro no infravermelho) têm seu lançamento no mercado previsto para poucos anos. Óxidos mais ricos em oxigênio, notadamente V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, têm mostrado alta performance na inserção de lítio, propriedade útil na produção de baterias de alta capacidade.

A produção de filmes de diferentes óxidos de vanádio na forma de filmes finos esta longe de ser trivial. Ao ligar-se com o oxigênio, o vanádio pode gerar uma família de óxidos estáveis com até 13 estequiometrias distintas, com energias de formação muitas vezes comparáveis. Isto faz com que a produção de filmes finos com apenas uma fase seja difícil. O controle da estrutura cristalina também é crucial, uma vez que materiais amorfos não podem ter participação na transição cristalográfica. Portanto, é necessário que os filmes finos apresentem uma estrutura cristalina bastante definida, o que geralmente é obtido através de tratamentos térmicos.

Neste trabalho apresentamos resultados obtidos em filmes de óxidos de vanádio depositados por “sputtering reativo”. O objetivo foi avaliar até que ponto a estequiometria dos óxidos formados poderia ser controlada fazendo uma escolha judiciosa de dois parâmetros: a razão entre as pressões parciais de O<sub>2</sub> e Ar no gás sob descarga e a temperatura do substrato durante o processo.

No Capítulo 2 serão discutidas as propriedades dos óxidos de vanádio com uma descrição mais detalhada daqueles que apresentam valência única. A discussão será aprofundada em torno das propriedades do  $\text{VO}_2$ , cuja síntese será o nosso principal objetivo em etapas posteriores do trabalho. As técnicas utilizadas para a produção e caracterização das amostras produzidas serão apresentadas no Capítulo 3.

No Capítulo 4 serão discutidas as características estruturais das amostras baseadas nos seus espectros de difração de raios-X destas amostras e, em menor grau, das curvas de resistência *versus* temperatura. No capítulo 5 estão tecidas as conclusões e as perspectivas futuras deste trabalho estão apresentadas no capítulo 6.

## 2 ÓXIDOS DE VANÁDIO

Devido às peculiaridades de suas propriedades físicas e químicas, os óxidos de vanádio têm despertado por décadas o interesse de pesquisadores. Chamam a atenção, inicialmente, tanto a diversidade estequiométrica como a quantidade de diferentes estruturas cristalinas que estes compostos podem adotar. São apenas 4 os óxidos de vanádio que formam sólidos (“bulk”) onde todos os átomos de vanádio possuem a mesma valência:  $VO \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_5$  onde V assume as valências +2, +3, +4 e +5 respectivamente e as setas indicam a seqüência da série em relação a quantidade de oxigênio [1]. Os demais óxidos formam sólidos em que os átomos de vanádio apresentam valências mistas e surgem como séries de óxidos, ou fases, entre os óxidos de valência única. Entre o  $V_2O_3$  e o  $VO_2$ , foi observada uma série homóloga  $V_nO_{2n-1}$  ( $3 \leq n \leq 9$ ) [2]. Entre o  $VO_2$  e o  $V_2O_5$  alguns óxidos foram observados e há propostas de séries ou fases (como por exemplo,  $V_nO_{2n+1}$  [3]), embora o assunto ainda seja controverso. Na Figura 1 esta representado o complexo diagrama de fases do sistema vanádio oxigênio.

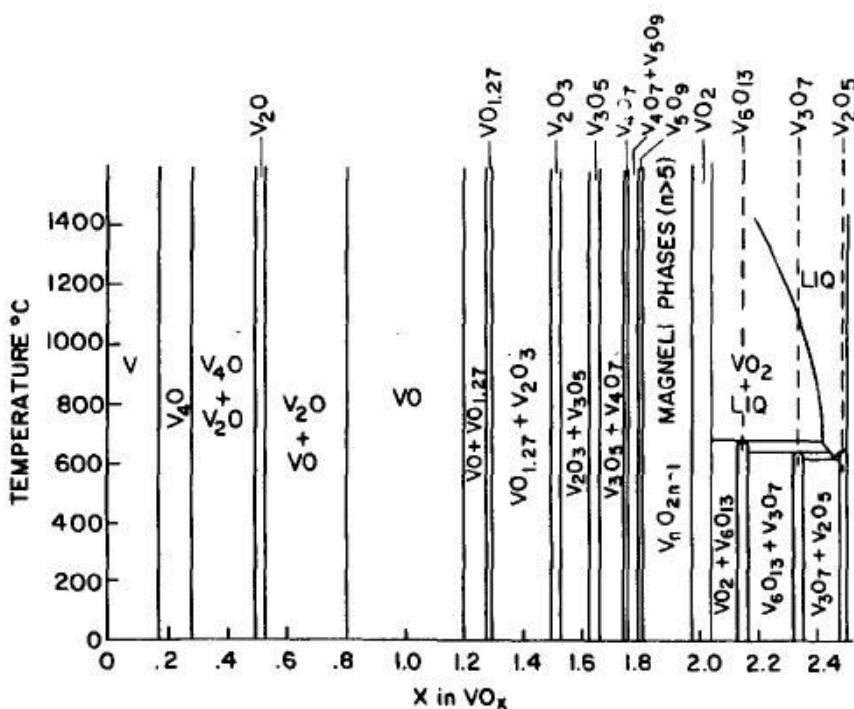


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema vanádio oxigênio. Ref. 16

O interesse nestes óxidos, do ponto de vista físico, está focalizado nas suas transições de fase, mais precisamente em transições de fase em que o material evolui, em função da

temperatura de um semicondutor a um metal. Estas transições foram observadas em pelo menos 8 destes óxidos, em temperaturas que variam de -147 a 68°C, e que se refletem as vezes de maneira dramática em suas propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e ópticas [4]. Como será discutido posteriormente, alguns dos mecanismos que explicam estas transições, em especial no VO<sub>2</sub>, são ainda objeto de estudo e debate.

Do ponto de vista químico, alguns óxidos de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, por exemplo) são excelentes catalisadores usados na fabricação de compostos químicos (como o SO<sub>3</sub>) e na redução da poluição ambiental, o que faz com que o vanádio seja o metal mais largamente utilizado na catálise de óxidos metálicos. A diversidade de mecanismos químicos presentes e a alta performance catalítica dos óxidos de vanádio estão baseados em dois fatores: a variedade de valências do vanádio (entre +2 e +5) e a variedade de geometrias coordenadas (número de coordenação) dos átomos de oxigênio. Estas últimas compreendem octaedros, bipirâmides pentagonais, pirâmides quadradas e tetraedros que podem ser combinados por cantos compartilhados, pontas e faces, produzindo uma expressiva variedade de arranjos estruturais [5]. Nas seções seguintes, será apresentada uma resenha das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e químicas encontradas nos óxidos monovalentes.

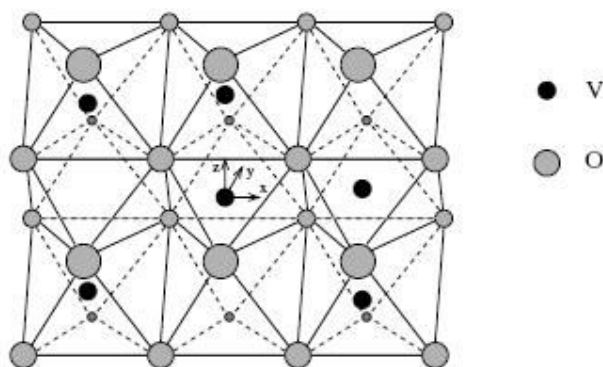
## 2.1 VO

A temperatura ambiente, o VO tem a estrutura do NaCl e é estável sobre um intervalo de composições entre o VO<sub>0,80</sub> e o VO<sub>1,30</sub>. Imprecisões nas informações a respeito deste óxido surgem da dificuldade de se produzir amostras sem muitos defeitos do ponto de vista estequiométrico. As amostras relatadas na literatura [7] eram bastante imperfeitas sendo que, por análise do espectro no infravermelho, foi concluído que estas eram compostas de regiões onde a composição era alternada entre V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V puro. Medidas de condutividade elétrica sugerem a existência de uma fase semicondutora a baixas temperaturas e a transição para uma fase condutora a 126 K com uma variação na magnitude da condutividade de um fator 10<sup>6</sup> [6]. Cristalograficamente, a fase de baixa temperatura ainda não é bem entendida, tendo sido sugerido que o VO divide-se abaixo de uma certa temperatura para formar uma mistura de duas fases, uma de estrutura tetragonal de corpo centrado com V<sub>3</sub>O como composição aproximada e outra, de estrutura cúbica de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado com uma razão c/a igual a unidade e composição V<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A inexistência desta segunda fase também foi relatada.

Medidas de ressonância magnética nuclear e “Knight shift” revelam a presença de um ordenamento antiferromagnético na fase de baixa temperatura [7].

## 2.2 $V_2O_3$

A temperatura ambiente o  $V_2O_3$  exibe a estrutura do corundo de simetria romboédrica, esquematizada na Figura 2. Esta pode ser considerada como uma rede hexagonal suavemente distorcida com os íons metálicos encontrando-se essencialmente nos planos basais. Os íons de V estão arranjados em pares V-V ao longo do eixo c e formam uma rede em formato de colméia no plano ab. O estado de oxidação dos íons de V é  $V^{3+}$  com configuração eletrônica  $3d^2$ . Cada átomo de V é rodeado por um octaedro de átomos de O.



**Figura 2** – Estrutura do corundo do  $V_2O_3$ , Ref. 8

O interesse no estudo deste óxido concentra-se principalmente na transição de fase que ocorre abaixo de 150 K, resultando numa contração de 3,5 % no volume e em uma alteração na estrutura cristalina em direção a uma estrutura de simetria monoclinica. Nesta transição, a condutividade elétrica sofre um aumento de até  $10^7$  vezes [6] além de apresentar uma histerese em torno da temperatura de transição nas curvas de condutividade *versus* temperatura. Um ordenamento antiferromagnético é observado na fase de baixa temperatura [7].

Este óxido foi estudado extensivamente por muitos anos como o exemplo canônico de um isolante de Mott-Hubbard [8].

## 2.3 VO<sub>2</sub>

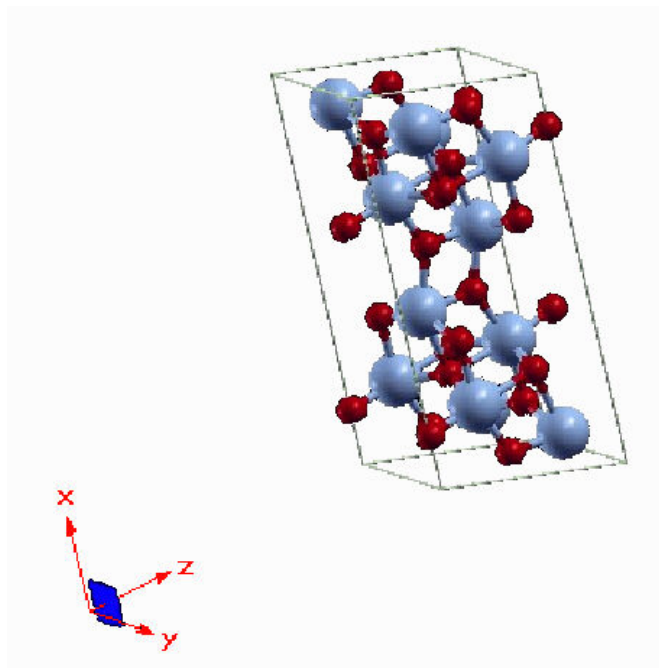
Cristalograficamente, o VO<sub>2</sub> pode adotar 5 diferentes fases ou polimorfos: VO<sub>2</sub> (A), VO<sub>2</sub> (B), VO<sub>2</sub> (C), VO<sub>2</sub> (R) e VO<sub>2</sub> (M1).

As células unitárias do VO<sub>2</sub>(A) e do VO<sub>2</sub>(B) são relativamente grandes em relação a dos outros polimorfos. O octaedro formado pelos átomos de oxigênio encontra-se alinhado ao longo de apenas uma direção, enquanto que nas fases R e M este pode estar alinhado ao longo das duas direções perpendiculares.

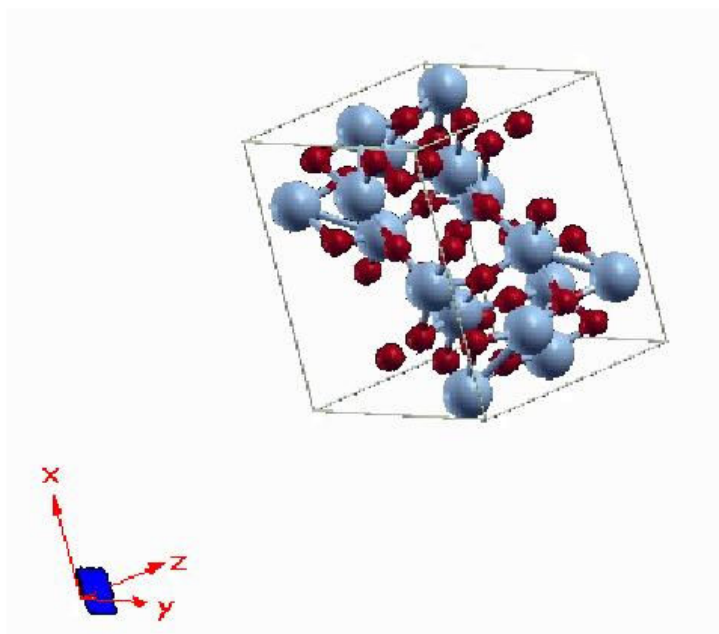
Para a fase metaestável VO<sub>2</sub>(B), obtida inicialmente por tratamento hidrotermal de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi proposta uma estrutura monoclinica onde os parâmetros estruturais da célula unitária são:  $a_B = 12,03\text{Å}$ ,  $b_B = 3,693\text{Å}$ ,  $c_B = 6,42\text{Å}$ ,  $\beta = 106,6^\circ$ ,  $Z = 8$  e grupo de simetria espacial C2/m [9]. A estrutura do VO<sub>2</sub> (B) pode ser considerada como sendo formada por duas camadas idênticas de átomos ao longo do eixo **b**.

Tal como ilustrado na Figura 3, podemos ver que o octaedro de oxigênios é deformado, com os átomos de V posicionados fora do seu centro levando a dois tipos de octaedros com eixos alinhados mais ou menos ao longo de uma única direção cristalográfica.

A fase VO<sub>2</sub>(A) foi primeiramente identificada como uma fase intermediária na transformação VO<sub>2</sub>(B)→VO<sub>2</sub>(R). Após completamente caracterizada [10], notou-se que ela apresenta uma estrutura tetragonal com parâmetros estruturais  $a_A = b_A = 8,44\text{Å}$ ,  $c_A = 7,68\text{Å}$ ,  $Z = 16$  e grupo de simetria espacial P4<sub>2</sub>/nmc, como esquematizado na Figura 4. Assim como o VO<sub>2</sub>(B), os eixos são alinhados ao longo de uma única direção, neste caso o eixo **c** da estrutura tetragonal. Como o parâmetro **c** do VO<sub>2</sub> (A) é o dobro do parâmetro **b** do VO<sub>2</sub> (B), no VO<sub>2</sub> (A) o octaedro de oxigênios é menos deformado.

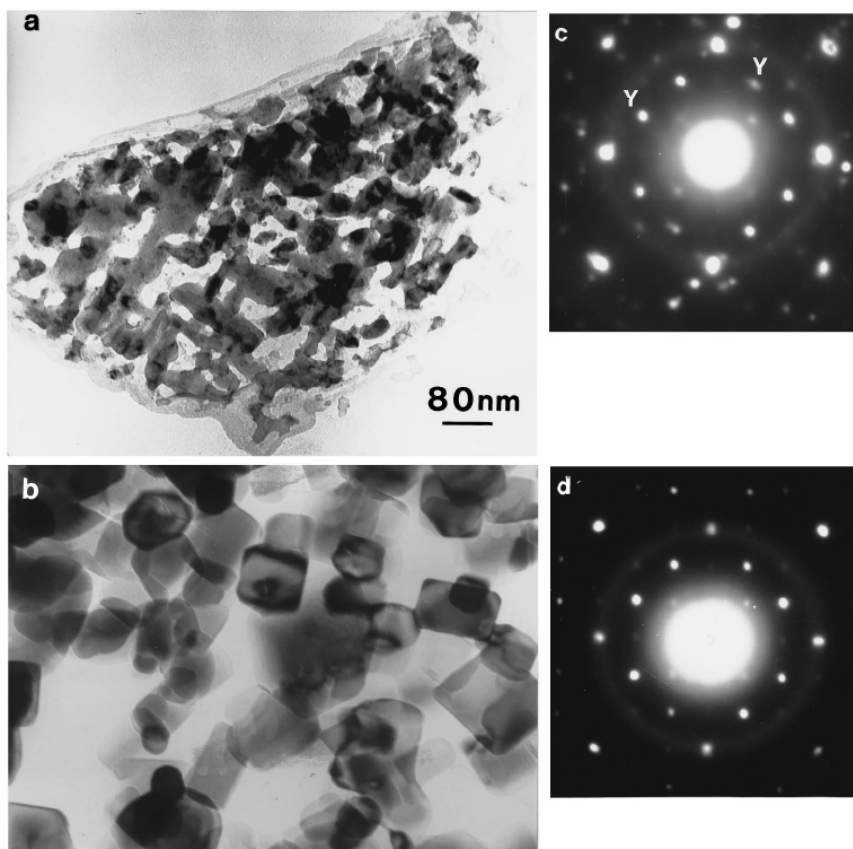


**Figura 3** – Representação da célula unitária do  $\text{VO}_2(\text{B})$ . Os círculos cinzas representam átomos de vanádio e os pretos, átomos de oxigênio. A figura foi feita utilizando-se o programa XCrySDen com parâmetros retirados da ref. 9



**Figura 4** - Representação da célula unitária do  $\text{VO}_2(\text{A})$ . Os círculos cinzas representam átomos de vanádio e os pretos, átomos de oxigênio. A figura foi feita utilizando-se o programa XCrySDen com parâmetros retirados da ref. 10

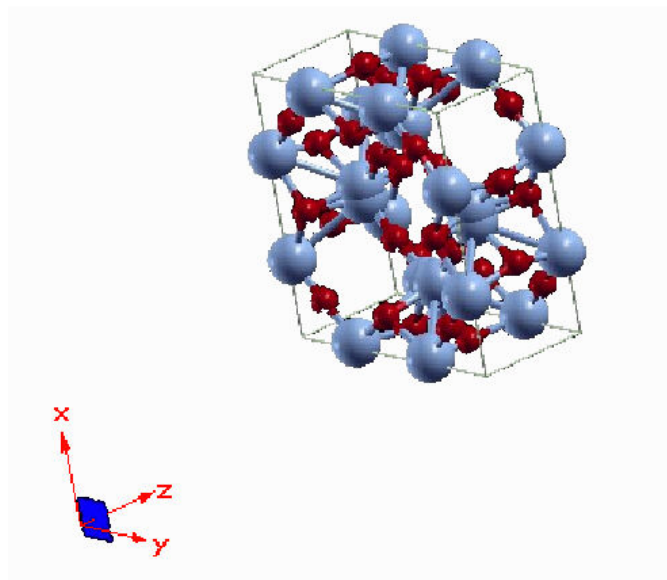
Transições entre os diferentes tipos de polimorfos são encontradas na literatura [9,10,11]. Partindo-se do VO<sub>2</sub>(B) em direção ao VO<sub>2</sub>(R), a fase VO<sub>2</sub>(A) pode apenas ser obtida sob condições particulares de pressão [10] e as transições das estruturas VO<sub>2</sub>(A) e VO<sub>2</sub>(B) na estrutura VO<sub>2</sub>(R) são irreversíveis. Os passos intermediários da transição VO<sub>2</sub>(B)→VO<sub>2</sub>(R) observados por microscopia eletrônica *in situ* podem ser vistos na Figura 5.



**Figura 5** – Evolução da morfologia das placas de VO<sub>2</sub>(B) se transformando em nanocristais de VO<sub>2</sub>(R). Em (a) uma imagem das placas instantes antes da transformação em cristais de VO<sub>2</sub>(R). Em (b) os cristais finais de VO<sub>2</sub>(R). (c) e (d) mostram os padrões de difração dos estágios representados em (a) e (b) respectivamente. Ref. 9.

O outro polimorfo do VO<sub>2</sub>, o VO<sub>2</sub>(C) é preparado por desidratação de um hidrato de óxido de vanádio, VO<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O. Este hidrato cristaliza-se no grupo espacial tetragonal I4/mmm, com  $a = 3,7211 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,421 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  e  $R = 0,045$  determinados por difração de raios-X [12]. A estrutura consiste de camadas de pirâmides quadradas do VO<sub>5</sub>, cada qual dividindo seus quatro cantos basais com 4 pirâmides quadradas vizinhas de VO<sub>5</sub>, como mostrado na Figura 6. O número de trabalhos dedicados a este polimorfo é bastante reduzido [12,13,14,15].



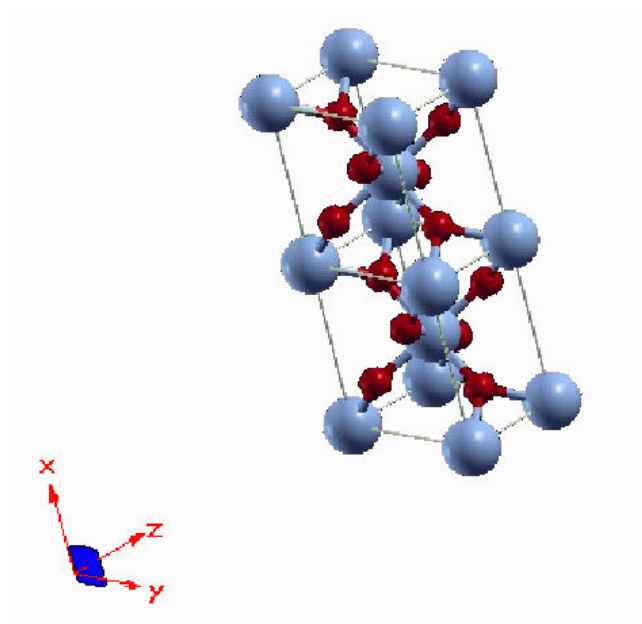


**Figura 6** - Representação da célula unitária do  $\text{VO}_2(\text{C})$ . Os círculos cinzas representam átomos de vanádio e os pretos, átomos de oxigênio. A figura foi feita utilizando-se o programa XCrySDen com parâmetros retirados da ref. 12

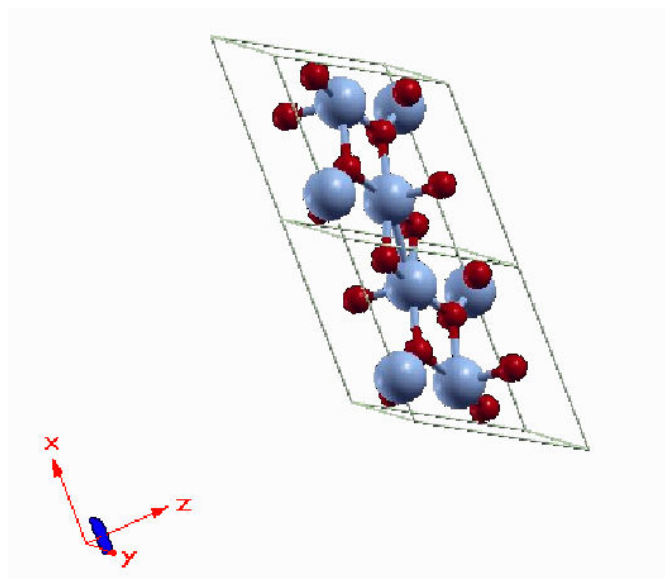
O polimorfo  $\text{VO}_2(\text{R})$  do  $\text{VO}_2$  é o que possui a estrutura de maior estabilidade, confirmada ao longo do intervalo compreendido entre 68 e 1540°C. Neste, os átomos de vanádio  $\text{V}^{4+}$  localizam-se no centro de um octaedro formado pelos átomos de oxigênio, dando origem a uma célula de simetria tetragonal que tem como parâmetros  $a_{\text{R}} = b_{\text{R}} = 4,55\text{Å}$ ,  $c_{\text{R}} = 2,88\text{Å}$ ,  $Z = 2$  e grupo de simetria espacial  $\text{P4}_2/\text{mmm}$ . No octaedro de oxigênios, a distância entre os átomos de V e os de O ligantes é de 0,1933 nm e entre os átomos de V e os outros 4 oxigênios de 0,1922 nm. A Figura 7 mostra a célula unitária deste composto.

Quando a temperatura é decrescida abaixo de 68°C, ao longo do eixo  $c$  ocorre a dimerização dos átomos de V, ou seja, a formação de pares V-V. Estes dímeros torcem-se e criam uma nova estrutura com uma simetria monoclinica, que é conhecida como o outro polimorfo do  $\text{VO}_2$ , o  $\text{VO}_2(\text{M1})$ . Os parâmetros da célula unitária desta nova estrutura em relação à estrutura rutila são  $a_{\text{M1}} = 2c_{\text{R}}$ ,  $b_{\text{M1}} = a_{\text{R}}$ ,  $c_{\text{M1}} = b_{\text{R}} - c_{\text{R}}$  e assumem os valores  $a_{\text{M1}} = 5,75\text{Å}$ ,  $b_{\text{M1}} = 5,42\text{Å}$ ,  $c_{\text{M1}} = 5,38\text{Å}$ ,  $\beta = 122,6^\circ$ ,  $Z = 4$  e grupo de simetria espacial  $\text{P2}_1/\text{c}$ , como representado pela célula unitária da Figura 8. O padrão do octaedro formado pelos átomos de oxigênio alinhados ao longo de duas direções perpendiculares encontrado no  $\text{VO}_2(\text{R})$  repete-se no  $\text{VO}_2(\text{M1})$ , mas o octaedro deixa de ser regular e apresenta uma menor distância V-O (0,176 nm). Na estrutura monoclinica,  $\text{VO}_2(\text{M1})$ , os átomos de vanádio deslocam-se do centro do octaedro e formam cadeias que não são mais paralelas ao eixo  $c$  como na estrutura rutila e,

entre os átomos de vanádio, surgem duas distâncias diferentes 0,2615 nm e 0,3162 nm ao invés de 0,2851 nm. Por isso, a célula unitária dobra de tamanho ao longo do eixo *c*.



**Figura 7** – Representação da célula unitária do VO<sub>2</sub>(R). Os círculos cinzas representam átomos de vanádio e os pretos, átomos de oxigênio. A figura foi feita utilizando-se o programa XCrySDen com parâmetros retirados da ref. 9



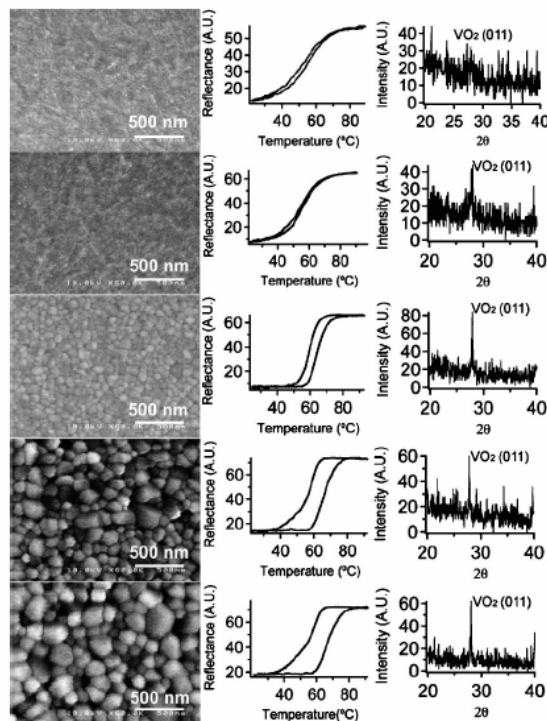
**Figura 8** – Representação da célula unitária do VO<sub>2</sub>(M). Os círculos cinzas representam átomos de vanádio e os pretos, átomos de oxigênio. A figura foi feita utilizando-se o programa XCrySDen com parâmetros retirados da ref. 9

Acompanhando esta transição cristalográfica ocorre uma drástica mudança na condutividade elétrica, por um fator de até  $10^5$  vezes em monocristais [40] e até  $10^3$  vezes em filmes finos policristalinos [16]. A transmitância óptica na região do infravermelho para os comprimentos de onda compreendidos entre 2 e 12  $\mu\text{m}$  [17] também muda consideravelmente e medidas de susceptibilidade magnética indicam a mudança de um ordenamento paramagnético, na fase de alta temperatura, para um ordenamento não magnético na fase de baixa temperatura [18]. Tanto as mudanças de condutividade elétrica como as ópticas, apresentam uma histerese quando a amostra é aquecida e resfriada em torno da temperatura de transição, sendo a largura desta histerese relacionada com a microestrutura da amostra [19].

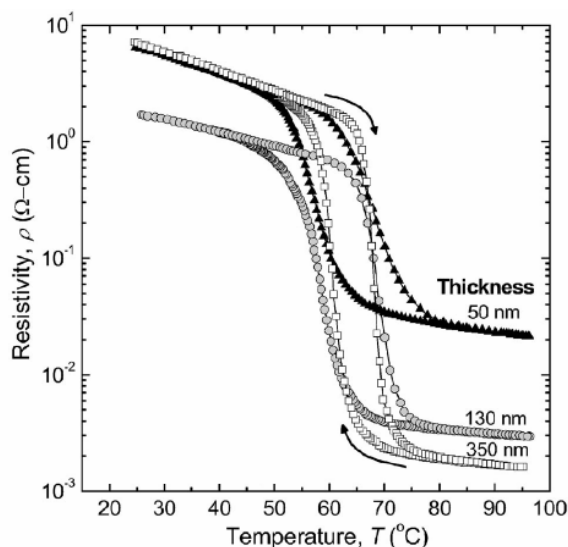
Diversos equipamentos utilizando as propriedades da transição do  $\text{VO}_2$  têm sido propostos. Entre estes, podemos citar como exemplos, janelas inteligentes para regulação térmica da temperatura de prédios [20, 24], espelhos com índice de reflexão variável e memórias óticas [17].

Para a produção de filmes finos de  $\text{VO}_2$  várias técnicas diferentes têm sido empregadas. Entre estas podemos citar “RF sputtering” reativo [16, 17, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29], métodos sol-gel [4, 30, 31, 32], ablação a laser (PLD) [19], evaporação térmica [33] e “sputtering” por feixe de íons [34]. Fato comum a todas as técnicas é a necessidade do substrato ser aquecido durante e/ou após a deposição para homogeneizar a estequiometria e aumentar o grau de cristalinidade do filme. Entretanto, os resultados divergem na microestrutura obtida (grau de cristalinidade, tamanho de grão, pureza estequiométrica) o que se reflete nas propriedades da transição (temperatura de transição, região do infravermelho, magnitude da mudança da resistividade, largura da histerese). Também é verificado que o substrato desempenha um papel bastante importante através de acoplamentos entre a rede do substrato e da rede do  $\text{VO}_2$  (crescimento epitaxial, texturas).

A Figura 9 mostra a influência do tempo de tratamento térmico sobre a microestrutura, as propriedades óticas da transição e o espectro de difração de raios-X em filmes finos de  $\text{VO}_2$  depositados por PLD sobre Si. Note o aumento da histerese e a mudança no intervalo em que ocorre a transição além do aumento do tamanho do grão. Já a Figura 10 mostra a relação entre a histerese das propriedades elétricas e a espessura de filmes finos de  $\text{VO}_2$  depositados por “sputtering reativo” sobre substratos de Si mantidos a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Observe também que há uma mudança considerável tanto na magnitude da transição quanto em quão abrupta é a forma em que ocorre esta transição em relação a espessura do filme. Deve ser notado também, a relação entre o tamanho do grão e o espectro de raios-X de cada amostra.



**Figura 9** – Da esquerda para a direita: Morfologia das nanopartículas obtida por microscopia eletrônica de varredura, curvas de refletância ótica na região da transição de fase relativas a medidas na região do infravermelho ( $\lambda = 980$  nm) e difração de raios-X. De cima para baixo: 5, 10, 20, 40, 80 minutos de tempo de tratamento térmico à 450°C e 250 mTorr de  $O_2$  realizados após a deposição dos filmes. Ref. 19



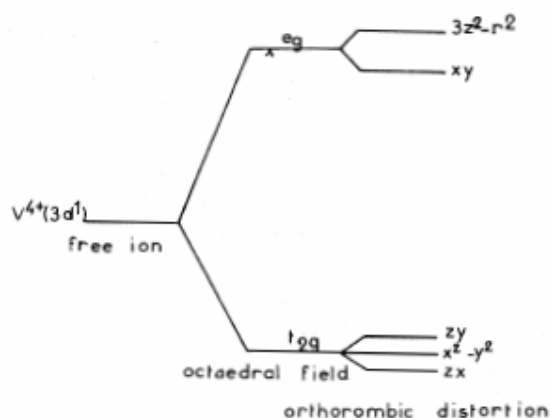
**Figura 10** – Resistividade *versus* temperatura para diferentes espessuras de filmes finos de  $VO_2$  depositados por “sputtering reativo” sobre substratos de Si. Ref. 21

A influência de íons dopantes sobre a temperatura em que ocorre a transição de fase em filmes finos de dióxido de vanádio também tem sido discutida. Estudos indicam que a

valência relativa do íon dopante em relação ao  $V^{4+}$  pode estar relacionada com o aumento ou a diminuição da temperatura de transição [30].

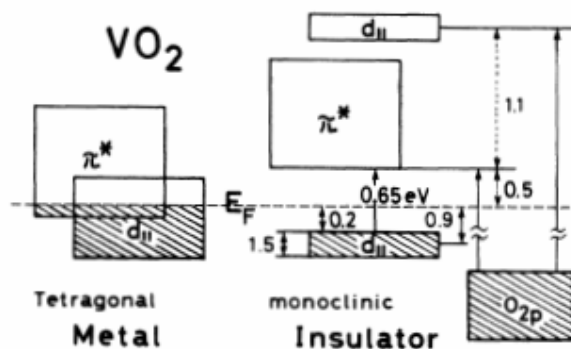
A primeira explicação teórica para a transição de fase do  $VO_2$  foi formulada tendo como base as teorias de campo cristalino e do orbital molecular [35]. Segundo esta, a transição semiconductor-metal pode ser explicada pelas mudanças na estrutura da banda 3-d causadas pela alteração da estrutura cristalina.

Na fase de mais alta temperatura,  $VO_2(R)$ , os níveis de energia d penta degenerados do  $V^{4+} 3d^1$  sofrem “split” pela ação do campo cristalino. O campo octaedral dos 6 oxigênios fornece uma divisão em um estado duplamente degenerado de mais alta energia de simetria  $e_g$  e um estado triplamente degenerado de mais baixa energia de simetria  $t_{2g}$  conforme pode ser visto na Figura 11.



**Figura 11** – Diagrama mostrando o “splitting” dos átomos de V devido ao campo cristalino. Fig. 11 ref. 40

A degenerescência destes níveis é posteriormente removida pela componente ortorrômbica do campo cristalino. Os orbitais  $e_g$  são fortemente hibridizados com os orbitais  $2p\sigma$  do oxigênio e tem uma grande largura de banda localizando-se bem acima do nível de Fermi. Enquanto nos níveis  $t_{2g}$ , o orbital  $3d_{x^2-y^2}$  cria a banda  $d_{||}$ , os outros 2 orbitais,  $3d_{zx}$  e  $3d_{zy}$ , misturam-se com os orbitais  $2p\pi$  do oxigênio formando a banda  $\pi^*$ . Assim, as bandas  $\pi^*$  e  $d_{||}$  estão situadas nas menores energias em torno do nível de Fermi. Como os orbitais  $\pi^*$  são mais hibridizados com os orbitais  $2p\pi$  do oxigênio do que os orbitais  $d_{||}$ , as bandas  $\pi^*$  tem mais alta energia e uma maior largura de banda. De outro lado, os orbitais  $d_{||}$  são preferencialmente não ligantes. Assim, as bandas  $d_{||}$  e  $\pi^*$  sofrem um “overlap” no nível de Fermi como mostrado na Figura 12.



**Figura 12** – Diagrama esquemático de energia das bandas 3d em torno do nível de Fermi do VO<sub>2</sub> conforme medido na ref. 37

Para entendermos melhor o que está acontecendo na fase semicondutora, VO<sub>2</sub> (M<sub>1</sub>), é conveniente dividirmos a fase rutila em duas subredes interpenetrantes de átomos de V, consistindo de cadeias de V paralelas ao eixo *c*. Estas duas redes interagem via oxigênios. Se os átomos de vanádio se emparelham (formam pares) em uma subrede com distâncias alternadas curtas e longas dos pares V-V ao longo do eixo *c*, a força eletrostática fará com que os átomos de vanádio da segunda subrede movam-se perpendicularmente ao eixo *c*, em direção aos oxigênios cujos V vizinhos da primeira subrede encontram-se mais afastados (Figura 14). Através da redução desta distância entre o V e o O, a banda  $\pi^*$  é elevada acima da energia de Fermi e é provocado o “split” da banda  $d_{\parallel}$  em uma banda preenchida e outra vazia conforme pode ser visto na Figura 12.

A fase metálica do VO<sub>2</sub> é bem descrita por este modelo baseado na teoria de bandas. Cálculos dos níveis eletrônicos para esta estrutura de baixa temperatura do VO<sub>2</sub> [36] encontraram o “split” da banda  $d_{\parallel}$  como sendo de 0,5 eV. Entretanto, medidas de espectroscopia de emissão no infravermelho (UPS) revelaram um “split” da banda  $d_{\parallel}$  de aproximadamente 2,5 eV [37] e medidas de absorção de raios-X (XAS) da linha 1s do oxigênio revelaram um “split” de aproximadamente 2 eV [38]. Portanto, embora descrevendo bem os aspectos qualitativos da transição semicondutor-metal no VO<sub>2</sub>, este modelo não consegue explicar quantitativamente bem o “split” da banda  $d_{\parallel}$  e cria apenas um pequeno “gap” entre as bandas  $\pi^*$  e a banda  $d_{\parallel}$  preenchida.

Isto posto, foi sugerida a necessidade de se levar em conta os efeitos da energia de correlação elétron-elétron. Medidas experimentais da energia de correlação dos elétrons nas bandas  $d_{\parallel}$ , encontraram um valor de 2,1 eV [37]. Esta energia é muito maior que a largura da banda (~1,5 eV) indicando que o VO<sub>2</sub> é um típico isolante de Mott, sendo o “gap” aberto por efeitos de correlação elétron-elétron, na sua fase de baixa temperatura.

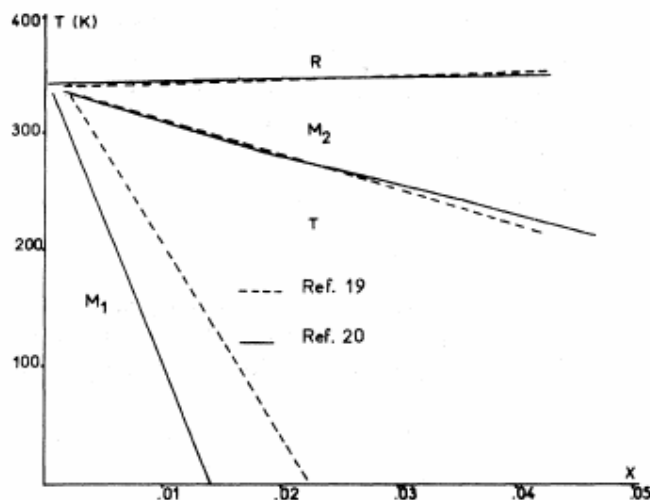
Um modelo incorporando tanto a energia de correlação elétron-elétron como as interações elétron-rede como a origem do “splitting” das bandas [39], indica que a origem desta transição é causada pelos efeitos da correlação elétron-elétron, como num isolante de Mott-Hubbard, e a distorção cristalina é o resultado.

Também é chamada a atenção para o importante papel dos elétrons da banda  $\pi^*$  na transição [40]. Foi proposto que os elétrons da banda  $\pi^*$  na fase metálica blindam a energia de correlação elétron-elétron. Na fase isolante, entretanto, a hibridização entre a banda  $\pi^*$  e os orbitais  $2p\pi$  do oxigênio aumenta devido a distorção cristalina de modo que a banda  $\pi^*$  eleve-se em energia e torna-se vazia. Portanto, a energia de correlação entre os elétrons da banda  $d_{||}$  é realçada, levando a um “splitting”, e criando um “gap” de Hubbard entre a metade de mais baixa energia da banda  $d_{||}$  e a banda  $\pi^*$ , que não é “split”. Assim, este material é classificado como um isolante de Mott-Hubbard.

Cálculos da estrutura eletrônica do  $\text{VO}_2$  baseado no método LDA (Local Density Approximation) para as fases M1 e R com o potencial de correlação de Ceperley-Alder, célula de forma variável e métodos de ondas planas [41], encontraram parâmetros estruturais em bom acordo com os medidos experimentalmente. Na fase semicondutora, devido a formação de pares V-V causados pela distorção cristalina, é criado um “pseudogap”. Assim, este isolante foi classificado como um isolante de Peierls. Entretanto, os cálculos para o “gap” levaram a um valor (-0,04 eV) muito diferente do experimental (0,6 eV [37]), mas esta discrepância é atribuída a limitações do LDA para a estimativa de “gaps”.

Contrariamente a esta classificação [42], é argumentado que estes cálculos foram feitos para apenas uma das fases isolantes do  $\text{VO}_2$ , a fase M1, e que a formação de pares V-V pelos  $\text{V}^{4+}$  não permite fazer uma distinção clara se a transição era do tipo Mott-Hubbard ou Peierls. A favor da classificação como Mott-Hubbard, há o fato de que este tipo de ambigüidade não é aplicável as outras fases isolantes do  $\text{VO}_2$ .

Uma fase M2, bem como uma fase intermediária T que surge quando M2 é resfriada até M1, foi observada no sistema  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  com x pequeno ( $x \gg 3 \times 10^{-3}$ ) [43] e também no sistema  $\text{VO}_2$  puro quando uma pequena pressão uniaxial era aplicada ao longo da direção (110)<sub>r</sub> [44]. Na Figura 13 é apresentado um diagrama de fases para amostras em forma de pó com duas diferentes origens [40] que, embora apresentando diferenças substanciais, para  $x > 0,002$  mostram as duas novas fases M2 e T. A exata posição das fronteiras no diagrama de fases é incerta devido a sua grande sensibilidade a concentração de Cr e a estequiometria do oxigênio.



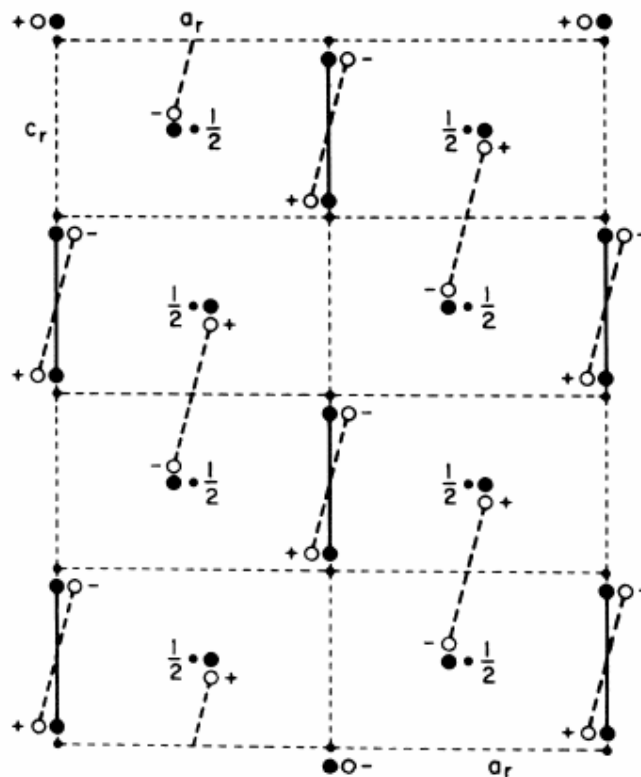
**Figura 13** – Diagrama de fases indicando o surgimento das novas fases do VO<sub>2</sub>, M<sub>2</sub> e T na transformação da fase R para M<sub>1</sub>. Deve ser notado que as amostras indicam diferenças nas fronteiras de cada fase. Ref.43

Algumas diferenças são notadas entre as fases M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> do VO<sub>2</sub>. Enquanto na fase monoclinica M<sub>1</sub> do VO<sub>2</sub> ambas as subredes são pareadas e inclinadas em relação ao eixo *c*, na fase monoclinica M<sub>2</sub> existem dois tipos de subredes completamente diferenciadas. Uma destas subredes apresenta o pareamento mas não é inclinada em relação ao eixo *c*, enquanto que a segunda apresenta uma rede no formato zig-zag em direção aos O mas não há o pareamento. A Figura 14 apresenta um diagrama comparativo entre estas duas fases.

Quando a temperatura é decrescida, na transição M<sub>2</sub>→M<sub>1</sub>, é observada uma fase intermediária de estrutura tricíclica T. Os pares de M<sub>2</sub> tornam-se continuamente inclinados em direção a configuração M<sub>1</sub> enquanto as cadeias em zig-zag gradualmente dimerizam-se. Em M<sub>1</sub>, os dois tipos de cadeias se tornam completamente equivalentes.

Experimentos com NMR e EPR [43] mostram que a cadeia em zig-zag da fase M<sub>2</sub> se comporta magneticamente como cadeias de Heisenberg S=1/2. Assim, estas cadeias em M<sub>2</sub> são consideradas como isolantes de Mott-Hubbard.





**Figura 14** – Comparação entre o pareamento dos átomos de V em três fases (R,  $M_1$  e  $M_2$ ). Na fase  $M_1$  (círculos abertos) todos os átomos de vanádio pareiam-se e torcem-se em relação às posições da estrutura R. Em  $M_2$  (círculos fechados) metade dos átomos de V se pareiam mas não giram e a outra metade forma cadeias em zig-zag despareadas. (As distorções estão exageradas por um fator 2 para clareza). Fig. 9, Ref. 43

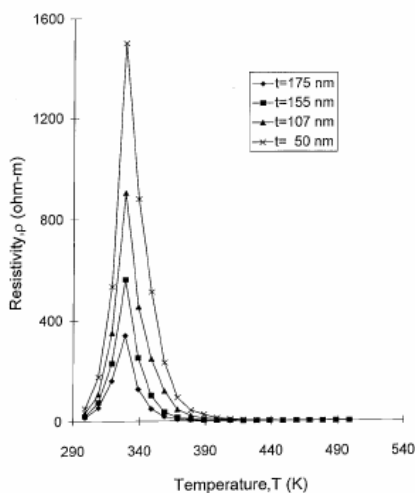
Portanto, chamando a atenção para o fato da fase  $M_1$  do  $\text{VO}_2$  poder ser vista como uma superposição de duas redes distorcidas do tipo  $M_2$ , foi concluído que todas as fases isolantes do  $\text{VO}_2$  ( $M_1, M_2$  e T) são do mesmo tipo e devem ser classificadas como isolantes de Mott-Hubbard e não como isolantes de bandas (Peierls).

A natureza desta transição semiconductor-metal ainda continua sendo objeto de estudo e intenso debate. Um estudo de fotoemissão em filmes finos de  $\text{VO}_2/\text{TiO}(001)$  [45] evidencia uma forte interação elétron-elétron e elétron-fônon. Outros trabalhos, através de cálculos com o método C-DMFT (Cluster Dynamical Mean-Field Theory) [46] e GW [47], chamam a atenção para a importância dos efeitos de correlação elétron-elétron. Já um cálculo da estrutura eletrônica baseado no método TB-LMTO-ASA [48] discutindo a estrutura em termos do modelo usual de orbital molecular, mostra que 77% do “splitting” da banda  $d_{||}$  é baseada na interação elétron-rede e os outros 23% seriam causados por efeitos de correlação elétron-elétron.

## 2.4 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

O pentóxido de vanádio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é o mais estável dos óxidos de vanádio e tem sido estudado principalmente devido a seu desempenho eletroquímico [49]. Este é um material largamente usado como cátodo em baterias de lítio de grande capacidade devido a sua alta performance na inserção de lítio. Há estudos sobre a sua aplicação potencial na forma de filmes finos em equipamentos de baixo consumo energético e sensores de gases [50] e como um material para o desenvolvimento de atuadores. Foi mostrado [51] que folhas feitas de nanofibras enroladas de pentóxido de vanádio comportam-se como músculos artificiais (atuadores) que se contraem reversivelmente quando é aplicado um sinal elétrico.

Medidas de resistividade *versus* temperatura de filmes finos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com diferentes espessuras (Figura 15) mostram que a aproximadamente 329 K ocorre a transição de um comportamento semimetálico para um comportamento semicondutor. Ocorre também uma diminuição na resistividade quando a espessura do filme é aumentada, de acordo com o modelo de Fuchs-Sondheimer. Medidas de transmitância e reflexão ótica mostram que o material é bastante transparente tanto na região do espectro visível quanto do infravermelho [52].



**Figura 15** – Curva de resistividade  $\rho$  *versus* temperatura para amostras com diferentes espessuras de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ref.

### 3 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

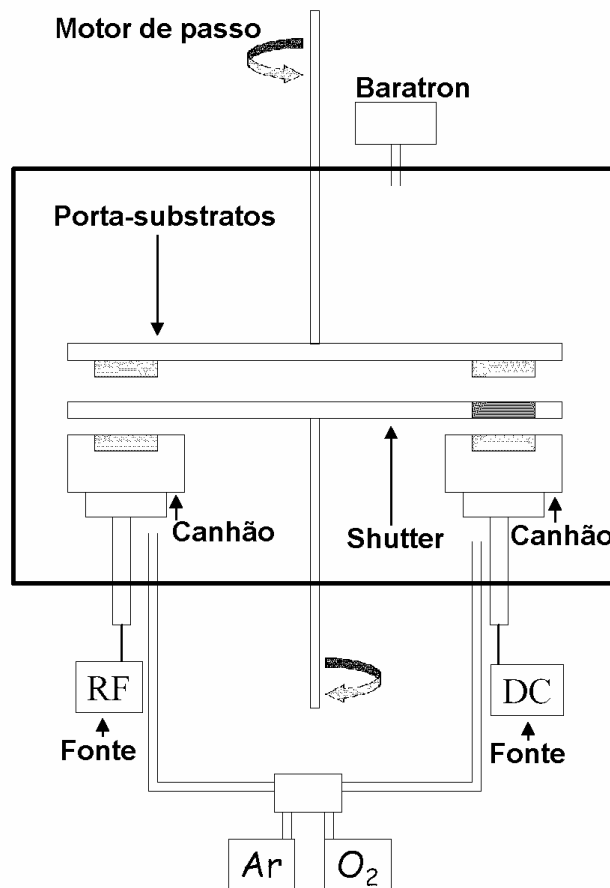
#### 3.1 Preparação das amostras – deposição por “sputtering”

“Sputtering” é uma das técnicas mais usadas para a fabricação de filmes finos. Esta foi concebida a aproximadamente 150 anos por Sir William Robert Grove, que a chamou de “desintegração catódica” e já estava em uso como uma ferramenta para a deposição na pesquisa de filmes finos magnéticos em 1925. Entre os motivos que a tornam tão popular podemos destacar a sua versatilidade, a boa aderência do filme ao substrato e a excelente reprodutibilidade. Estas características permitem a deposição de filmes de diferentes tipos de metais, suas ligas e até mesmo materiais dielétricos em diversos tipos de substratos que podem estar aquecidos em um extenso intervalo de temperaturas. Além disso, a atmosfera para a deposição pode conter diferentes gases, como oxigênio ou nitrogênio, criando reações químicas durante o processo de deposição (formação) do filme fino.

O sistema de “sputtering” do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) está montado em uma plataforma Balzers BAK 600. Para obter-se o vácuo de base ( $\sim 10^{-8}$  mbar) são utilizadas uma bomba de vácuo rotativa e outra difusora, como pode ser visto um diagrama esquemático deste equipamento (Figura 16).

Para a deposição dos filmes, inicialmente, a câmara é evacuada e é admitido um gás inerte, Ar. O “sputtering” propriamente dito começa quando é aplicada uma grande diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo que ioniza os íons de argônio e os acelera em direção ao cátodo fornecendo energia suficiente para, colidindo balisticamente, desbastá-lo. (“sputtering” = desbaste iônico). O material ejetado pelo desbaste é jogado em todas as direções e uma parte atinge o substrato onde acaba por depositar-se, ou seja, formar o filme. A espessura do filme é controlada através do conhecimento da taxa de deposição de cada material e do tempo de exposição do substrato ao plasma. No LMMM, a taxa de deposição para cada material é calibrada através da análise do espectro de difração de raios-X a baixo ângulo do filme e o tempo de deposição pelo tempo em que um “shutter” permanece aberto.

O cátodo forma o que é chamado de canhão. Ele tem o formato de um cilindro e sobre uma de suas extremidades é colocado o material que será depositado, também chamado de alvo. O cátodo é envolto por uma casca cilíndrica, chamada “shield”, que impede a abertura do plasma em regiões onde o desbaste não é desejado.



**Figura 16** – Representação esquemática do equipamento de “sputtering” do LMMM. As bombas de vácuo (não mostradas aqui) localizam-se no fundo, entrando na página.

A pressão de argônio possui grande influência na eficiência do processo de “sputtering”. Pressões muito pequenas podem não criar uma situação em que o plasma seja auto-sustentável e quando a pressão é aumentada demasiadamente, o livre caminho médio dos íons se torna muito pequeno, diminuindo a taxa de deposição, e aumentando a taxa de inserção de íons de argônio no filme.

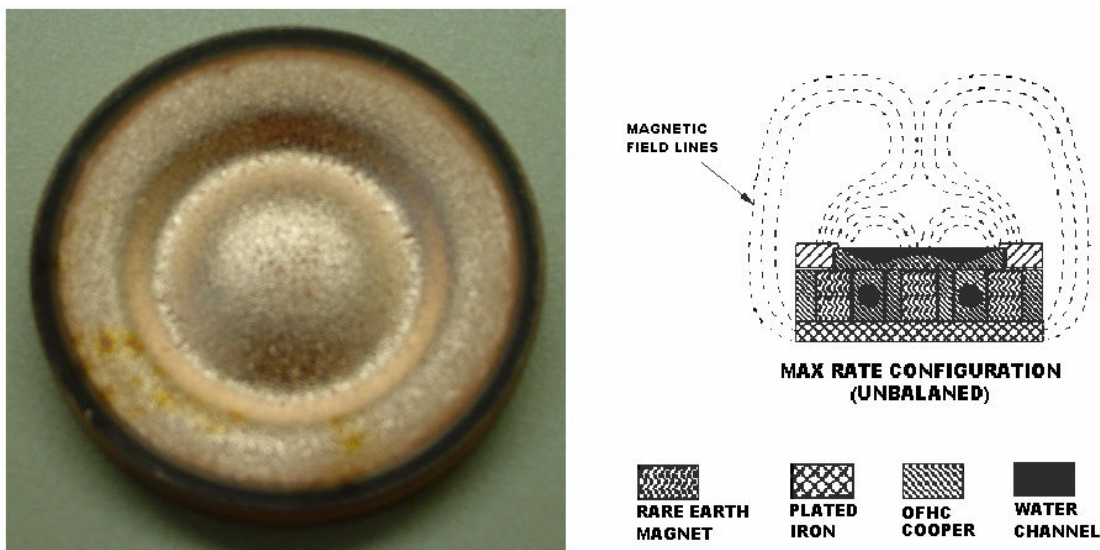
A energia dos íons incidentes no alvo é determinada pela diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo. Assim, a taxa de “sputtering” é regida também por este parâmetro. Para diferenças de potenciais maiores, a relação entre estas grandezas não é linear e a taxa de “sputtering” tende para um valor de saturação.

Para a deposição de materiais metálicos e suas ligas, geralmente é utilizada uma diferença de potencial fornecida por uma fonte DC. Entretanto, se o alvo for composto por um material dielétrico, os íons que chegam ao alvo para o desbaste concentram-se na sua superfície criando um potencial de blindagem que impede a aceleração de outros íons e a

emissão de elétrons secundários, necessários para a auto-sustentação do plasma. Para contornar esta situação, é utilizada uma fonte RF, criando o processo de “RF sputtering”. Podemos destacar como vantagem do sistema RF, a menor pressão de Ar necessária para a auto-sustentação do plasma, pois os elétrons oscilam devido a radiofrequência aumentando as ionizações. Como desvantagem deste sistema está o alto custo da fonte, e a necessidade de um casador de impedâncias para melhorar a transmissão da potência RF.

Outra forma de aumentarmos a eficiência do processo é através da inserção de ímãs no cátodo. Estes ímãs criam um campo magnético na região do alvo fazendo com que os íons e os elétrons secundários com velocidade paralela a superfície do alvo, que seriam perdidos no processo, sejam confinados, espirem e colidam com o alvo, no caso do  $\text{Ar}^+$ , ou ionizem outros átomos, no caso dos elétrons. A configuração destes ímãs pode variar dependendo do tipo de material que compõe o alvo (se este for magnético ou não). Nas regiões onde o campo magnético é paralelo a superfície do alvo ocorre um maior desgaste como pode ser visto na Figura 17. No LMMM, os canhões contam com estes ímãs e portanto são chamados de canhões de “magnetron sputtering”.

Filmes de óxidos podem ser depositados através do “sputtering” seja de alvos do óxido, seja do alvo metálico em atmosfera reagente de  $\text{O}_2$ . Este último é chamado de “sputtering reativo”. Neste, a atmosfera na qual é aberta a descarga é composta de uma parcela de argônio e uma parcela de oxigênio (em alguns casos, raros, apenas  $\text{O}_2$ ) permitindo, através do controle da razão entre as pressões parciais de  $\text{O}_2$  e Ar, a síntese de uma determinada estequiometria no filme formado. Entretanto, este controle não é simples pois não existe uma relação linear entre estas grandezas e, além disso, a pressão parcial de  $\text{O}_2$  é uma função temporal, dependendo de seu consumo nas reações químicas durante a deposição. Este consumo, ocorre em três locais distintos: no filme formado, no percurso do material desbastado e também na superfície do alvo. Esta última reduz substancialmente a taxa de “sputtering” e torna necessário o uso de um potencial RF para a auto-sustentação do plasma.



**Figura 17** – Foto de um alvo de Cu e configuração do campo magnético do canhão utilizado para sua deposição (figura retirada do manual dos canhões AJA). Deve ser notado que nas regiões onde o campo magnético do canhão é paralelo a superfície do alvo ocorre o maior desgaste.

Existem modelos teóricos do processo de “sputtering reativo” onde são apresentadas relações entre as grandezas envolvidas (pressões parciais de  $O_2$  e Ar, taxa de bombeamento das bombas de vácuo, potência e taxa de deposição etc) e a estequiometria do filme formado [53,54,55,56]. Entretanto, no LMMM não foi possível aplicar estes modelos devido aos gradientes de pressão formados dentro da câmara o que torna impossível a detecção de dados confiáveis para os parâmetros envolvidos.

Para que seja perceptível a transição da fase semicondutora para metálica em filmes finos de dióxido de vanádio, os filmes devem apresentar uma estequiometria bem definida e o filme como um todo deve ter uma estrutura cristalina. A técnica de “sputtering” reativo tem, como uma de suas principais vantagens, a possibilidade de um controle bastante sensível da estequiometria. Entretanto, uma estrutura cristalina não é formada a menos que os filmes sejam submetidos a tratamentos térmicos. Estes são feitos durante a deposição através do aquecimento controlado do substrato, em temperaturas que variam de 400 a 500°C, ou após a deposição, em câmaras com uma atmosfera que pode conter ar, Ar ou  $O_2$  e num intervalo de temperaturas que pode variar de 370 a 550°C.

Como estratégia para a deposição dos filmes de óxido de vanádio, resolvemos adotar o “sputtering” reativo de um alvo metálico de vanádio (com 99,5% de pureza) em uma atmosfera composta por uma mistura de Ar e  $O_2$ . Através do controle da razão entre as pressões parciais de Ar e  $O_2$  deveríamos poder, pelo menos em princípio, ajustar a

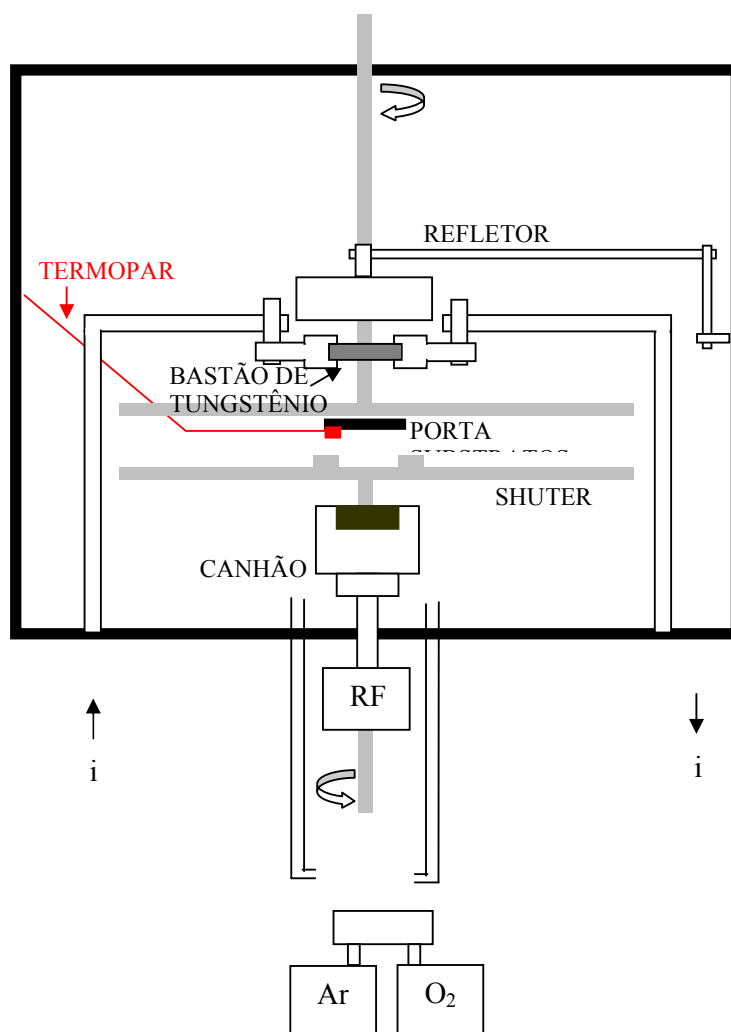
estequiometria do filme formado. Para garantir que o filme apresentaria uma estrutura cristalina durante a deposição o substrato foi mantido aquecido a uma temperatura de 440°C.

Na escolha do substrato, teve-se de levar em conta, de um lado, o efeito que este poderia ter sobre a morfologia do filme (indução de texturas, possibilidades ou não de misturas na interface, etc.), e de outro, o seu papel durante a caracterização do filme. Tendo em vista o objetivo inicial de caracterizar os filmes finos de óxidos de vanádio por difração de raios-X (estrutura), medidas de resistividade e incluir pelo menos uma análise qualitativa sobre as propriedades ópticas, foram usados como substratos tanto lamínulas de vidro quanto bolachas de Si monocristalino (111). Apesar de possuir uma superfície mais rugosa que o Si, o vidro apresenta algumas vantagens, como facilitar a análise do filme quanto a cor e permitir medidas de resistividade sem qualquer risco de "shuntting" da corrente. Mas o vidro impõe restrições ao aumento de temperatura durante a deposição. Em contrapartida, "wafers" de Si são particularmente ajustadas para deposição de filmes, apresentando rugosidade em escala atômica na superfície, suportando temperaturas relativamente altas e não contribuindo com ruído nas análises de RX. Nos substratos de vidro, a deposição foi realizada diretamente sobre o substrato, sem a deposição prévia de camadas "buffer". Os substratos de Si, antes da deposição da camada de  $VO_x$ , receberam uma camada de  $Al_2O_3$  amorfo (alumina). Esta camada foi colocada para bloquear a interdifusão na interface, evitar formação de outros materiais (como silicetos) e também para evitar "shuntting" durante as medidas de resistência elétrica.

O aquecimento do substrato não foi conseguido de maneira trivial. Geralmente, este tipo de aquecimento é feito através de resistores cobertos com uma camada cerâmica ou lâmpadas de alta potência. No caso dos resistores, a cerâmica (se não for de boa qualidade) apresenta grande porosidade e acaba por degasificar-se no processo de evacuação da câmara, não permitindo que seja obtida uma atmosfera apropriada para a deposição dos filmes. As lâmpadas apresentam como inconveniente a tensão necessária para o seu acionamento. Mesmo uma tensão de 220 V faz com que ocorra um "shutting" entre os fios que transportam a corrente cada vez que o plasma que faz a deposição é acionado, uma vez que os fios tem de estar desencapados para evitar a degasificação.

Com algumas modificações foi usado, para o aquecimento do substrato, o sistema original de evaporação resistiva da Balzers. Neste, um bastão de tungstênio é percorrido por uma corrente elétrica e, como consequência do efeito Joule, é aquecido. Assim, posicionou-se o bastão acima do porta-substratos e por irradiação, aqueceu-se o substrato. Um aumento da eficiência da irradiação foi obtido colocando-se um refletor acima do bastão. A regulação da

temperatura do substrato foi feita através do controle da corrente que percorria o tungstênio. A Figura 18 mostra um desenho esquemático deste equipamento.



**Figura 18** – Equipamento utilizado para o aquecimento do substrato e deposição dos filmes

O procedimento adotado para a deposição dos filmes foi o seguinte: após o sistema ter atingido a pressão de vácuo base foi ligado o aquecimento. O tempo para a amostra ser aquecida até a temperatura desejada, em torno de 440°C, foi mantido em aproximadamente 1 h. Este aquecimento foi feito de maneira lenta para que o sistema pudesse recuperar a pressão de vácuo base uma vez que quando aquecido, o cadinho e as paredes da câmara degasificavam-se, diminuindo consideravelmente a qualidade do vácuo. Aquecido o substrato, foi estrangulado o bombeamento entre a bomba difusora e a câmara, necessário para a



admissão do Ar, e foi regulada a relação entre pressão e fluxo de modo que um fluxo de 17,9 SCCM criasse uma pressão de 4,8 mTorr. A pressão da câmara foi posteriormente regulada para 7,5 mTorr e foi acionada a fonte RF regulada para aplicar uma potência de 30 W, dando início ao processo de “sputtering”. Após ligado o plasma, foi mantido o desbaste por aproximadamente 6 minutos em atmosfera somente de Ar para que fosse retirada a camada externa de óxido do alvo formada pela sua exposição a atmosfera (pré-“sputtering”). Decorrido estes 6 minutos foi regulada a razão entre as pressões de O<sub>2</sub> e Ar para cada amostra e iniciada a deposição dos filmes.

O tempo de deposição para as diferentes amostras foi mantido constante para todas as amostras. Tal opção visou manter, tanto quanto possível, constante a espessura das amostras, visto que a calibração da espessura, para cada pressão parcial de O<sub>2</sub> e cada temperatura, era inviável ( a calibração exige a deposição de filme na faixa de 10 a 30 nm sobre substrato que não seja vidro que não eram disponíveis. O vidro, por seu turno, empena).

### **3.2 Análise da composição estrutural das amostras – difração de raios-X**

Como os raios-X são radiação eletromagnética, eles são compostos pela variação de um campo magnético e um campo elétrico no tempo em direções perpendiculares entre si e também perpendiculares à direção de propagação da onda. Um elétron, localizado no caminho desta onda, é excitado pelas mudanças periódicas do campo elétrico e ele mesmo se torna uma fonte de ondas eletromagnéticas com a mesma frequência e comprimento de onda da onda incidente. Por este processo o elétron espalha o feixe original (também chamado de espalhamento coerente).

O fenômeno da difração de raios-X por um cristal é o resultado do processo de espalhamento em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos. Um feixe difratado é produzido pelo espalhamento dos elétrons apenas quando certas condições geométricas são satisfeitas. Estas condições podem ser expressas de duas formas, ou através da lei de Bragg ( $2d\sin\theta = m\lambda$ ) ou através das equações de Laue.

A parte mais importante na análise de um padrão de difração é relacionar as posições dos átomos com a intensidade difratada. Esta relação é feita através da equação do fator de estrutura.

A intensidade do espalhamento de um átomo é dependente do número de elétrons no átomo, mas devido aos elétrons estarem distribuídos em todo o volume do átomo ao invés de concentrados em um único ponto, nem todos os elétrons espalham raios-X em fase. Quando somadas as contribuições de todos os elétrons, esta diferença de fase leva a uma interferência parcial e a um decrescimento líquido na amplitude espalhada por um átomo, de modo que a eficiência do espalhamento é uma função do ângulo de Bragg e cai com  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ . O resultado da soma dos espalhamentos de todos os elétrons que compõem o átomo é expresso por um valor conhecido como fator atômico de espalhamento  $f_0$  que pode ser definido, formalmente, como a razão entre a amplitude espalhada por um átomo em repouso e aquela espalhada por um único elétron. Quando  $\theta=0$ ,  $f_0$  é igual ao número atômico do átomo, mas este decresce rapidamente quando o ângulo  $\theta$  é aumentado.

Apenas um número muito pequeno de substâncias cristalinas consiste de um único tipo de átomo formando a célula unitária da estrutura. Todas as outras substâncias contêm mais de um tipo de átomo e/ou tem grupos de átomos, como moléculas ou íons complexos, repetidos ao longo dos pontos da rede. Este grupo de átomos cria uma estrutura repetida que, através de translações da rede, constroem a estrutura cristalina.

A amplitude de espalhamento de uma célula unitária do cristal é determinada pela soma dos espalhamentos  $f_0$  de todos os átomos na célula unitária. O resultado é o fator de estrutura  $F_{hkl}$  que pode ser definido como a razão entre a amplitude espalhada pelos átomos na célula unitária e a amplitude espalhada por um único elétron.

Com uma análise do espalhamento de planos de Bragg, distantes entre si por  $d_{hkl}$  e formados por dois átomos diferentes A e B, sendo o átomo A na origem e o átomo B na posição  $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ , onde  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$  são os vetores unitários da célula; encontramos a diferença de fase entre a onda espalhada pelo átomo B e pelo átomo A em uma reflexão  $h, k, l$  como sendo

$$\Phi = 2\pi (hu + kv + lw)$$

A amplitude da onda espalhada pode ser descrita como uma função exponencial complexa  $Ae^{i\Phi}$ , onde a amplitude  $A$  é simplesmente  $f$ , o valor do espalhamento para o átomo em consideração. Como o fator de estrutura é definido como a soma dos espalhamentos para todos os átomos da célula, para este caso, temos:

$$F_{hkl} = f_A e^{2\pi i (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_B e^{2\pi i (h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w)}$$

e num caso genérico

$$F_{hkl} = \sum_{n=0}^{n=N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

Quando é feita uma medida de difração de raios-X, para um determinado ângulo  $\theta$ , é medida a intensidade  $I_{hkl}$  ( $\propto |F_{hkl}|$ ). Como pode ser visto na equação para  $F$ , esta intensidade é dependente do espaçamento entre os planos, do tipo de átomo e do arranjo destes quando formam a célula básica do cristal. Entretanto, esta medida leva em conta apenas o módulo de  $F_{hkl}$  sendo a informação sobre a fase perdida, o que torna impossível determinação exata da posição de cada elemento na rede cristalina. Portanto, para uma caracterização completa do espectro de raios-X, é necessário sua comparação com uma simulação teórica, frequentemente não trivial.

No LMMM, o método utilizado para medidas de difração de raios-X de materiais cristalinos é o chamado método do pó (“powder method”). Uma amostra policristalina é formada por um conjunto de nanocristais que possuem uma orientação randômica\* ao longo da mesma. O equipamento que utiliza tal método é chamado de difratômetro, e foi utilizado nessas medidas um difratômetro SHIMADZU modelo XD 7A. Este é formado basicamente por um tubo de raios-X, um goniômetro para medida do ângulo dos raios-X difratados e um detector para medida da intensidade de raios-X.

Os raios-X são criados pela desaceleração de elétrons gerados termiõnicamente e acelerados por uma grande diferença de potencial ao se chocarem com um alvo sólido (no caso presente Cu). Neste momento, uma pequena parte da sua energia cinética é convertida em radiação eletromagnética (RX) e o restante em aquecimento do alvo (~99,8%). Caso um dos elétrons que colida com o alvo tenha energia cinética suficiente, este pode arrancar um elétron de uma camada atômica interna, levando o átomo a um estado excitado. Um dos elétrons de uma camada superior, imediatamente cairá nesta vacância, fazendo com que o átomo volte ao seu estado normal. Neste processo é liberado um fóton com energia correspondente a diferença de energia entre estas duas camadas. Este fóton é chamado de raio-X característico. Para o Cu o raio-X característico de um transição da camada L para a camada K, conhecido como  $K\alpha$ , tem comprimento de onda de 1,5416Å. Este é o comprimento de onda usado nas medidas de difração de raios-X.

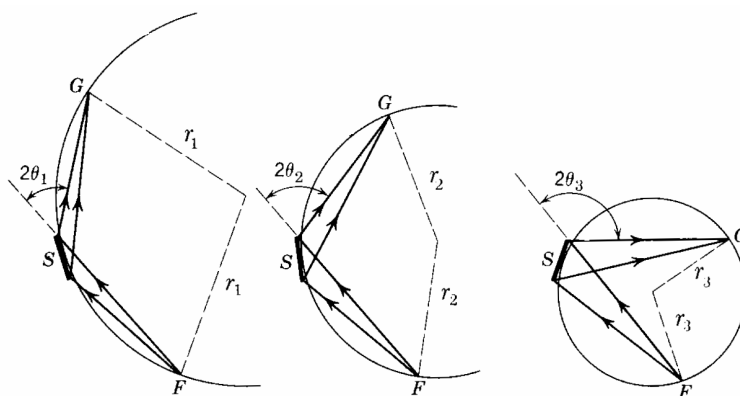
A geometria envolvida no processo de difração é conhecida como geometria de Bragg-Brentano. Nesta geometria, as reflexões dos planos de espaçamento  $d_1$ ,  $d_2$  e  $d_3$ , componentes da amostra S, são focalizadas no ponto G, onde esta localizado o contador. O contador G gira

---

\* Quando esta orientação não é randômica dizemos que a amostra policristalina possui uma textura

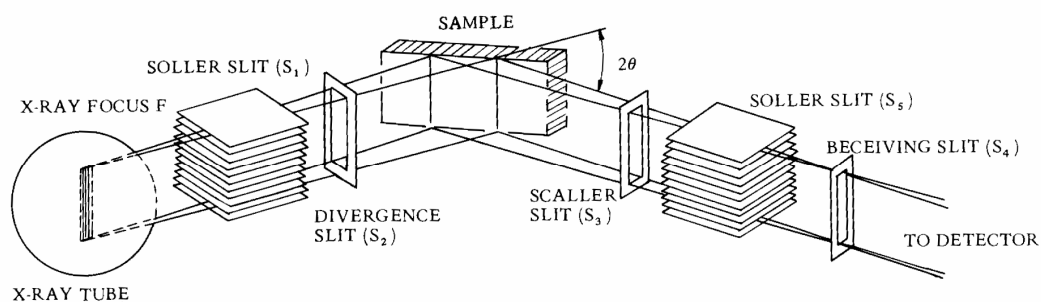
em torno de S, mantendo constante a distância entre a amostra e o receptor. Como a superfície da amostra é feita com um formato plano, ela deve ser rotada com metade da velocidade angular da desenvolvida pelo receptor de modo que a superfície da amostra permaneça tangente ao círculo focal, em todos os instantes de tempo. Quando G gira em torno de S, em direção a maiores ângulos, o raio do círculo focal diminui como pode ser visto na Figura 19.

A focalização em G não é perfeita por varias razões, em particular, erros de focalização surgem do fato da amostra utilizada ser plana ao invés de curva, devido a transparência da amostra (pequeno coeficiente de absorção), a das propriedades tridimensionais do sistema (dimensões finitas da amostra, fonte, “slits”, etc.) .



**Figura 19** – Mudança no raio focal devido ao movimento do detector G com o dobro da velocidade angular da amostra S. Ref. 57

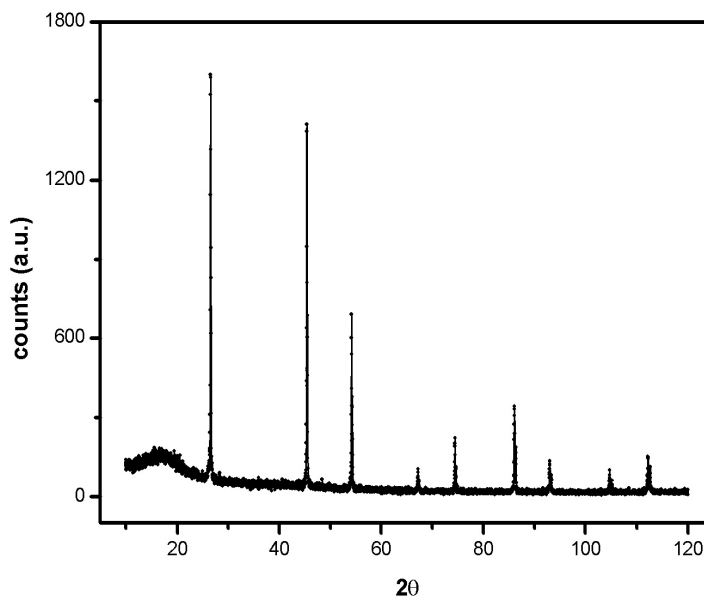
A geometria de um difratômetro pode ser visto na Figura 20. A divergência vertical do feixe de raios-X proveniente de um ponto focal F no tubo é limitada pelo “slit sollar” S1 de modo que o feixe de raios-X intercepte apenas a superfície da amostra. Para aumentar a resolução vertical, antes do feixe entrar no detector, ele é limitado pelo “slit sollar” S5. Analogamente, mas para aumentar a resolução horizontal e garantir que apenas os raios-X difratados pela amostra cheguem ao receptor, eles passam através do “slit” de espalhamento S3 e são focalizados no “slit” de recepção S4. Os “slits sollar” S1 e S5 se constituem de um empilhamento de placas paralelas igualmente espaçadas entre si feitas de um material altamente absorvedor (como por exemplo molibdênio ou tântalo). Os “slits” S3 e S4 tem a função de impedir que a intensidade de raios-X proveniente do meio cheguem ao contador, melhorando desta forma, a relação sinal ruído.



**Figura 20** – Arranjo óptico de um difratômetro. Ref. 57

A detecção dos raios-X difratados, ou melhor, a medida da intensidade da radiação difratada pela amostra, é feita por um contador proporcional e armazenada em um arquivo texto.

O espectro típico de raios-X de um padrão de Si, com o equipamento Shimadzu pode ser visto na Figura 21.



**Figura 21** – Espectro de raios-X de uma amostra policristalina de Si usada para a calibração do equipamento

## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Alguns aspectos importantes do processo de deposição por “sputtering” reativo dos óxidos de vanádio emergem de uma análise visual do aspecto das amostras. Estas, quando retiradas da câmara, apresentaram uma variação na coloração a partir da posição de fixação (através de presilha) ao porta substrato. Como o local da presilha é o de melhor contato térmico, pode-se afirmar que as diferentes colorações advêm de gradientes de temperatura durante o processo de deposição. A origem física desta variação pode ser buscada tanto na presença de diferentes fases (com diferentes cores), quanto em variações na espessura depositada (fenômenos de interferência). No primeiro caso, variações na temperatura favorecem, para os mesmos fluxos de incidência sobre o substrato de vanádio e oxigênio, a formação de diferentes fases [16]. Variações na espessura também são possíveis, ao alterar as taxas de “re-sputtering” e incorporação no filme. Ambos os mecanismos surgem do fato das amostras terem sido depositadas em repouso, tanto em relação ao sistema de aquecimento quanto ao canhão de “sputtering”.

Um segundo aspecto a ser considerado é a existência de estresses induzidos pelas diferenças entre os coeficientes de dilatação superficial dos materiais envolvidos, a saber, substrato, camada “buffer” e filme de óxido. No processo de aquecimento e, principalmente, na etapa de resfriamento estresses consideráveis aparecem ao longo das interfaces. Estes efeitos são aliviados, seja através do empenamento do substrato, seja pela indução de fissuras ou trincamentos no filme. Estes efeitos são relevantes no processo de caracterização seja porque interferem na geometria da difração de RX (empenamento), seja porque introduzem erros e fontes de ruído nas medidas elétricas (fissuras).

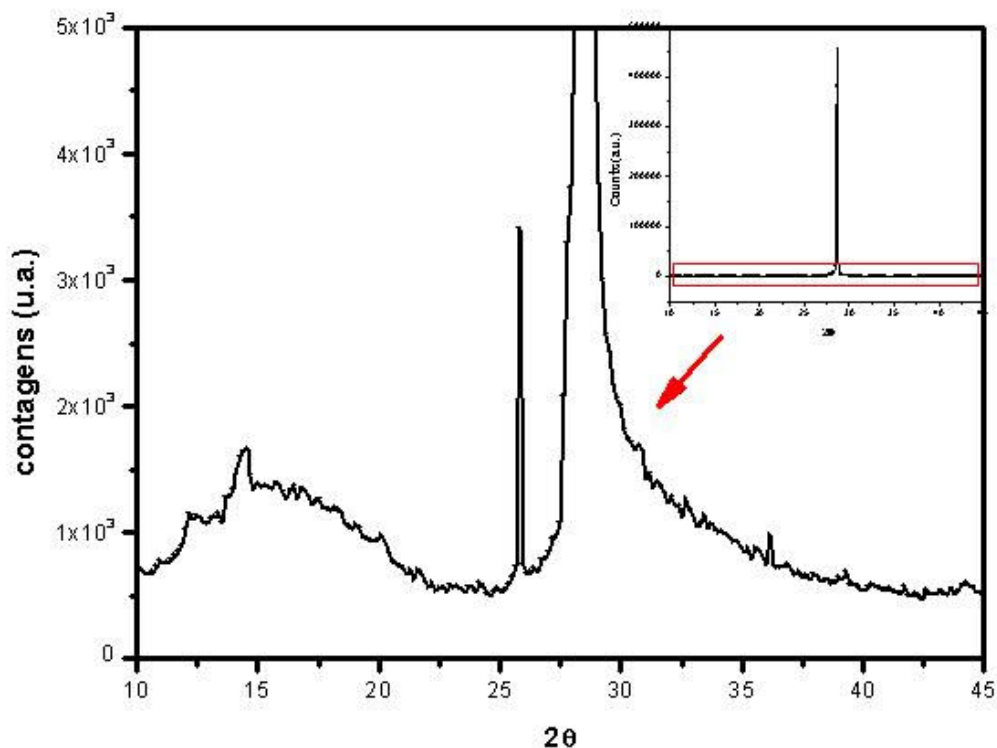
As amostras cujos resultados serão discutidos são designadas de acordo com a Tabela 1.

Amostra	Pressão total	Pressão O <sub>2</sub>	Temp. Substrato	Substrato	Tempo
622	7,50 mTorr	1,3 mTorr	440°C	vidro	75 min
640	7,51 mTorr	0,8 mTorr	440°C	Si + 400Å Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 min
641	7,51 mTorr	1,0 mTorr	440°C	Si + 400Å Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 min
642	7,51 mTorr	1,2 mTorr	440°C	Si + 400Å Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 min
643	7,50 mTorr	1,4 mTorr	440°C	Si + 400Å Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 min

**Tabela 1** – Amostras produzidas. As colunas da tabela representam o número da amostra, a pressão total na câmara durante o processo de deposição, a pressão parcial de oxigênio P<sub>O<sub>2</sub></sub>, a temperatura do substrato, o tipo de substrato em que foi formado o filme e o tempo de deposição respectivamente.

Os espectros foram medidos entre 10 e 45 graus ( $2\theta$ ), mantendo-se constantes os parâmetros de medida, como intensidade do feixe, tempo de aquisição para cada ponto e passo, bem como o conjunto de "slits" ao longo do feixe. A idéia inicial era, de posse do espectro de difração apenas do substrato e da camada "buffer", eliminar a sua contribuição subtraindo este espectro daqueles obtidos nas amostras com óxido de vanádio. Tal estratégia foi estabelecida principalmente porque alguns óxidos de vanádio apresentam picos importantes muito próximos a posição do pico (111) do Si.

O procedimento acima exposto teve de ser abonado devido a limitações na etapa de preparação das amostras. Mesmo que as condições de medida tenham sido mantidas constantes, as contagens (intensidade do sinal) do pico de Si nos diferentes espectros difere consideravelmente. Por isto, certas ressalvas à análise quantitativa dos picos se fazem necessárias antes de se estabelecer um quadro comparativo. Como as diferenças nas intensidades do pico de Si apareceram acompanhadas de diferentes contribuições da camada "buffer" de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (amorfa), é provável que haja variações significativas nas espessuras da camada "buffer" nas diferentes amostras. Quando a camada é mais espessa, a contribuição do "buffer" cresce, as expensas da intensidade do pico de Si. Tal hipótese é reforçada pela constatação de que uma das amostras, preparada nas mesmas condições de deposição aparentemente não apresentava a camada "buffer" (Figura 22). Considerando que também variações nas espessuras do filme de óxido não podem ser descartadas, limites na comparação quantitativa entre os diferentes espectros se impõem. Para contornar, pelo menos parcialmente, este problema os gráficos foram inicialmente normalizados tomando como base o pico comum a todos os gráficos, que estava associado ao Si (111). A seguir, os pontos referentes a este pico foram eliminados, restando na mesma região apenas a resposta do filme de óxido. Este procedimento se justifica se considerarmos que a largura do pico do silício é muito menor do que a largura dos picos de óxido de vanádio, o que é uma decorrência do fato de que o silício é monocristalino e os óxidos poli-cristalinos. Para avaliar o quanto esta abordagem é razoável, é útil avaliarmos um espectro experimental de uma amostra de óxido de vanádio do qual foi subtraído o espectro apenas de silício. Ao fazermos tal subtração, no entanto, multiplicamos o espectro do substrato por vários fatores multiplicativos diferentes. Como pode ser observado na Figura 23, a única modificação relevante ocorre numa faixa de 28,28 a 28,89 graus ( $2\theta$ ), correspondente a largura do pico de Si. O procedimento preserva bem as intensidades relativas entre os diferentes picos, com a única exceção do pico convoluído com o pico de Si. Também as larguras de meia intensidade mantêm-se inalteradas e, por isto, tais quantidades são avaliadas na análise dos resultados.

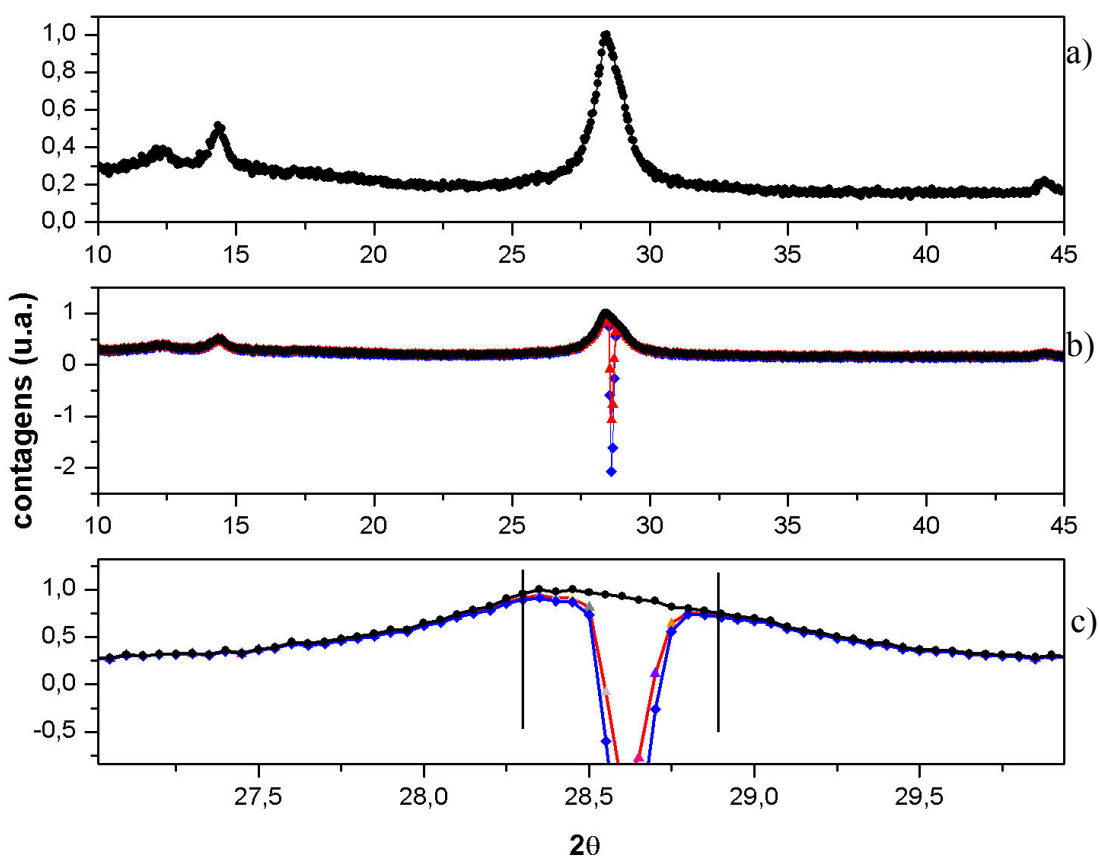


**Figura 22** – Espectro de difração da amostra 641. Esta amostra apresentou problemas na deposição da camada “buffer” como pode ser notado no “inset” pela magnitude da intensidade relativa do pico associado com o substrato de Si (111). Observa-se também, quando comparado com os demais espectros, que o pico de Si é bastante mais estreito. Os picos de menor intensidade que aparecem nesta figura são um “zoom” do espectro apresentado no “inset” onde nota-se a presença das fases associadas com os óxidos de vanádio.

Como pode ser observado na Figura 24, para o filme obtido com pressão parcial de 0,8 mTorr (espectro de baixo) temos quatro picos relativos ao filme de vanádio oxidado. O pico mais intenso encontra-se próximo a 28 graus e corresponde a orientação (001) da fase M1 do dióxido de vanádio (para fins de comparação, no apêndice estão apresentados todos os padrões de difração de raios-X dos óxidos de vanádio). Em  $2\theta = 14,47^\circ$  e  $2\theta = 44,18^\circ$ , temos dois picos que correspondem as orientações (110) e (333) da fase A do  $\text{VO}_2$ , respectivamente. Em  $2\theta = 12$  graus, um pico pouco intenso pode ser identificado como relacionado com a orientação (200) do  $\beta$  pentóxido de vanádio. Nesta amostra, com a menor pressão parcial de oxigênio, temos portanto, além de duas fases de dióxido de vanádio, a presença de um pequena quantidade de  $\beta \text{V}_2\text{O}_5$ . Quando a pressão parcial de  $\text{O}_2$  sobe para 1,2 mTorr durante a preparação, os picos da fase A do dióxido são suprimidos e começa a surgir um pico relacionado com a fase ortorrômbica do  $\text{V}_2\text{O}_5$  com orientação (200). A intensidade do pico de



VO<sub>2</sub>(M1) aparentemente começa a reduzir-se mas esta constatação deve ser tomada com reservas, pois a intensidade pode ter sido afetada pelo procedimento de subtração. A quantidade relativa de  $\beta$  V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, no entanto, indubitavelmente aumenta, com o surgimento do pico de segunda ordem de orientação (200). Esta evolução é reforçada aumentando ainda mais a P<sub>O<sub>2</sub></sub>, como pode ser verificado no curva para uma pressão parcial de 1,4 mTorr de O<sub>2</sub>. A intensidade dos picos de pentóxido, tanto na fase  $\beta$  como na fase ortorrômbica tornam-se maior que aquela do pico do dióxido.



**Figura 23** – a) espectro de difração de raios-X da amostra 640. b) espectro desta amostra (círculos) subtraído pelo espectro do Si com fatores multiplicativos 2 (triângulos) e 3 (losângulos) c) “zoom” da região em torno do pico do Si, a região apagada deste espectro foi a compreendida entre as barras verticais.

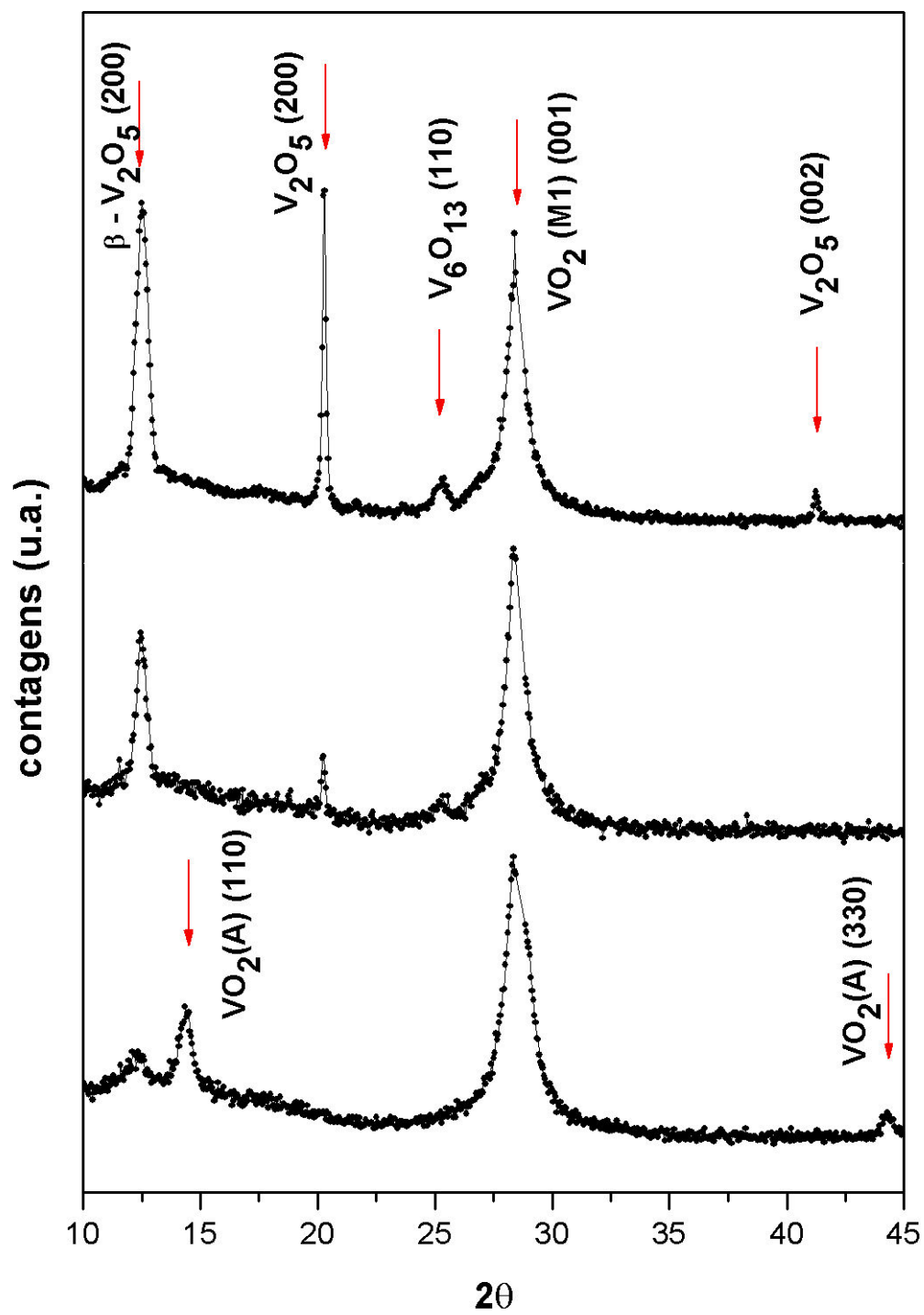


Figura 24 – De baixo para cima: espectro de difração de raios-X das amostras 640 ( $P_{Ox}=0,8$  mTorr), 642 ( $P_{Ox}=1,2$  mTorr) e 643 ( $P_{Ox}=1,4$  mTorr)

Em linhas gerais, o aumento da  $P_{Ox}$  durante o processo de deposição, gera filmes onde aumenta a presença relativa de óxidos mais ricos em oxigênio. Na faixa estudada, no entanto, todos os filmes são polimorfos e apresentam a presença simultânea de óxidos com diferentes estequiometrias. Pode-se intuir pelos espectros que a obtenção de pentóxidos puros, se possível sem tratamentos térmicos posteriores, deverá ocorrer apenas com  $P_{Ox}$  superiores a 1,4 mTorr. De maneira similar, a busca por dióxidos puros, deve ser perseguida em  $P_{Ox}$  inferiores a 0,8 mTorr. No que concerne a obtenção de filmes com óxidos puros, a janela de variação das pressões parciais adotada é estreita. Ainda assim, a evolução da presença relativa das composições fornece informações úteis.

Todos os diferentes óxidos de vanádio que aparecem nos filmes apresentam pronunciadas texturas. Esta característica é comum em filmes finos [4, 22] e pode tanto estar relacionada com a escolha de planos onde é maior o empacotamento atômico, quanto ser induzida por orientações do substrato. No presente caso, a segunda fonte de texturas, no entanto, pode ser descartada tendo em vista que tanto para o silício com “buffer” de alumina quanto para o vidro, temos o filme crescido a partir de um amorfo. Ainda que o substrato não seja responsável pela indução de texturas, ele pode ter algum efeito sobre o óxido gerado, como será observado mais adiante.

Outra característica que foi explorada é a largura de meia intensidade dos picos. A largura a meia altura dos picos está relacionada com o tamanho dos grãos que formam o cristal. Segundo a equação de Scherrer [57], quando maior for esta largura, menor o tamanho dos grãos. A aplicação da lei de Scherrer permite a determinação de um comprimento de correlação para espalhamento coerente, designado como parâmetro  $L$ , que pode ser pensado, em primeira aproximação, como sendo o tamanho de grãos. A confiabilidade desta aproximação, no entanto, é limitada quando não é feita a deconvolução dos dados medidos com a largura instrumental dos picos, o que foi o caso aqui. Ainda assim pode-se fazer uma comparação entre os tamanhos de grão de cada um dos óxidos. A largura do pico (110) do  $VO_2$  é de 0.02 rad para a pressão parcial de 0,8 mTorr, e diminui para 0.01 rad quando a  $P_{Ox}$  sobe até 1.4 mTorr. Tendo em mente que a eliminação dos pontos na região dos picos do Si (111) e o fato que a deconvolução não foi realizada, esta evolução traduziria um aumento do tamanho de 8nm até 12nm, aproximadamente. A fase  $\beta$  do pentóxido, em contrapartida, apresenta uma diminuição no tamanho de grão (18-12nm). A situação do pico de  $V_2O_5$  é claramente distinta, aparecendo com largura bastante mais estreita correspondendo a tamanho de grãos na faixa de 65 nm.

A Figura 25 mostra o espectro de difração de uma amostra de óxido de vanádio obtida com  $P_{O_2}$  de 1,3 mTorr sobre vidro. A curva apresenta um morro largo característico de materiais amorfos, que advém do substrato de vidro. Além deste, podemos observar uma cadeia de picos estreitos em  $2\theta=27,72^\circ$  e  $2\theta=28,44^\circ$  estão associados com o  $VO_2(M1)$  e o  $\beta$   $V_2O_5$  respectivamente que não puderam ser distinguidas claramente nas amostras sobre Si em especial na amostra 642 (Figura 24, curva do meio).

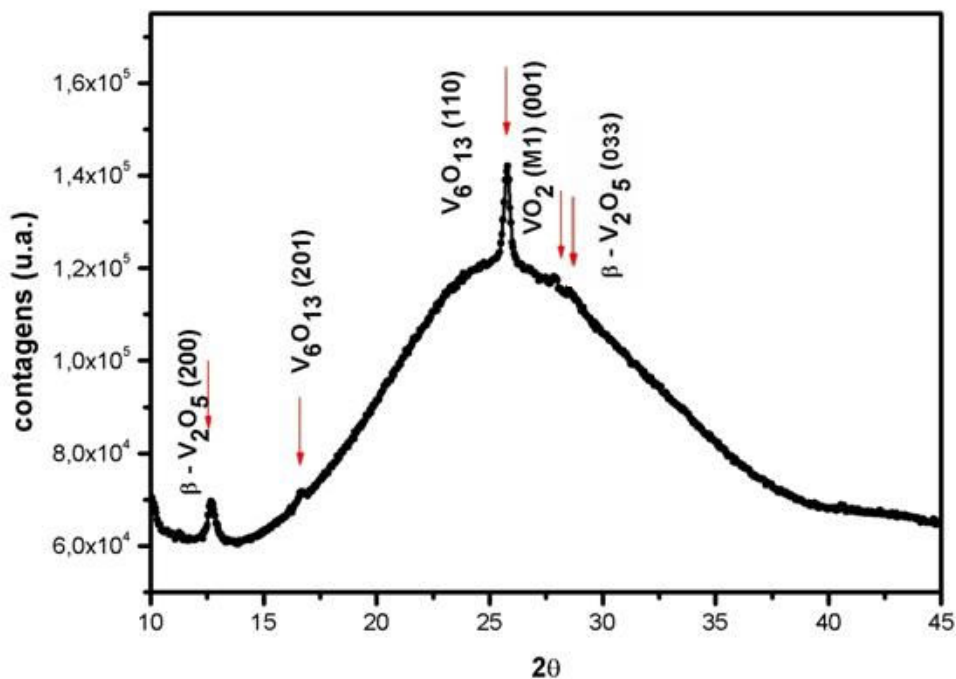
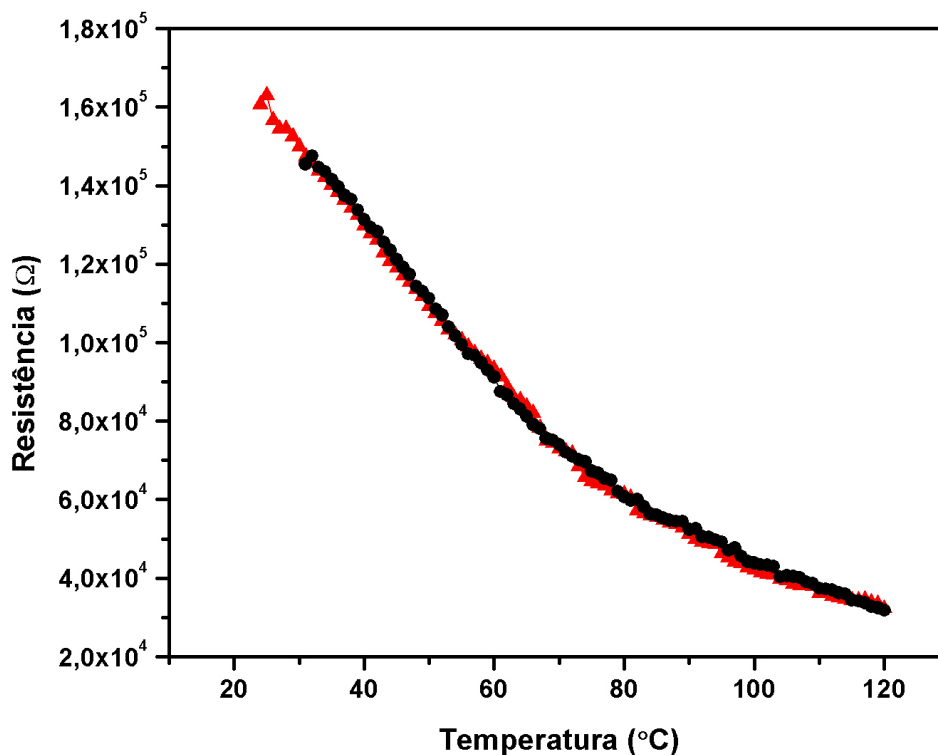


Figura 25 - Espectro de raios-X da amostra 622

As conclusões que podem ser extraídas destes espectros são as de que todas as amostras apresentam uma estrutura de múltiplas fases. Um aumento na pressão parcial de  $O_2$  provoca um deslocamento tanto das fases quanto das suas quantidades relativas em direção a uma presença maior do  $V_2O_5$  em detrimento da fase associada com o  $VO_2(M1)$ . Todas as fases presentes são texturizadas, apresentando orientações preferenciais. Os tamanhos de grão aparentemente mudam com o aumento da pressão parcial, mas a fase ortorrômbica do  $V_2O_5$  apresenta um crescimento dos grãos cerca de 6 vezes maior do que as outras fases.

Os resultados que emergem da análise do RX se refletem também nas propriedades de transporte, isto é, nas medidas de resistividade em função da temperatura. Como todas as amostras apresentam mais de uma fase simultaneamente, qualquer tipo de transição

semicondutor-isolante abrupta seria surpreendente. Efetivamente, medidas de transporte feitas nas amostras revelaram uma queda bastante acentuada na inclinação da curva de resistência *versus* temperatura indicando um comportamento semicondutor, mas nenhuma transição nítida de condutividade foi observada. Como seria de se esperar, para uma mesma temperatura, a resistividade aumenta com a  $P_{Ox}$ , tornando mesmo difícil a medida para a amostra mais oxidada. A Figura 26 apresenta uma curva típica de resistência em função da temperatura, na faixa de temperatura ambiente até 120°C. Tal janela foi escolhida porque, para esta amostra em particular, qualquer transição deveria se encontrar acima da temperatura ambiente. Sendo o TCR à temperatura ambiente equivalente ao de um semicondutor, qualquer transição para comportamento metálico seria esperado em temperaturas maiores. A inspeção da curva mostra que há alguma evolução, mas larga e sem histerese.



**Figura 26** – Curva de resistência *versus* temperatura para a amostra 640. A curva formada por triângulos foi medida quando a temperatura estava aumentando e a por círculos quando a temperatura estava diminuindo.

Alguns comentários relevantes devem ser feitos com relação aos dados. O primeiro diz respeito ao alvo de vanádio. Medidas do espectro de raios-X deste revelaram a presença,

além do pico associado com o vanádio, de picos associados com o  $V_2O_5$  e com o  $VO_2(M1)$ . Como o processo de “sputtering” é monoatômico, a presença destes óxidos, causa a liberação de uma quantidade extra de oxigênio durante o processo de deposição e como consequência é gerado um “shift” na janela de observação. A presença de gradientes de temperatura na deposição das amostras influenciou de maneira bastante crítica a análise das mesmas. Intrinsecamente o efeito destes gradientes é uma mudança da estequiometria e de diferentes graus de cristalinidade ao longo da amostra, como explicado anteriormente. Uma vez que o feixe de raios-X incide sobre uma área macroscópica, os espectros de raios-X revelam uma média da composição estrutural ao longo desta área. Portanto, a possibilidade de terem sido obtidas regiões onde formou-se apenas uma única fase dos óxidos ao longo da amostra, correspondendo as regiões de mesma temperatura, não pode ser excluída. A presença de algumas fases nos espectros não seria esperada *a priori*. A fase  $\beta V_2O_5$ , que aparece em todos os espectros, é além de inesperada, surpreendente uma vez que esta é conhecida como fase de alta pressão do  $V_2O_5$ . Na literatura encontrada, amostras de  $\beta V_2O_5$  foram preparadas a uma pressão de 6.0 GPa e a temperatura de 1073K [58], condições estas bastante distantes das experimentadas pelas amostras analisadas neste trabalho. A presença do  $VO_2(A)$  também causou surpresa pois, como apresentado na seção 2.3, este é obtido como uma fase intermediária da transformação do  $VO_2(B)$  no  $VO_2(R)$  e nenhuma destas duas fases aparecem nos espectros.

## 5 CONCLUSÕES

Filmes finos de óxidos de vanádio foram depositados por “sputtering” reativo com diferentes razões entre as pressões parciais de  $O_2$  e Ar sobre substratos de vidro e de Si (111) cobertos com uma camada “buffer” de  $Al_2O_3$ . Nestas deposições os substratos foram mantidos aquecidos a uma temperatura de  $440^\circ C$  visando a formação de uma estrutura cristalina bem definida. Em decorrência deste aquecimento, surgiram tensões superficiais nas amostras que se revelaram através de empenamentos nos substratos de Si e trincas e fissuras nos substratos de vidro que influenciaram na posição dos picos dos espectros de raios-X. Uma outra consequência deste aquecimento, que não pode ser desprezada, foi a indução de gradientes de temperatura ao longo da superfície da amostra que podem ter interferido tanto na estequiometria quanto no grau de cristalinidade destas. Na análise dos espectros de raios-X, a característica mais marcante, a primeira vista, foi a presença de um pico associado com o substrato de Si (111) na região onde estavam localizados alguns picos importantes dos óxidos de vanádio de interesse. Além disso, foi notado que a espessura da camada “buffer” desempenha um papel relevante na blindagem da intensidade deste pico de Si. Retirando-se a contribuição do pico de Si, foi notado que embora todas as amostras apresentassem um espectro composto por múltiplas fases dos óxidos de vanádio, as suas presenças e quantidades relativas eram condicionadas pela razão entre as pressões parciais de oxigênio e argônio. Quando a razão entre estas foi aumentada foi notou-se um favorecimento da formação de fases associadas com o  $V_2O_5$  em detrimento de fases associadas com o  $VO_2$  (M1). A janela de observação por nós utilizada mostrou-se muito estreita pois mesmo na amostra em que a razão entre as pressões parciais apresentava o seu menor valor, surgiram traços de óxidos mais ricos em oxigênio. Uma estimativa do tamanho de grão das amostras foi feita de uma maneira semi-qualitativa indicando, como esperado, um aumento do tamanho de grão da fase associada com o  $V_2O_5$  quando a pressão parcial de  $O_2$  foi aumentada. Medidas de resistência *versus* temperatura numa região de interesse não revelaram a presença de uma transição abrupta de fase. Este resultado era o esperado pois as amostras não apresentavam uma composição de fase única necessária para tal, embora tenha sido vista uma queda acentuada da resistência elétrica quando a temperatura foi aumentada.

## 6 PERSPECTIVAS

Algumas providências úteis poderão ser tomadas, quando da continuidade deste trabalho, visando a produção de amostras em que esteja presente apenas uma das fases dos óxidos de vanádio, particularmente a fase  $\text{VO}_2(\text{M1})$ . Em relação ao modo como as amostras são preparadas estas providências incluem permitir que o substrato mova-se relativamente ao canhão e ao aquecedor, eliminação dos gradientes de temperatura ao longo da amostra, redução do alvo de vanádio para que seja retirada a camada de óxidos, alargamento da janela tanto das pressões de  $\text{O}_2$  quanto de temperatura e a adoção de outro tipo de substrato ou de procedimentos que permitam a subtração de sua influência nos dados experimentais. Após produzidas as amostras, caso estas apresentem um espectro de múltiplas fases, submete-las a tratamentos térmicos para observar a evolução das fases. Medidas de microscopia de varredura (tamanho de grão) e de microscopia de alta resolução (estrutura cristalina) são procedimentos que também deverão ser adotados.



## 7 APÊNDICE – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DOS ÓXIDOS DE VANÁDIO

Os padrões de difração aqui apresentados são os do International Center for Diffraction Data (JCPDS).

09-0142		Quality: I		V 02										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 82.94				Ref: Andersson, Acta Chem. Scand., 8, 1599 (1954)										
Volume[CD]: 117.47														
Dx: 4.650		Dm:												
S.G.: P2 <sub>1</sub> /c (14)														
Cell Parameters:														
a: 5.743	b: 4.517	c: 5.375												
$\alpha$ :	$\beta$ : 122.6	$\gamma$ :												
SS/FOM: F16=14(0.037, 30)														
I/I <sub>cor</sub> :														
Rad: CuK $\alpha$														
Lambda: 2.2909														
Filter:														
d-sp:														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
26.914	30	$\bar{1}$	1	1	42.214	50	$\bar{2}$	1	2	55.403	30	$\bar{2}$	1	3
27.857	100	0	1	1	42.380	50	2	1	0	55.512	30	$\bar{2}$	2	2
33.407	30	$\bar{1}$	0	2	44.186	10	$\bar{1}$	2	1	55.658	60	2	1	1
36.962	40	$\bar{2}$	0	2	44.785	30	0	2	1	56.973	10	$\bar{1}$	1	3
37.088	60	$\bar{2}$	1	1	48.540	40	$\bar{3}$	0	2					
37.152	30	2	0	0	52.978	20	$\bar{1}$	2	2					

09-0148		(Deleted)		V3 05										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 232.82				Ref:										
Volume[CD]: 325.75														
Dx: 4.747		Dm:												
S.G.: C2/c (15)														
Cell Parameters:														
a: 9.983	b: 5.037	c: 9.835												
$\alpha$ :	$\beta$ : 138.8	$\gamma$ :												
SS/FOM: F15=7(0.068, 31)														
I/I <sub>cor</sub> :														
Rad: Cr														
Lambda: 2.28970														
Filter:														
d-sp:														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
19.112	50	$\bar{2}$	0	2	35.743	50	0	2	0	43.253	50	1	1	2
21.393	30				36.526	10	$\bar{3}$	1	1	45.377	45	$\bar{2}$	2	0
27.080	100	2	0	0	37.168	50	$\bar{1}$	1	3	45.667	10	0	2	2
27.506	30	0	0	2	38.852	10	$\bar{4}$	0	4	52.584	60	$\bar{5}$	1	5
31.249	100	1	1	1	40.719	60	$\bar{2}$	2	2					
34.061	100	$\bar{3}$	1	3	40.835	50	$\bar{3}$	1	4					

09-0387 (Deleted)		V2 05												
CAS Number:		Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 181.88		Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 8, 66 (1959)												
Volume[CD]: 179.05														
Dx: 3.373 Dm: 3.320														
S.G.: Pmmn (59)														
Cell Parameters:														
a 11.51 b 3.559 c 4.371														
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$														
SS/FOM: F30=33(0.023, 40)														
I/cor: 1.60														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.54056														
Filter: Ni														
d-sp:														
Mineral Name:														
Shcherbinaite, syn														
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
15.370	40	2	0	0	42.049	12	1	0	2	58.501	10	6	1	1
20.258	100	0	0	1	44.323	4	2	0	2	59.011	12	4	1	2
21.711	35	1	0	1	45.497	18	4	1	1	60.041	4	7	0	1
25.576	8	2	0	1	47.331	25	6	0	0	61.124	18	3	2	1
26.188	90	1	1	0	47.834	18	3	0	2	61.236	12	4	2	0
31.026	65	4	0	0	48.817	14	0	1	2	62.142	18	7	1	0
32.411	35	0	1	1	49.496	6	1	1	2	64.441	8	1	0	3
33.317	16	1	1	1	51.345	4	0	2	0	64.571	6	6	0	2
34.330	40	3	1	0	52.005	30	6	0	1	66.105	8	2	0	3
36.010	8	2	1	1	52.551	14	4	0	2	67.854	6	0	2	2
37.360	8	4	0	1	55.732	12	0	2	1	68.852	6	3	0	3
41.284	18	0	0	2	56.327	8	1	2	1					

10-0055 (Deleted)		V 01.80												
CAS Number:		Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 79.74		Ref. Andersson, Acta Chem. Scand., 8, 1599 (1954)												
Volume[CD]:														
Dx: Dm:														
S.G.:														
Cell Parameters:														
a b c														
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$														
SS/FOM: F = <1 ( . . )														
I/cor:														
Rad: CrK $\alpha$														
Lambda: 2.2909														
Filter:														
d-sp:														
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
11.423	5				28.966	10				37.041	40			
17.374	20				29.355	80				38.116	20			
22.376	80				30.807	5				40.854	5			
26.506	5				31.249	100				41.383	30			
26.831	100				33.536	40				41.483	80			
27.165	5				35.164	60				41.784	20			
28.126	5				36.464	40				42.214	30			

10-0313	Quality:	V 00.9																																																								
CAS Number:		Vanadium Oxide																																																								
Molecular Weight: 65.34		Ref. Klemm, Grimm, Z. Anorg. Allg. Chem., 250, 42 (1942)																																																								
Volume[CD]: 63.93																																																										
Dx: 6.205	Dm:																																																									
S.G.: Fm3m (225)																																																										
Cell Parameters:																																																										
a 4.12	b	c																																																								
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$																																																								
SS/FOM: F 8=9(0.108, 8)																																																										
I/Icor:																																																										
Rad: CuK $\alpha$																																																										
Lambda: 1.542																																																										
Filter:																																																										
d-sp:																																																										
	<table border="1"><thead><tr><th>2<math>\theta</math></th><th>int</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr></thead><tbody><tr><td>37.767</td><td>30</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>43.915</td><td>80</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>64.029</td><td>100</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr></tbody></table>	2 $\theta$	int	h	k	l	37.767	30	1	1	1	43.915	80	2	0	0	64.029	100	2	2	0	<table border="1"><thead><tr><th>2<math>\theta</math></th><th>int</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr></thead><tbody><tr><td>76.807</td><td>60</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>80.676</td><td>60</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr><tr><td>96.808</td><td>50</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr></tbody></table>	2 $\theta$	int	h	k	l	76.807	60	3	1	1	80.676	60	2	2	2	96.808	50	4	0	0	<table border="1"><thead><tr><th>2<math>\theta</math></th><th>int</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr></thead><tbody><tr><td>109.36</td><td>50</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr><tr><td>113.70</td><td>70</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr></tbody></table>	2 $\theta$	int	h	k	l	109.36	50	3	3	1	113.70	70	4	2	0
2 $\theta$	int	h	k	l																																																						
37.767	30	1	1	1																																																						
43.915	80	2	0	0																																																						
64.029	100	2	2	0																																																						
2 $\theta$	int	h	k	l																																																						
76.807	60	3	1	1																																																						
80.676	60	2	2	2																																																						
96.808	50	4	0	0																																																						
2 $\theta$	int	h	k	l																																																						
109.36	50	3	3	1																																																						
113.70	70	4	2	0																																																						

10-0321	Quality:	V 00.2																																														
CAS Number:		Vanadium Oxide																																														
Molecular Weight: 54.14		Ref. Klemm, Grimm, Z. Anorg. Allg. Chem., 250, 42 (1942)																																														
Volume[CD]: 30.89																																																
Dx: 5.821	Dm:																																															
S.G.: I4/mmm (139)																																																
Cell Parameters:																																																
a 2.954	b	c 3.54																																														
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$																																														
SS/FOM: F 6=7(0.136, 6)																																																
I/Icor:																																																
Rad: CrK $\alpha$																																																
Lambda: 2.291																																																
Filter:																																																
d-sp:																																																
	<table border="1"><thead><tr><th>2<math>\theta</math></th><th>int</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr></thead><tbody><tr><td>39.855</td><td>100</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr><tr><td>43.384</td><td>80</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr></tbody></table>	2 $\theta$	int	h	k	l	39.855	100	1	0	1	43.384	80	1	1	0	<table border="1"><thead><tr><th>2<math>\theta</math></th><th>int</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr></thead><tbody><tr><td>51.594</td><td>30</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td></tr><tr><td>62.726</td><td>50</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr></tbody></table>	2 $\theta$	int	h	k	l	51.594	30	0	0	2	62.726	50	2	0	0	<table border="1"><thead><tr><th>2<math>\theta</math></th><th>int</th><th>h</th><th>k</th><th>l</th></tr></thead><tbody><tr><td>69.581</td><td>60</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>76.954</td><td>100</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td></tr></tbody></table>	2 $\theta$	int	h	k	l	69.581	60	1	1	2	76.954	100	2	1	1
2 $\theta$	int	h	k	l																																												
39.855	100	1	0	1																																												
43.384	80	1	1	0																																												
2 $\theta$	int	h	k	l																																												
51.594	30	0	0	2																																												
62.726	50	2	0	0																																												
2 $\theta$	int	h	k	l																																												
69.581	60	1	1	2																																												
76.954	100	2	1	1																																												

11-0003 (Deleted)	V 01.75																																																																																																																								
CAS Number:	Vanadium Oxide																																																																																																																								
Molecular Weight: 78.94	Ref: Andersson, Acta Chem. Scand., 8, 1599 (1954)																																																																																																																								
Volume[CD]:																																																																																																																									
Dx: Dm:																																																																																																																									
S.G.:																																																																																																																									
Cell Parameters:																																																																																																																									
a b c																																																																																																																									
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$																																																																																																																									
SS/FOM: F = <1 ( , )																																																																																																																									
I/Cor:																																																																																																																									
Rad: $\text{CuK}\alpha$																																																																																																																									
Lambda: 2.2909																																																																																																																									
Filter:																																																																																																																									
d-sp:																																																																																																																									
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>14.605</td> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>29.960</td> <td>70</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>37.120</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>17.170</td> <td>20</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>31.249</td> <td>20</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>37.767</td> <td>30</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>21.657</td> <td>50</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>32.172</td> <td>70</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>39.581</td> <td>20</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>24.032</td> <td>10</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>32.533</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>41.304</td> <td>100</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>26.749</td> <td>100</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>32.655</td> <td>50</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>41.825</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>27.165</td> <td>20</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>36.085</td> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>42.930</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>29.159</td> <td>20</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>36.115</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>43.058</td> <td>30</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	14.605	5				29.960	70				37.120	40				17.170	20				31.249	20				37.767	30				21.657	50				32.172	70				39.581	20				24.032	10				32.533	40				41.304	100				26.749	100				32.655	50				41.825	40				27.165	20				36.085	5				42.930	40				29.159	20				36.115	40				43.058	30			
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l																																																																																																											
14.605	5				29.960	70				37.120	40																																																																																																														
17.170	20				31.249	20				37.767	30																																																																																																														
21.657	50				32.172	70				39.581	20																																																																																																														
24.032	10				32.533	40				41.304	100																																																																																																														
26.749	100				32.655	50				41.825	40																																																																																																														
27.165	20				36.085	5				42.930	40																																																																																																														
29.159	20				36.115	40				43.058	30																																																																																																														

11-0004 (Deleted)	V 01.84																																																																																																																								
CAS Number:	Vanadium Oxide																																																																																																																								
Molecular Weight: 80.38	Ref: Andersson, Acta Chem. Scand., 8, 1599 (1954)																																																																																																																								
Volume[CD]:																																																																																																																									
Dx: Dm:																																																																																																																									
S.G.:																																																																																																																									
Cell Parameters:																																																																																																																									
a b c																																																																																																																									
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$																																																																																																																									
SS/FOM: F = <1 ( , )																																																																																																																									
I/Cor:																																																																																																																									
Rad: $\text{CuK}\alpha$																																																																																																																									
Lambda: 2.2909																																																																																																																									
Filter:																																																																																																																									
d-sp:																																																																																																																									
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>17.512</td> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>32.054</td> <td>10</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>38.609</td> <td>10</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>18.201</td> <td>10</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>34.195</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>40.971</td> <td>20</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>23.143</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>34.742</td> <td>10</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>41.403</td> <td>60</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>26.831</td> <td>100</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>35.451</td> <td>80</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>41.483</td> <td>20</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>27.946</td> <td>20</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>36.526</td> <td>60</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>41.764</td> <td>60</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>29.159</td> <td>100</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>36.962</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>42.548</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>30.484</td> <td>100</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>38.234</td> <td>10</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>42.611</td> <td>40</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	17.512	5				32.054	10				38.609	10				18.201	10				34.195	40				40.971	20				23.143	80				34.742	10				41.403	60				26.831	100				35.451	80				41.483	20				27.946	20				36.526	60				41.764	60				29.159	100				36.962	40				42.548	40				30.484	100				38.234	10				42.611	40			
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l																																																																																																											
17.512	5				32.054	10				38.609	10																																																																																																														
18.201	10				34.195	40				40.971	20																																																																																																														
23.143	80				34.742	10				41.403	60																																																																																																														
26.831	100				35.451	80				41.483	20																																																																																																														
27.946	20				36.526	60				41.764	60																																																																																																														
29.159	100				36.962	40				42.548	40																																																																																																														
30.484	100				38.234	10				42.611	40																																																																																																														

15-0455 (Deleted)	V 00.53
CAS Number:	Vanadium Oxide
Molecular Weight: 59.42	Ref: Westman, Nordmark, Acta Chem. Scand., 14, 465 (1960)
Volume[CD]:	
Dx: Dm:	
S.G.:	
Cell Parameters:	
a b c	
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$	
SS/FOM: F = <1 ( . . )	
I/Cor:	
Rad: CuK $\alpha$	
Lambda: 1.5418	
Filter:	
d-sp:	

2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
11.341	10				44.855	20				68.997	20			
22.842	1				47.887	50				69.405	10			
39.437	50				50.583	10				77.101	10			
39.745	80				50.854	20				77.547	20			
42.029	1				63.202	20								
43.626	100				63.540	20								

15-0629 Quality: I	V 01.27
CAS Number:	Vanadium Oxide
Molecular Weight: 71.26	Ref: Westman, Nordmark, Acta Chem. Scand., 14, 465 (1960)
Volume[CD]: 4563.49	
Dx: 6.223 Dm:	
S.G.: 141/amd (141)	
Cell Parameters:	
a 16.62 b c 16.51	
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$	
SS/FOM: F28=3(0.026,343)	
I/Cor:	
Rad: CuK $\alpha$	
Lambda: 1.5418	
Filter:	
d-sp: Guinier	

2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
13.121	20	1	1	2	36.836	20	3	1	6	53.411	10	9	3	2
15.122	10	2	0	2	37.538	100	4	4	4	53.580	10	6	3	7
20.059	10	2	1	3	39.855	10	6	3	3	58.559	10	3	1	10
24.339	10	2	0	4	40.700	10	6	2	4	63.250	80	8	8	0
25.179	50	3	2	3	42.823	10	7	3	2	63.443	80	8	0	8
26.402	50	2	2	4	43.516	100	8	0	0	75.939	10	2	1	13
29.464	80	5	1	2	43.826	100	0	0	8	76.370	10	4	4	12
32.399	10	4	2	4	45.788	10	5	3	6	80.108	50	8	8	8
33.458	10	1	1	6	46.610	10	2	2	8					
34.101	20	6	0	2	50.946	10	9	1	2					

18-1448		Quality: I		V8 015										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 647.52				Ref. Andersson, Jahnberg, Ark. Kemi, 21, 413 (1964)										
Volume[CD]: 910.58														
Dx: 6.256		Dm:												
S.G.: P* (2)														
Cell Parameters:														
a: 5.43	b: 6.99	c: 37.08												
$\alpha$ : 93.0	$\beta$ : 128.5	$\gamma$ : 103.0												
SS/FOM: F15=2(0.036, 199)														
I/ICor:														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.5405														
Filter:														
d-sp: Guinier														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
19.981	40	1	0	8	34.952	40	2	0	10	38.268	40	2	2	3
24.366	60	1	0	10	35.050	40	2	0	11	39.984	40	1	1	7
27.080	100	0	2	5	35.980	60	2	0	8	41.784	100	1	3	3
28.870	100	1	2	2	36.774	60	1	0	4	41.866	60	0	3	4
29.786	100	1	0	12	37.136	60	1	2	8	42.008	60	1	2	15

18-1449		Quality: I		V7 013										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 564.58				Ref. Andersson, Jahnberg, Ark. Kemi, 21, 413 (1964)										
Volume[CD]: 397.44														
Dx: 6.251		Dm:												
S.G.: P* (2)														
Cell Parameters:														
a: 5.43	b: 7.00	c: 15.16												
$\alpha$ : 98.9	$\beta$ : 125.5	$\gamma$ : 108.9												
SS/FOM: F20=14(0.165, 86)														
I/ICor:														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.5405														
Filter:														
d-sp: Guinier														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
17.238	20	1	0	2	30.084	100	0	2	0	38.370	40	1	1	3
19.112	40	1	0	3	33.051	20	2	1	3	38.489	40	1	2	5
21.993	20	0	1	3	34.590	40	0	2	1	40.377	40	0	2	2
23.836	60	1	0	4	34.896	40	2	0	4	41.643	60	2	1	5
26.997	100	1	2	0	35.743	60	2	0	3	41.744	60	0	1	4
27.420	40	0	2	1	36.665	60	1	0	2	41.886	60	2	1	0
28.966	100	0	1	4	37.072	60	1	2	3					

18-1450		Quality: I		V5 09										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 398.70				Ref. Andersson, Jahnberg, Ark. Kemi, 21, 413 (1964)										
Volume[CD]: 278.83														
Dx: 4.749		Dm:												
S.G.: P1 (2)														
Cell Parameters:														
a 5.47		b 6.99		c 8.72										
$\alpha$ 97.5		$\beta$ 112.4		$\gamma$ 109.0										
SS/FOM: F20=21(0.166, 58)														
I/Cor:														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.5405														
Filter:														
d-sp: Guinier														
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
11.453	20	0	0	1	29.062	20	1	2	1	37.104	60	1	2	1
17.340	40	1	0	1	29.454	60	1	2	1	38.116	40	0	2	3
22.376	60	1	0	2	30.861	20	0	2	2	39.045	20	1	3	0
26.667	20	1	0	1	31.226	100	1	0	3	41.443	40	2	1	2
26.831	100	1	2	0	33.600	60	0	2	1	41.603	60	2	1	1
27.165	20	0	2	1	35.207	60	1	1	1	41.866	40	1	3	1
28.217	20	0	2	0	36.480	60	1	0	2					

18-1451		Quality: I		V6 011										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 481.64				Ref. Andersson, Jahnberg, Ark. Kemi, 21, 413 (1964)										
Volume[CD]: 673.46														
Dx: 6.294		Dm:												
S.G.: P1 (2)														
Cell Parameters:														
a 5.44		b 6.99		c 23.66										
$\alpha$ 98.5		$\beta$ 120.9		$\gamma$ 108.9										
SS/FOM: F19=6(0.022, 147)														
I/Cor:														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.5405														
Filter:														
d-sp: Guinier														
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
17.512	20	1	0	2	32.065	40	0	2	6	38.644	40	2	0	2
18.201	40	1	1	2	34.155	60	1	2	4	40.971	40	0	3	4
23.205	60	1	0	6	34.896	40	2	0	5	41.543	60	0	3	5
26.914	100	1	2	0	35.509	60	2	0	4	41.663	40	2	1	6
27.946	40	1	1	6	36.603	60	2	1	1	41.764	60	0	1	7
29.159	100	1	1	7	37.072	60	0	1	6					
30.526	100	1	0	8	38.319	40	0	2	8					







19-1401		Quality: 0		V 02										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 82.94				Ref: Mitsushi, Jpn. J. Appl. Phys., 6, 1060 (1967)										
Volume[CD]: 122.90														
Dx: 4.483		Dm:												
S.G.: P* (2)														
Cell Parameters:														
a 5.80	b 4.52	c 5.58												
$\alpha$ 91.55	$\beta$ 122.8	$\gamma$ 90.0												
SS/FOM: F17=1(0.151,107)														
I/lor:														
Rad: CuK $\alpha$														
Lambda: 2.2909														
Filter:														
d-sp: diffractometer														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
26.667	10	1	1	0	42.339	20	2	1	0	58.599	20	3	1	3
27.420	100	1	1	0	44.209	10	1	2	1	64.127	10	3	2	2
28.309	100				45.401	20				64.426	20	1	3	0
33.407	10				48.049	10	3	0	1	65.806	20	0	3	1
36.805	50	2	1	1	54.793	50	2	2	0	70.297	20	2	3	1
39.874	20	0	2	0	55.805	50	2	2	0	70.417	50	2	3	1
41.663	20	2	1	2	56.591	20	3	0	0					

20-1378		(Deleted)		V3 07										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 264.82				Ref:										
Volume[CD]: 1484.49														
Dx:		Dm:												
S.G.:														
Cell Parameters:														
a 21.93	b 3.68	c 18.51												
$\alpha$	$\beta$ 96.4	$\gamma$												
SS/FOM: F23=1(0.052,339)														
I/lor:														
Rad:														
Lambda:														
Filter:														
d-sp:														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
7.958	10	2	0	0	28.401	10	3	1	2	35.093	25	4	0	6
16.102	5	4	0	0	29.257	40	4	1	0	35.906	10	2	0	7
19.407	20	0	0	4	29.655	20	7	0	1	36.541	15	7	0	4
19.668	25	4	0	2	30.272	20	4	1	2	37.718	5	7	1	1
21.711	60	3	0	4	31.182	15	2	0	6	41.324	10	6	1	4
24.366	55	6	0	1	31.486	15	4	1	2	49.525	50	0	0	10
24.850	100	1	1	1	32.902	10	3	0	6	49.902	25	1	2	1
25.354	25	6	0	2	34.236	10	4	1	4					

23-0720		Quality: 0		V4 09										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 347.76				Ref: Theobald et al., C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 269, 1209 (1969)										
Volume[CD]: 699.85														
Dx: 3.301 Dm:														
S.G.: P42/mmm (136)														
Cell Parameters:														
a 8.235		b		c 10.32										
$\alpha$		$\beta$		$\gamma$										
SS/FOM: F18=4(0.088, 55)														
I/Cor:														
Rad: CuK $\alpha$														
Lambda: 1.5418														
Filter: Ni														
d-sp:														
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
10.780	10				34.742	5	0	0	4	42.611	5	2	1	4
13.825	10	1	0	1	35.451	10	3	1	1	43.472	5	3	1	3
21.551	100	2	0	0	35.743	10	2	1	3	43.692	5	4	0	0
24.164	10	2	1	0	36.342	5				45.305	<1	1	0	5
27.681	60	2	0	2	36.962	5				53.210	10	0	0	6
28.036	40	1	0	3	41.186	10	2	0	4	56.027	20	4	3	0
33.928	10	3	0	1	42.194	5	3	0	3	56.402	5	5	0	1

24-1391		Quality:		V4 09										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 347.76				Ref: Wilhelm, Waltersson, Acta Chem. Scand., 24, 3409 (1970)										
Volume[CD]: 611.58														
Dx: 3.777 Dm:														
S.G.: Pnma (62)														
Cell Parameters:														
a 17.92		b 3.631		c 9.396										
$\alpha$		$\beta$		$\gamma$										
SS/FOM: F23=30(0.024, 32)														
I/Cor:														
Rad: CuK $\alpha$														
Lambda: 1.5405														
Filter:														
d-sp:														
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
9.820	20	2	0	0	26.426	20	2	1	0	31.703	10	4	1	0
10.586	10	1	0	1	26.586	40	5	0	1	33.165	10	4	1	1
13.633	20	2	0	1	26.749	60	1	1	1	34.659	10	3	1	2
17.562	60	3	0	1	28.966	40	1	0	3	34.938	20	4	0	3
21.393	20	2	0	2	29.676	20	6	0	0	35.597	40	6	0	2
21.983	40	4	0	1	30.209	60	2	0	3	36.327	10	7	0	1
24.096	20	3	0	2	30.304	20	3	1	1	36.510	10	5	1	1
26.267	100	0	1	1	31.531	60	1	1	2					

25-1004		Quality:	(V0050)												
CAS Number:			Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 58.94			Ref: Cambini et al., Mater. Res. Bull., 6, 791 (1971)												
Volume[CD]: 218.20															
Dx: 3.588			Dm:												
S.G.: C <sup>2</sup> /c (12)															
Cell Parameters:															
a 3.52			b 2.95			c 7.77									
α			β 90.67			γ									
SS/FOM: F28=4(0.073, 94)															
I/Coor:															
Rad. Cu															
Lambda: 1.54056															
Filter:															
d-sp: Guinier															
	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l
	11.379	8	0	0	1	43.406	100	3	1	1	62.963	13			
	21.765	5	2	0	1	44.346	8	4	0	2	67.415	70	2	2	1
	21.983	4	2	0	1	44.738	11	4	0	2	67.637	65	2	2	1
	22.902	3	0	0	2	47.647	19	1	1	3	69.055	11	1	1	5
	29.454	5	2	0	2	47.727	20	1	1	3	69.229	11	5	1	3
	29.837	9	2	0	2	50.493	11	2	0	4	77.027	7	4	2	1
	31.959	7	1	1	0	50.733	8	2	0	4	77.323	8	7	1	0
	39.365	75	2	0	3	51.469	7	4	0	3	81.671	19	1	1	6
	39.545	100	1	1	2	59.177	3	6	0	1	81.839	13	1	1	6
	43.253	75	3	1	1	62.821	16	0	2	0					

27-0940		Quality: I	V3 07												
CAS Number:			Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 264.82			Ref: Wallerson, K. et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 30, 2644 (1974)												
Volume[CD]: 1472.07															
Dx: 3.585			Dm: 3.610												
S.G.: C2/c (15)															
Cell Parameters:															
a 21.92			b 3.679			c 18.34									
α			β 95.61			γ									
SS/FOM: F30=24(0.102,121)															
I/Coor:															
Rad. CuKa1															
Lambda: 1.54051															
Filter:															
d-sp: Guinier															
	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l
	8.105	10	2	0	0	32.951	10	6	0	4	47.102	10	7	1	5
	16.247	10	4	0	0	34.236	10	5	1	3	49.132	20	6	0	8
	19.463	20	0	0	4	34.535	20	1	1	5	49.502	100	0	2	0
	19.765	40	4	0	2	35.136	80	1	1	5	49.928	80	0	0	10
	21.824	60	2	0	4	35.950	10	3	1	5	51.169	60	4	0	10
	24.448	60	6	0	0	36.572	60	6	0	6	52.203	20	12	0	2
	24.935	100	1	1	1	37.743	10	7	1	1	53.801	20	4	2	2
	25.435	40	6	0	2	41.338	40	4	0	8	54.000	20	5	1	9
	29.336	60	0	0	6	42.268	10	8	0	6	54.732	20	2	2	4
	29.675	60	2	0	6	42.985	10	1	1	7	55.985	60	6	2	1
	30.325	60	3	1	3	43.301	10	3	1	7	56.477	10	6	2	2
	31.260	40	2	0	6	43.582	10	10	0	2					
	31.509	40	3	1	3	44.757	10	6	0	8					

27-1318		Quality: I	V6 013												
CAS Number:			Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 513.64			Ref: <i>Wilhelmi et al., Acta Chem. Scand., 25, 2675 (1971)</i>												
Volume[CD]: 436.80															
Dx: 3.905 Dm:															
S.G.: C2/m (12)															
Cell Parameters:															
a 11.92 b 3.680 c 10.13															
$\alpha$ $\beta$ 100.87 $\gamma$															
SS/FOM: F30=24(0114,108)															
I/Co:															
Rad: CuK $\alpha$ 1															
Lambda: 1.54056															
Filter:															
d-sp:															
	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
	8.907	10	0	0	1	35.817	10	3	1	1	61.465	20	3	1	5
	15.132	40	2	0	0	35.950	10	3	1	2	63.303	10	4	2	3
	16.043	10	2	0	1	36.160	20	1	1	3	64.391	10	4	2	2
	17.796	20	0	0	2	45.497	60	0	0	5	66.121	40	6	0	4
	25.354	100	1	1	0	45.613	60	6	0	1	67.245	10	7	1	2
	26.426	10	1	1	1	49.493	80	0	2	0	69.563	80	6	2	1
	26.831	80	0	0	3	52.062	10	2	2	0	75.903	10	5	1	7
	27.420	10	1	1	1	53.539	20	6	0	2	76.486	10	9	1	1
	30.136	60	4	0	1	54.193	10	1	1	5	77.375	10	0	2	6
	30.526	10	4	0	0	55.345	10	0	0	6	78.319	10	1	3	0
	31.983	10	1	1	2	57.190	60	0	2	3	79.108	10	7	1	4
	32.448	10	4	0	2	59.057	40	4	2	1					
	33.484	80	3	1	1	59.793	80	7	1	1					

27-1338		Quality:	V16 03												
CAS Number:			Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 863.06			Ref: <i>Hiraga, Hirabayashi, J. Phys. Soc. Jpn., 34, 965 (1973)</i>												
Volume[CD]: 944.65															
Dx: 6.068 Dm:															
S.G.: I4/mmm (139)															
Cell Parameters:															
a 11.96 b c 6.604															
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$															
SS/FOM: F12=1(0,102, 90)															
I/Co:															
Rad: CuK $\alpha$ 1															
Lambda: 1.54056															
Filter:															
d-sp:															
	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
	40.681	100	4	0	2	52.196	20	4	1	3	62.027	80	8	0	0
	41.805	20	1	0	3	55.622	60	0	0	4	65.910	10	7	3	2
	42.823	80	4	4	0	56.553	10	1	1	4	72.673	60	4	4	4
	46.890	20	3	0	3	57.050	10	5	0	3	76.880	80	8	4	2

27-1347 (Deleted)		V 00.5												
CAS Number:		Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 58.94		Ref. Cambini et al., Mater. Res. Bull., 6, 791 (1971)												
Volume[CD]: 218.20														
Dx: Dm:														
S.G.:														
Cell Parameters:														
a 9.52 b 2.95 c 7.77														
$\alpha$ $\beta$ 90.67 $\gamma$														
SS/FOM: F29=2(0.095,188)														
I/Cor:														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.5405														
Filter:														
d-sp: Guinier														
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
11.379	10	0	0	1	43.406	100	3	1	1	67.637	40	2	2	1
21.765	5	2	0	1	44.346	10	4	0	2	67.637	40	0	2	2
21.983	5	2	0	1	44.738	10	4	0	2	69.055	10	1	1	5
22.902	5	0	0	2	47.647	20	1	1	3	69.055	10	6	0	3
29.454	5	2	0	2	47.727	20	1	1	3	69.229	10	1	1	5
29.837	10	2	0	2	50.493	10	2	0	4	77.027	10	2	2	3
31.959	10	1	1	0	50.733	10	2	0	4	77.027	10	6	0	4
39.365	75	2	0	3	51.469	10	4	0	3	77.323	10	2	2	3
39.365	75	4	0	1	59.177	5	6	0	1	81.671	20	8	0	1
39.545	100	1	1	2	62.821	15	6	0	2	81.671	20	1	1	6
39.545	100	4	0	1	62.963	15	0	2	0	81.839	15	1	1	6
43.253	75	3	1	1	67.415	35	2	2	1	81.839	15	8	0	1

30-1424 (Deleted)		V3 05												
CAS Number:		Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 232.82		Ref. Khoi, N. et al., Mater. Res. Bull., 11, 873 (1976)												
Volume[CD]: 326.99														
Dx: 4.729 Dm:														
S.G.:														
Cell Parameters:														
a 9.992 b 5.039 c 9.844														
$\alpha$ $\beta$ 138.72 $\gamma$														
SS/FOM: F17=19(0.150, 61)														
I/Cor:														
Rad:														
Lambda:														
Filter:														
d-sp:														
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
19.112	30	2	0	2	35.597	45	0	2	0	40.758	40	3	1	4
20.027	19	1	1	1	36.449	18	3	1	1	41.049	18	3	0	0
27.080	90	2	0	0	37.057	45	1	1	3	43.101	20	1	1	2
27.420	25	2	0	3	38.404	60	4	0	2	45.257	40	2	2	0
31.104	90	1	1	1	38.600	16	2	0	1	45.497	9	2	2	3
33.955	100	3	1	3	40.605	30	2	2	1					

30-1425		Quality: I		V7 O3											
CAS Number:				Vanadium Oxide											
Molecular Weight: 404.59				Ref: Hiraga, K., Hirabayashi, J. Solid State Chem., 14, 219 (1975)											
Volume[CD]: 214.69															
Dx: Dm:															
S.G.: C2/m (12)															
Cell Parameters:															
a 3.507				b 2.935				c 7.695							
α				β 90.84				γ							
SS/FOM: F30=11(0.031, 90)															
I/Cor:															
Rad: CuKα															
Lambda: 1.5418															
Filter: Ni															
d-sp:															
2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	
11.483	<1	0	0	1	63.783	10	2	0	5	92.313	2	6	2	1	
23.082	<1	0	0	2	69.463	12	1	1	5	95.696	20	2	2	5	
29.655	<1	2	0	2	69.758	10	1	1	5	96.310	3	6	2	2	
34.008	<1	1	1	1	73.861	1	0	0	6	100.34	3	4	0	7	
34.938	1	0	0	3	75.583	<1	3	1	5	101.88	2	4	0	7	
39.654	100	2	0	3	76.370	2	3	1	5	102.19	12	6	0	6	
39.837	"	4	0	1	77.398	100	5	1	4	104.31	9	3	1	7	
40.096	"	2	0	3	77.398	"	2	2	3	105.85	2	9	1	2	
41.906	1	3	1	0	77.772	"	2	2	3	106.42	10	0	0	8	
43.494	70	3	1	1	78.227	80	5	1	4	108.26	4	10	0	0	
45.091	14	4	0	2	78.765	7	6	0	4	108.82	10	8	0	5	
48.130	8	1	1	3	81.170	4	4	2	2	109.55	7	1	3	2	
50.915	7	2	0	4	82.521	6	1	1	6	110.86	2	6	2	4	
51.469	25	2	0	4	85.478	35	4	0	6	111.67	12	9	1	3	
55.403	<1	3	1	3	85.478	"	2	2	4	112.15	12	3	3	1	
57.993	3	1	1	4	85.948	"	2	2	4	113.26	2	9	1	3	
59.345	2	6	0	1	85.948	"	8	0	2	114.55	3	8	2	1	
63.058	35	6	0	2	87.491	2	5	1	5	115.83	5	3	3	2	
63.298	30	5	1	2	91.869	6	8	0	3	118.13	7	4	2	6	

31-1438		Quality:		V O2											
CAS Number:				Vanadium Oxide											
Molecular Weight: 82.94				Ref: Theobald, F. et al., J. Solid State Chem., 17, 431 (1976)											
Volume[CD]: 273.33															
Dx: 4.031				Dm:											
S.G.: C2/m (12)															
Cell Parameters:															
a 12.03				b 3.693				c 6.42							
α				β 106.6				γ							
SS/FOM: F26=8(0.065, 51)															
I/Cor:															
Rad:															
Lambda:															
Filter:															
d-sp:															
2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	
14.390	16	0	0	1	33.686	20	3	1	0	46.283	5	5	1	0	
15.264	25	2	0	0	33.928	25	3	1	1	49.496	45	3	1	2	
17.724	5	2	0	1	36.040	6	4	0	2	52.228	4	5	1	1	
25.281	100	1	1	0	38.268	7	4	0	1	52.551	4				
28.680	10	2	0	2	39.491	5	3	1	1	53.886	10	6	0	1	
28.966	30	0	0	2	40.040	5	3	1	2	55.294	10	6	0	3	
30.167	30	4	0	1	40.605	5	1	1	2	58.355	10	0	2	2	
30.378	10	1	1	1	44.141	18	0	0	3	59.177	10	7	1	1	
31.026	10	4	0	0	45.067	35	5	1	1	59.597	30	4	0	4	

31-1439 (Deleted)	V 02																																																																																																									
CAS Number:	Vanadium Oxide																																																																																																									
Molecular Weight: 82.94	Ref. Theobald, F., J. Less-Common Met., 53, 55 (1977)																																																																																																									
Volume[CD]: 1087.56																																																																																																										
Dx: Dm:																																																																																																										
S.G.:																																																																																																										
Cell Parameters:																																																																																																										
a 11.90 b c 7.68																																																																																																										
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$																																																																																																										
SS/FOM: F18=2(0,068,139)																																																																																																										
I/Cor:																																																																																																										
Rad:																																																																																																										
Lambda:																																																																																																										
Filter:																																																																																																										
d-sp:																																																																																																										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>14.877</td> <td>60</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>39.672</td> <td>10</td> <td>5</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>55.842</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>25.502</td> <td>100</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>42.823</td> <td>10</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>57.166</td> <td>40</td> <td>6</td> <td>3</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>26.346</td> <td>10</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>45.667</td> <td>60</td> <td>6</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>58.969</td> <td>5</td> <td>7</td> <td>3</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>29.960</td> <td>50</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>47.436</td> <td>100</td> <td>4</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>59.895</td> <td>20</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>33.407</td> <td>60</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>50.077</td> <td>30</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>64.177</td> <td>20</td> <td>7</td> <td>4</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>35.597</td> <td>10</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>55.476</td> <td>20</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>4</td> <td>65.701</td> <td>10</td> <td>8</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	14.877	60	2	0	0	39.672	10	5	0	1	55.842	5	5	5	1	25.502	100	1	1	2	42.823	10	4	4	0	57.166	40	6	3	2	26.346	10	3	1	1	45.667	60	6	0	0	58.969	5	7	3	0	29.960	50	4	0	0	47.436	100	4	1	3	59.895	20	5	5	2	33.407	60	3	1	2	50.077	30	2	0	4	64.177	20	7	4	1	35.597	10	4	2	1	55.476	20	3	2	4	65.701	10	8	2	1
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l																																																																																												
14.877	60	2	0	0	39.672	10	5	0	1	55.842	5	5	5	1																																																																																												
25.502	100	1	1	2	42.823	10	4	4	0	57.166	40	6	3	2																																																																																												
26.346	10	3	1	1	45.667	60	6	0	0	58.969	5	7	3	0																																																																																												
29.960	50	4	0	0	47.436	100	4	1	3	59.895	20	5	5	2																																																																																												
33.407	60	3	1	2	50.077	30	2	0	4	64.177	20	7	4	1																																																																																												
35.597	10	4	2	1	55.476	20	3	2	4	65.701	10	8	2	1																																																																																												

33-1440 Quality:	V 02																																																																																																									
CAS Number:	Vanadium Oxide																																																																																																									
Molecular Weight: 82.94	Ref. Chamberland, J. Solid State Chem., 7, 377 (1973)																																																																																																									
Volume[CD]: 60.28																																																																																																										
Dx: 4.569 Dm:																																																																																																										
S.G.: P2/m (10)																																																																																																										
Cell Parameters:																																																																																																										
a 4.506 b 2.899 c 4.617																																																																																																										
$\alpha$ $\beta$ 91.79 $\gamma$																																																																																																										
SS/FOM: F15=4(0,110, 38)																																																																																																										
I/Cor:																																																																																																										
Rad: CuK $\alpha$ 1																																																																																																										
Lambda: 1.54051																																																																																																										
Filter:																																																																																																										
d-sp: Guinier																																																																																																										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>27.266</td> <td>90</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>45.114</td> <td>5</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>65.380</td> <td>10</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>28.117</td> <td>100</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>54.708</td> <td>40</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>70.026</td> <td>30</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>36.878</td> <td>90</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>55.669</td> <td>50</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>71.476</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>39.594</td> <td>10</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>56.233</td> <td>20</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>71.866</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>41.742</td> <td>20</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>58.129</td> <td>20</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>2</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>42.345</td> <td>30</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>64.611</td> <td>20</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	27.266	90	1	0	1	45.114	5	2	0	1	65.380	10	2	1	2	28.117	100	1	0	1	54.708	40	2	1	1	70.026	30				36.878	90	1	1	0	55.669	50	2	1	1	71.476	10	1	2	1	39.594	10	2	0	0	56.233	20	2	0	2	71.866	5	1	1	3	41.742	20	1	1	1	58.129	20	2	0	2						42.345	30	1	1	1	64.611	20	3	0	1					
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l																																																																																												
27.266	90	1	0	1	45.114	5	2	0	1	65.380	10	2	1	2																																																																																												
28.117	100	1	0	1	54.708	40	2	1	1	70.026	30																																																																																															
36.878	90	1	1	0	55.669	50	2	1	1	71.476	10	1	2	1																																																																																												
39.594	10	2	0	0	56.233	20	2	0	2	71.866	5	1	1	3																																																																																												
41.742	20	1	1	1	58.129	20	2	0	2																																																																																																	
42.345	30	1	1	1	64.611	20	3	0	1																																																																																																	



33-1441		Quality: I		V O2										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 82.94				Ref: Chamberland, J. Solid State Chem., 7, 377 (1973)										
Volume[CD]: 237.17														
Dx: 4.646		Dm: 4.620												
S.G.: C2/m (12)														
Cell Parameters:														
a	3.083	b	5.763	c	4.532									
$\alpha$		$\beta$	91.30	$\gamma$										
SS/FOM: F21=23(0137, 67)														
I/Coor:														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.54051														
Filter:														
d-sp: Guinier														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
26.700	2	1	1	1	42.362	15	2	2	1	58.121	15	4	0	2
27.481	75	2	0	1	44.248	2	2	0	2	64.192	2	1	3	2
28.117	100	2	0	1	45.086	2	2	0	2	64.651	20	0	4	0
33.386	10	3	1	0	48.356	2	1	3	0	65.509	2	2	0	3
36.932	95	0	2	1	54.999	25	2	2	2	70.303	35	0	2	3
39.716	10	0	0	2	55.728	40	2	2	2	71.595	5	2	4	1
41.919	15	2	2	1	56.747	10	4	0	2	71.954	2	3	3	2

34-0608		Quality:		Vx O2										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 76.32				Ref: Anan'in, A. et al., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 20, 319 (1975)										
Volume[CD]: 469.31														
Dx: 4.690		Dm: 4.100												
S.G.:														
Cell Parameters:														
a	11.72	b	8.96	c	5.37									
$\alpha$		$\beta$	123.67	$\gamma$										
SS/FOM: F30=1(0.097,267)														
I/Coor:														
Rad: CuK $\alpha$														
Lambda: 1.5418														
Filter:														
d-sp: Guinier														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
20.211	60	2	1	1	39.910	40	5	1	1	56.591	20	6	0	0
21.136	20	2	1	0	41.643	30	0	1	2	58.722	100	3	5	0
25.281	40	3	1	1	42.359	40	3	0	1	60.720	20	7	0	3
27.249	80	3	0	0	43.494	20	3	1	1	64.376	80	8	1	2
28.135	100	0	2	1	44.300	10	2	4	1	65.963	60	7	3	1
29.395	40	3	1	0	45.377	60	0	2	2	67.581	10	5	5	2
31.115	40	1	3	0	47.383	10	1	3	2	68.253	10	5	4	3
33.536	40	2	0	2	48.623	40	6	1	2	70.056	100	5	0	4
36.711	80	4	2	1	54.687	80	2	1	2	71.526	10	4	1	4
38.083	10	3	3	1	55.953	100	6	0	3	74.677	40	1	7	0

34-0615		Quality: I	V3 O4						
CAS Number:			Vanadium Oxide						
Molecular Weight: 216.82			Ref: Anan'in, A. et al., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 20, 319 (1975)						
Volume[CD]: 604.85									
Dx: 4.762		Dm:							
S.G.: F									
Cell Parameters:									
a	8.457	b	c						
$\alpha$		$\beta$	$\gamma$						
SS/FOM: F16=27(0.023, 26)									
I/Coor:									
Rad: CuK $\alpha$									
Lambda: 1.5418									
Filter:									
d-sp: Guinier									
	2 $\theta$	int	h k l	2 $\theta$	int	h k l	2 $\theta$	int	h k l
	18.089	20	1 1 1	56.553	80	5 1 1	85.948	20	6 4 2
	29.837	65	2 2 0	62.027	90	4 4 0	88.793	45	7 3 1
	35.193	100	3 1 1	64.226	35		93.562	20	8 0 0
	36.727	20	2 2 2	70.357	10	6 2 0	101.24	45	6 6 0
	42.738	35	4 0 0	73.327	45	5 3 3	104.18	45	7 5 1
	53.011	45	4 2 2	74.334	65	6 2 2			

35-0361		Quality:	$\gamma$ -V2 O						
CAS Number:			Vanadium Oxide						
Molecular Weight: 117.88			Ref: Arbutov, M. et al., Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 17, 300 (1981)						
Volume[CD]: 10512.65									
Dx:		Dm:							
S.G.:									
Cell Parameters:									
a	20.54	b	20.43	c	25.05				
$\alpha$		$\beta$	90.5	$\gamma$					
SS/FOM: F30=2(0172.818)									
I/Coor:									
Rad: CrK $\alpha$									
Lambda: 2.2909									
Filter:									
d-sp: Debye-Scherrer									
	2 $\theta$	int	h k l	2 $\theta$	int	h k l	2 $\theta$	int	h k l
	11.438	40	$\bar{1}$ 0 3	39.491	40	[ $\bar{7}$ 0 7]	47.807	40	$\bar{5}$ 7 8
	11.468	40	0 1 3	39.581	60	[ $\bar{7}$ 4 5]	47.860	60	1 7 10
	11.483	40	1 0 3	39.599	100	[ $\bar{9}$ 0 1]	47.941	40	7 1 10
	18.586	40	$\bar{4}$ 0 2	39.618	80	[ $\bar{7}$ 3 6]	48.022	80	$\bar{1}$ 7 10
	18.705	40	4 0 2	39.654	60	9 0 1	48.103	40	5 7 8
	21.604	40	[2 2 5]	39.672	60	[9 1 0]	48.238	40	8 7 3
	21.711	40	[0 1 6]	39.874	90	[4 0 10]	48.375	40	4 7 9
	21.873	40	[3 0 5]	39.874	90	7 0 7	48.650	60	4 7 9
	21.928	60	[4 3 1]	42.132	40	[ $\bar{2}$ 9 3]	50.493	60	
	21.983	40	[4 3 1]	42.173	60	[1 6 9]	50.673	80	$\bar{8}$ 0 10
	22.783	40	[3 4 2]	43.682	90	[9 0 5]	50.946	90	0 0 14
	22.902	60	$\bar{2}$ 0 6	43.848	40	5 7 6	52.228	40	11 0 5
	28.454	60	[ $\bar{2}$ 5 5]	44.622	40	[10 0 2]	52.422	40	
	28.554	60	[2 3 7]	44.645	60	[ $\bar{2}$ 9 5]	55.439	60	$\bar{9}$ 7 6
	32.054	40	2 7 1	44.785	40	[6 8 2]	55.658	40	9 7 6
	33.928	40	[4 1 8]	44.902	40	[8 4 6]	55.805	40	3 7 12
	34.061	40	[7 3 2]	44.926	80	[0 10 2]	57.674	80	6 7 11
	34.604	60	[4 6 4]	46.358	40				
	34.742	40	[4 6 4]	47.780	60	$\bar{7}$ 1 10			

37-1306	Quality:	V 00.53
CAS Number:		Vanadium Oxide
Molecular Weight: 59.42		Ref: Westman, S., Acta Chem. Scand., 17, 749 (1963)
Volume[CD]: 3938.20		
Dx:	Dm:	
S.G.:		
Cell Parameters:		
a 14.68	b 14.60	c 17.89
$\alpha$	$\beta$ 90.39	$\gamma$
SS/FOM: F13=1(0162,829)		
I/lor:		
Rad. CuK $\alpha$		
Lambda: 1.5418		
Filter:		
d-sp: Guinier		

2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
11.498	5	1	0	2	43.680	100	5	5	0	57.768	5	4	1	10
39.539	50	5	0	5	44.956	10	1	3	8	63.278	20	10	0	0
39.804	80	5	0	5	47.988	20	7	0	4	63.644	10	0	10	0
42.097	5	2	0	8	50.682	10	8	0	2					
42.829	5	2	1	8	51.005	20	0	0	10					

38-0974	Quality: D	V 0
CAS Number:		Vanadium Oxide
Molecular Weight: 66.94		Ref: Mukherjee, A., J. Less-Common Met., 107, 89 (1985)
Volume[CD]:		
Dx:	Dm:	
S.G.:		
Cell Parameters:		
a	b	c
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
SS/FOM: F = <1 ( . . )		
I/lor:		
Rad. CrK $\alpha$		
Lambda: 2.2909		
Filter:		
d-sp:		

2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l
24.373	90				40.415	90				53.955	100			
26.980	20				41.265	90				63.106	10			
33.026	90				43.210	90				65.185	40			
36.175	60				49.843	90				77.027	30			

39-1181	Quality: *	V3 D5																																																																																																																																																																																																																		
CAS Number:		Vanadium Oxide																																																																																																																																																																																																																		
Molecular Weight: 232.82		Ref. Spilker, J., Glinnemann, J., Hahn, Th., Inst. für Kristallographie, Aachen, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1987)																																																																																																																																																																																																																		
Volume[CD]: 327.38																																																																																																																																																																																																																				
Dx: 4.724	Dm:																																																																																																																																																																																																																			
S.G.: P2/c (13)																																																																																																																																																																																																																				
Cell Parameters:																																																																																																																																																																																																																				
a 9.857	b 5.040	c 6.990																																																																																																																																																																																																																		
$\alpha$	$\beta$ 109.49	$\gamma$																																																																																																																																																																																																																		
SS/FDM: F30=20(,0090,170)																																																																																																																																																																																																																				
I/Cor:																																																																																																																																																																																																																				
Rad: CuK $\alpha$ 1																																																																																																																																																																																																																				
Lambda: 1.54051																																																																																																																																																																																																																				
Filter: Ni																																																																																																																																																																																																																				
d-sp: diffractometer																																																																																																																																																																																																																				
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>19.083</td><td>50</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>43.123</td><td>20</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>67.787</td><td>8</td><td>6</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>20.022</td><td>20</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>45.269</td><td>30</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td><td>68.207</td><td>15</td><td>5</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>27.030</td><td>70</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>45.473</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>68.645</td><td>20</td><td>6</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>27.446</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>52.428</td><td>45</td><td>6</td><td>1</td><td>0</td><td>75.372</td><td>8</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>31.137</td><td>70</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>53.337</td><td>50</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>77.443</td><td>8</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>33.955</td><td>100</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>56.357</td><td>50</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td><td>81.763</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>35.597</td><td>55</td><td>0</td><td>2</td><td>0</td><td>56.553</td><td>35</td><td>6</td><td>0</td><td>2</td><td>83.094</td><td>4</td><td>8</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>36.449</td><td>10</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>59.657</td><td>4</td><td>6</td><td>0</td><td>0</td><td>90.141</td><td>4</td><td>5</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>37.088</td><td>50</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td><td>61.155</td><td>10</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>92.090</td><td>4</td><td>9</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>38.370</td><td>10</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>62.882</td><td>20</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td><td>93.805</td><td>16</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>38.696</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>64.481</td><td>4</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>94.591</td><td>6</td><td>4</td><td>2</td><td>6</td></tr> <tr><td>40.614</td><td>40</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>64.909</td><td>30</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>40.725</td><td>30</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>66.163</td><td>10</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	19.083	50	2	0	0	43.123	20	2	1	3	67.787	8	6	0	4	20.022	20	1	1	0	45.269	30	0	2	2	68.207	15	5	1	2	27.030	70	0	0	2	45.473	4	2	2	2	68.645	20	6	2	2	27.446	4	2	0	2	52.428	45	6	1	0	75.372	8	0	4	0	31.137	70	1	1	2	53.337	50	2	2	2	77.443	8	2	2	4	33.955	100	3	1	0	56.357	50	1	1	4	81.763	4	0	4	2	35.597	55	0	2	0	56.553	35	6	0	2	83.094	4	8	0	0	36.449	10	1	1	2	59.657	4	6	0	0	90.141	4	5	3	2	37.088	50	3	1	2	61.155	10	1	3	2	92.090	4	9	1	2	38.370	10	2	0	2	62.882	20	3	3	0	93.805	16	8	2	0	38.696	4	4	0	0	64.481	4	1	3	2	94.591	6	4	2	6	40.614	40	1	2	1	64.909	30	3	3	2						40.725	30	4	1	1	66.163	10	2	0	4					
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l																																																																																																																																																																																																						
19.083	50	2	0	0	43.123	20	2	1	3	67.787	8	6	0	4																																																																																																																																																																																																						
20.022	20	1	1	0	45.269	30	0	2	2	68.207	15	5	1	2																																																																																																																																																																																																						
27.030	70	0	0	2	45.473	4	2	2	2	68.645	20	6	2	2																																																																																																																																																																																																						
27.446	4	2	0	2	52.428	45	6	1	0	75.372	8	0	4	0																																																																																																																																																																																																						
31.137	70	1	1	2	53.337	50	2	2	2	77.443	8	2	2	4																																																																																																																																																																																																						
33.955	100	3	1	0	56.357	50	1	1	4	81.763	4	0	4	2																																																																																																																																																																																																						
35.597	55	0	2	0	56.553	35	6	0	2	83.094	4	8	0	0																																																																																																																																																																																																						
36.449	10	1	1	2	59.657	4	6	0	0	90.141	4	5	3	2																																																																																																																																																																																																						
37.088	50	3	1	2	61.155	10	1	3	2	92.090	4	9	1	2																																																																																																																																																																																																						
38.370	10	2	0	2	62.882	20	3	3	0	93.805	16	8	2	0																																																																																																																																																																																																						
38.696	4	4	0	0	64.481	4	1	3	2	94.591	6	4	2	6																																																																																																																																																																																																						
40.614	40	1	2	1	64.909	30	3	3	2																																																																																																																																																																																																											
40.725	30	4	1	1	66.163	10	2	0	4																																																																																																																																																																																																											

39-0773	Quality: 0	V2 0																																																																																										
CAS Number:		Vanadium Oxide																																																																																										
Molecular Weight: 117.88		Ref. Mukherjee, A., J. Less-Common Met., 107, 89 (1985)																																																																																										
Volume[CD]:																																																																																												
Dx:	Dm:																																																																																											
S.G.:																																																																																												
Cell Parameters:																																																																																												
a	b	c																																																																																										
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$																																																																																										
SS/FDM: F = <1 [ . . ]																																																																																												
I/Cor:																																																																																												
Rad: CrK $\alpha$																																																																																												
Lambda: 2.2909																																																																																												
Filter:																																																																																												
d-sp:																																																																																												
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2<math>\theta</math></th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>24.380</td><td>50</td><td></td><td></td><td></td><td>41.265</td><td>20</td><td></td><td></td><td></td><td>62.212</td><td>10</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>26.988</td><td>20</td><td></td><td></td><td></td><td>41.784</td><td>20</td><td></td><td></td><td></td><td>65.185</td><td>10</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>33.140</td><td>50</td><td></td><td></td><td></td><td>42.930</td><td>100</td><td></td><td></td><td></td><td>76.807</td><td>50</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>36.312</td><td>20</td><td></td><td></td><td></td><td>49.960</td><td>20</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>40.605</td><td>100</td><td></td><td></td><td></td><td>54.058</td><td>60</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	24.380	50				41.265	20				62.212	10				26.988	20				41.784	20				65.185	10				33.140	50				42.930	100				76.807	50				36.312	20				49.960	20									40.605	100				54.058	60								
2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l	2 $\theta$	int	h	k	l																																																																														
24.380	50				41.265	20				62.212	10																																																																																	
26.988	20				41.784	20				65.185	10																																																																																	
33.140	50				42.930	100				76.807	50																																																																																	
36.312	20				49.960	20																																																																																						
40.605	100				54.058	60																																																																																						

39-0774		Quality:	V2 03												
CAS Number:			Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 149.88			Ref: Mukherjee, A., J. Less-Common Met., 107, 89 (1985)												
Volume[CD]: 592.15															
Dx: Dm:															
S.G.:															
Cell Parameters:															
a 13.68 b 4.98 c 8.57															
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$															
SS/FOM: F17=<1 (0.150,317)															
I/coor:															
Rad: CuK $\alpha$															
Lambda: 2.2909															
Filter:															
d-sp:															
	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
	24.380	50	2	1	1	37.176	90	3	0	3	54.044	50	1	0	5
	27.113	50				40.407	50	4	0	3	55.589	90	2	0	5
	28.020	100	4	0	1	42.364	50	5	1	2	57.541	20	8	1	1
	28.278	5	1	1	2	43.231	20	6	1	0	60.588	10	7	1	3
	29.825	5	2	1	2	44.811	10	4	2	0	65.159	5	1	3	3
	33.150	50	4	1	1	49.843	20	3	1	4	70.484	50	6	3	1

41-1426		Quality: *	V2 05												
CAS Number:			Vanadium Oxide												
Molecular Weight: 181.88			Ref: Schulz, D., Larson, F., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1988)												
Volume[CD]: 179.55															
Dx: 3.364 Dm: 3.320															
S.G.: Pmmn (59)															
Cell Parameters:															
a 11.51 b 3.565 c 4.372															
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$															
SS/FOM: F30=92(0.096, 34)															
I/coor: 1.6															
Rad: CuK $\alpha$															
Lambda: 1.54178															
Filter: Graph															
d-sp: diffractometer															
Mineral Name:															
Shcherbinaite, syn															
	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
	15.349	33	2	0	0	47.839	8	3	0	2	63.803	<1	0	0	3
	20.262	100	0	0	1	48.828	8	0	1	2	64.236	2	5	1	2
	21.711	27	1	0	1	49.499	2	1	1	2	64.376	3	1	0	3
	25.561	4	2	0	1	51.209	16	0	2	0	64.556	3	6	0	2
	26.126	75	1	1	0	51.491	3	2	1	2	64.707	2	8	0	0
	31.004	52	3	0	1	51.819	2	5	1	1	65.077	1	4	2	1
	31.004	52	4	0	0	52.008	7	6	0	1	66.047	3	7	1	1
	32.363	23	0	1	1	52.509	1	4	0	2	66.047	3	2	0	3
	33.293	7	1	1	1	53.777	2	2	2	0	67.770	2	0	2	2
	34.281	25	3	1	0	55.840	6	0	2	1	68.321	2	1	2	2
	36.021	3	2	1	1	56.248	2	1	2	1	68.577	1	8	0	1
	37.370	2	4	0	1	58.077	1	2	2	1	68.847	2	3	0	3
	40.178	1	3	1	1	58.129	1	5	0	2	69.628	3	0	1	3
	41.257	11	0	0	2	58.497	3	6	1	1	69.967	1	2	2	2
	42.015	5	1	0	2	58.990	6	4	1	2	70.122	1	5	2	1
	44.273	3	2	0	2	60.037	3	7	0	1	70.122	1	1	1	3
	44.419	<1	5	0	1	61.070	8	3	2	1	70.345	3	6	1	2
	45.451	10	4	1	1	61.070	8	4	2	0	71.739	2	7	0	2
	47.321	14	6	0	0	62.077	9	7	1	0	71.796	2	2	1	3

42-0876		Quality: *	V 02																							
CAS Number:			Vanadium Oxide																							
Molecular Weight: 82.94			Ref. Oka, Y., Yao, T., Yamamoto, N., J. Solid State Chem., 86, 116 (1990)																							
Volume[CD]: 548.80																										
Dx: 4.015			Dm: 4.010																							
S.G.: P42/nmc (137)																										
Cell Parameters:																										
a 8.450			b			c 7.686																				
$\alpha$			$\beta$			$\gamma$																				
SS/FOM: F30=28(,0096,111)																										
I/Coor:																										
Rad: MoKa																										
Lambda: 0.7107																										
Filter:																										
d-sp: diffractometer																										
			2 $\theta$				int				h				k				l							
14.881			100				1 1 0				49.261				2 3 1 3				75.709				3 [ 5 1 4 ]			
25.462			15				1 0 2				49.659				4 4 2 1				76.236				2 5 4 2			
26.280			5				2 1 1				49.870				3 1 1 4				78.791				1 2 1 6			
29.922			56				2 2 0				55.410				7 5 1 0				80.273				2 5 5 0			
33.252			20				2 1 2				55.673				5 4 3 1				83.335				2 6 4 1			
33.499			10				3 1 0				56.945				6 2 2 4				83.944				2 7 0 2			
35.545			3				3 1 1				59.703				7 4 3 2				85.338				2 6 0 4			
42.774			3				4 0 0				60.092				4 5 2 1				86.011				1 [ 6 3 3 ]			
45.516			41				3 3 0				64.024				8 5 2 2				98.838				2 5 1 6			
45.794			22				4 1 1				66.266				4 6 0 0				99.213				2 7 4 2			
47.279			10				0 0 4				67.699				8 3 3 4											
48.117			3				4 2 0				68.558				2 6 1 1											

42-1263		Quality:	V 9 0																							
CAS Number:			Vanadium Oxide																							
Molecular Weight: 474.47			Ref. Bugachuk, N., Khaenko, B., Fomicheva, S., Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 25, 1118 (1990)																							
Volume[CD]: 1373.66																										
Dx: 6.137			Dm:																							
S.G.: P																										
Cell Parameters:																										
a 8.757			b			c 17.91																				
$\alpha$			$\beta$			$\gamma$																				
SS/FOM: F30=1(0.160,158)																										
I/Coor:																										
Rad: CrKa																										
Lambda: 2.2909																										
Filter:																										
d-sp:																										
			2 $\theta$				int				h				k				l							
20.258			20				2 0 0				46.610				50 4 2 1				64.376				10 2 2 11			
26.914			10				1 0 5				48.238				50 3 2 6				64.828				10 6 1 1			
29.159			50				2 2 1				49.525				10				65.133				20 5 2 6			
29.756			50				0 0 6				51.345				10 [ 3 0 8 ]				65.442				20 4 4 5			
32.172			10				3 1 0				52.164				80 4 3 0				68.708				80 5 4 0			
32.655			10				3 1 1				53.177				20 5 1 0				69.171				20			
36.805			50				3 2 0				53.445				20 5 1 1				70.297				10 6 1 5			
37.120			50				3 2 1				53.886				10 3 3 6				70.600				10 [ 5 4 3 ]			
37.603			10				2 1 6				55.990				10 4 2 6				71.401				20 [ 4 2 10 ]			
38.100			10				1 1 7				56.027				10 4 1 7				72.222				20 6 3 0			
41.265			100				4 0 0				58.516				20 5 0 5				72.543				10 6 3 1			
42.214			100				2 2 6				59.640				100 4 4 0				72.802				50 6 1 6			
42.506			80				4 1 0				61.660				10 [ 2 1 1 ]				74.334				10 5 4 5			
43.715			80				3 3 0				61.797				20 5 3 0				75.442				10 2 2 13			
44.141			50				3 3 1				62.304				100 0 0 12				75.563				100 6 2 6			
44.553			10				3 1 6				63.734				50 6 0 0				77.398				100 4 0 12			
44.832			10				3 2 5				63.881				20 6 0 1											
46.363			50				4 2 0				64.276				20 5 0 7											

43-1050		Quality: C		V6 013										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 513.64				Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)										
Volume[CD]: 436.80														
Dx: 3.905		Dm:												
S.G.: C2/m (12)														
Cell Parameters:														
a 11.92		b 3.68		c 10.13										
$\alpha$		$\beta$ 100.67		$\gamma$										
SS/FOM: F30=212(,0042, 34)														
I/Cor: 1.61														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.54056														
Filter:														
d-sp: calculated														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
8.875	26	0	0	1	33.471	37	3	1	1	46.476	3	6	0	0
15.122	43	2	0	0	35.802	<1	3	1	1	46.643	<1	6	0	2
16.037	10	2	0	1	35.936	9	3	1	2	49.205	<1	6	0	1
17.803	29	0	0	2	36.055	5	0	0	4	49.496	32	0	2	0
18.963	5	2	0	1	36.145	16	1	1	3	50.284	1	4	0	5
21.115	2	2	0	2	36.883	3	4	0	3	50.391	1	0	2	1
25.346	100	1	1	0	38.336	6	1	1	3	51.120	2	2	0	5
25.561	<1	2	0	2	38.472	9	4	0	2	51.420	2	1	1	5
26.418	5	1	1	1	40.226	3	3	1	2	52.059	2	2	2	0
26.839	75	0	0	3	40.415	2	3	1	3	52.402	1	2	2	1
27.386	5	1	1	1	42.008	<1	2	0	4	52.402	1	5	1	2
28.281	5	2	0	3	42.994	2	4	0	4	52.519	1	4	0	4
30.136	37	4	0	1	43.318	<1	1	1	4	53.014	2	0	2	2
30.283	<1	1	1	2	45.317	1	5	1	1	53.357	<1	3	1	4
30.516	9	4	0	0	45.516	39	0	0	5	53.502	6	2	2	1
31.983	5	1	1	2	45.620	44	6	0	1	53.502	6	6	0	2
32.399	3	4	0	2	45.828	<1	1	1	4	53.648	5	3	1	5
33.471	37	3	1	0	46.198	2	3	1	3	53.917	6	6	0	4
33.471	37	4	0	1	46.476	3	3	1	4	54.179	8	1	1	5

43-1051		Quality: C		V 02										
CAS Number:				Vanadium Oxide										
Molecular Weight: 82.94				Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)										
Volume[CD]: 118.30														
Dx: 4.657		Dm:												
S.G.: P2 <sub>1</sub> /c (14)														
Cell Parameters:														
a 5.751		b 4.537		c 5.382										
$\alpha$		$\beta$ 122.64		$\gamma$										
SS/FOM: F30=79(,0097, 39)														
I/Cor: 3.25														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.54056														
Filter:														
d-sp: calculated														
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l
18.304	<1	1	0	0	51.243	<1	2	1		64.466	3	1	3	0
26.864	6	1	1	1	52.705	<1	3	1	2	64.783	6	4	0	2
26.864	6	1	1	0	52.816	4	1	2	2	64.970	9	0	3	1
27.795	100	0	1	1	52.816	4	3	1	1	64.970	9	0	1	3
33.389	4	1	0	2	52.928	3	1	2	1	66.600	1	2	2	3
36.889	14	2	0	2	53.007	1	1	0	2	66.875	<1	2	2	1
36.979	34	2	1	1	55.272	19	1	3		68.039	<1	1	2	3
37.088	30	2	0	0	55.272	19	2	2	2	68.207	<1	1	2	2
38.978	1	1	1	2	55.450	25	2	2	0	70.128	<1	1	0	4
39.128	1	1	1	1	55.552	22	2	1	1	70.254	8	2	3	1
39.714	5	0	2	0	56.850	3	1	1	3	70.527	6	2	0	2
39.714	5	0	0	2	57.012	3	3	0	0	71.357	1	3	0	4
42.078	12	2	1	2	57.012	3	1	1	2	71.357	1	3	2	3
42.268	11	2	1	0	57.424	16	0	2	2	71.557	1	1	3	2
44.014	1	1	2	1	60.527	3	3	1	3	71.689	<1	3	2	0
44.014	1	1	2	0	60.848	<1	3	1	0	71.771	3	4	1	3
44.645	3	0	2	1	64.341	2	3	2	2	72.030	4	4	1	1
44.645	3	0	1	2	64.466	3	3	2	1	73.633	<1	2	2	1
48.430	2	3	0	2	64.466	3	1	3	1	73.633	<1	2	3	2

44-0252		Quality: I		V 02											
CAS Number:				Vanadium Oxide											
Molecular Weight: 82.94				Ref. Rogers, K., Powder Diffraction, 8, 240 (1993)											
Volume[CD]: 118.07															
Dx: 4.666				Dm:											
S.G.: P2 <sub>1</sub> /c (14)															
Cell Parameters:															
a 5.792				b 4.526				c 5.382							
$\alpha$				$\beta$ 122.60				$\gamma$							
SS/FOM: F30=26(0.027, 43)															
I/Cor:															
Rad: CuK $\alpha$ 1															
Lambda: 1.54056															
Filter:															
d-sp:															
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	
26.920	8	1	1	$\bar{1}$	52.840	4	3	1	$\bar{1}$	65.100	6	0	3	1	
26.920	8	1	1	0	52.960	5	1	2	$\bar{2}$	66.680	<1	2	2	$\bar{3}$	
27.860	100	0	1	1	52.960	5	1	0	2	66.880	<1	2	2	1	
33.400	5	1	0	$\bar{2}$	55.280	11	2	1	$\bar{3}$	68.120	<1	1	2	$\bar{3}$	
36.920	17	2	0	$\bar{2}$	55.400	15	2	2	$\bar{2}$	68.280	<1	1	2	2	
37.000	32	2	1	$\bar{1}$	55.540	25	2	2	0	68.440	<1	4	1	$\bar{2}$	
37.000	32	2	0	0	55.540	25	2	1	1	70.160	3	2	0	$\bar{4}$	
39.040	<1	1	1	$\bar{2}$	56.840	3	1	1	$\bar{3}$	70.440	9	2	3	$\bar{1}$	
39.160	<1	1	1	1	57.000	2	3	0	0	70.440	9	2	0	2	
39.760	4	0	0	2	57.000	2	1	1	2	71.320	1	3	0	$\bar{4}$	
39.760	4	0	2	0	57.500	19	0	2	2	71.480	1	3	2	$\bar{3}$	
42.120	12	2	1	$\bar{2}$	60.560	2	3	1	$\bar{3}$	71.720	1	1	3	$\bar{2}$	
42.240	12	2	1	0	60.800	<1	3	1	0	71.720	1	3	2	0	
44.080	1	1	2	$\bar{1}$	64.420	2	3	2	$\bar{2}$	71.800	3	4	1	$\bar{3}$	
44.080	1	1	2	0	64.560	2	3	2	$\bar{1}$	71.800	3	1	3	1	
44.680	4	0	1	2	64.560	2	1	3	$\bar{1}$	72.037	<1	4	1	$\bar{1}$	
44.680	4	0	2	1	64.680	3	1	3	0	73.800	<1	2	1	$\bar{4}$	
48.420	1	3	0	$\bar{2}$	64.780	6	4	0	$\bar{2}$	73.800	<1	2	3	$\bar{2}$	
52.840	4	3	1	2	65.000	6	0	1	3	73.940	1	2	3	0	

44-0253		Quality: *		V 02											
CAS Number:				Vanadium Oxide											
Molecular Weight: 82.94				Ref. Rogers, K., Powder Diffraction, 8, 240 (1993)											
Volume[CD]: 59.22															
Dx: 4.651				Dm:											
S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)															
Cell Parameters:															
a 4.554				b				c 2.855							
$\alpha$				$\beta$				$\gamma$							
SS/FOM: F15=114(0.088, 15)															
I/Cor:															
Rad: CuK $\alpha$ 1															
Lambda: 1.54056															
Filter:															
d-sp:															
$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	$2\theta$	int	h	k	l	
27.690	100	1	1	0	55.360	43	1	2	1	70.160	13	0	3	1	
37.120	59	0	1	1	57.160	19	2	2	0	72.320	19	1	1	2	
39.560	7	0	2	0	64.680	8	1	3	0	73.600	1	1	3	1	
42.280	21	1	1	1	65.300	5	0	0	2	75.169	<1	2	3	0	
44.440	5	1	2	0	66.640	1	[	2	2	1]	79.120	2	0	2	2



45-1074		Quality: I		β-V2 O5										
CAS Number:		Vanadium Oxide		Ref: Volkov, V et al., Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 24, 1568 (1988)										
Molecular Weight: 181.88														
Volume[CD]: 2556.94														
Dx: 4.252		Dm: 4.160												
S.G.:														
Cell Parameters:														
a	14.25	b		c	12.57									
α		β		γ										
SS/FOM: F30=3(0.048,227)														
I/σcor:														
Rad: CuKα														
Lambda: 1.5418														
Filter:														
d-sp: diffractometer														
2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l
12.404	100	2	0	0	44.073	1	0	4	5	65.597	21	4	8	4
14.091	12	0	0	2	45.067	75	0	2	6	66.174	5	[ 9	4	2]
18.947	90	2	2	1	48.211	20	0	5	5	66.493	2	2	6	7
24.999	50	4	0	0	50.583	8	0	4	6	67.141	15	0	0	9
26.554	15	3	3	0	51.099	27	0	1	7	67.360	14	0	10	2
27.920	96	2	4	0	52.228	4	2	4	6	69.055	3	0	8	6
28.373	80	0	3	3	52.747	2	0	2	7	70.417	13	[ 3	1	9]
28.860	92	2	4	1	53.411	4	1	6	5	70.600	10	[ 8	7	1]
31.115	35	2	3	3	54.899	6	4	6	4	71.904	1	[ 8	7	2]
31.429	65	2	4	2	56.027	28	0	8	3	72.868	5	[11	0	0]
34.466	3	0	5	2	57.754	10	1	4	7	74.677	2	0	11	2
34.798	2	1	3	4	58.763	20	0	9	1	74.953	3	0	8	7
35.611	2	4	4	0	59.767	50	4	8	2	76.807	1	[ 2	0	10]
38.167	8	0	5	3	60.240	6	[ 7	6	1]	78.380	10	[ 7	5	7]
38.421	7	[ 2	1	5]	60.941	3	0	5	7	81.503	2	[11	5	0]
40.189	13	2	5	3	64.727	20	7	7	0	81.924	1	[10	1	6]
40.547	95	0	3	5	64.930	20	0	6	7					
42.359	1	3	6	0	65.545	20	3	3	8					

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Cui, D. Da and W. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **133**, p. 225, (1998).
- [2] M. Demeter, M. Neumann and W. Reichelt, *Surface Science* **454**, p. 41, (2000).
- [3] G. Nihoul, Ch. Leroux, V. Madigou and J. Durak, *Solid State Ionics* **117**, p. 105, (1999).
- [4] D. P. Partlow, S. R. Gurkovich, K. C. Radford, and L. J. Denes, *J. Appl. Phys.* **70**, p.443, (1991).
- [5] S. Surnev, M.G. Ramsey and F.P. Netzer, *Progr. Surf. Sci.* **73**, p. 117, (2003).
- [6] F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, p. 34, (1959).
- [7] D. Adler, *Rev. Mod. Phys.* **40**, p. 714, (1968).
- [8] M. Imada, A. Fujomore and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, p. 1039, (1998).
- [9] Ch. Leroux, G. Nihoul and G. Van Tendeloo, *Phys. Rev. B* **57**, p. 5111, (1998).
- [10] Y. Oka, S. Sato, T. Yao and N. Yamamoto, *J. Solid State Chem.* **141**, p. 594, (1998).
- [11] J. Galy, *J. Solid State Chem* **148**, p. 224, (1999).
- [12] D. Hagrman, J. Zubieta, C. J. Warren, L. M. Meyer, M. M. J. Treacy and R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **138**, p. 178, (1998).
- [13] F. Sediri, F. Touati and N. Gharbi, *Materials Science and Engineering: B*, **129**, p. 251, (2006).
- [14] Z. Gui, R. Fan, X. H. Chen and Y. C. Wu, *J. Solid State Chem.*, **157**, p. 250, (2001).
- [15] I. Duribreux, C. Dion, F. Abraham and M. Saadi, *J. Solid State Chem.*, **146**, p. 258 (1999).
- [16] C. H. Griffiths and H. K. Eastwood, *J. Appl. Phys.* **45**, p. 2201, (1974).
- [17] A. Razavi, T. Hughes, J. Antinovitch, and J. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, p. 1310, (1989).
- [18] K. Okazaki, H. Wadati, A. Fujimori, M. Onoda, Y. Muraoka and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **69**, p. 165104, (2004).
- [19] J. Y. Suh, R. Lopez, L. C. Feldman and R. F. Haglund Jr., *J. Appl. Phys.* **96**, p. 1209, (2004).
- [20] T. D. Manning and I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.* **14**, p. 2554, (2004).
- [21] D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J. C. Kieffer and M. A. El Khakani, *Appl. Phys. Lett.* **87**, p. 051910, (2005).
- [22] F. Guinneton, L. Sauques, J. C. Valmalette, F. Cros and J. R. Gavarri, *Thin Solid Films* **446**, p. 287, (2004).
- [23] J. Cui, D. Da and W. Jiang, *Applied Surface Science* **133**, p. 225, (1998).
- [24] F. Guinneton, L. Sauques, J. C. Valmalette, F. Cros and J. R. Gavarri, *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005), p. 63
- [25] C. C. Y. Kwan, C. H. Griffiths and H. K. Eastwood, *Appl. Phys. Lett.* **20**, p. 93, (1972).
- [26] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa and K. Yoshimura, *Appl. Surf. Sci* **244**, p. 449, (2005).
- [27] P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura, K. Igarashi, S. Tanemura, K. Macák and U. Helmersson, *Thin Solid Films* **375**, p. 128, (2000).
- [28] E. N. Fuls, D. H. Hensler and A. R. Ross, *Appl. Phys. Lett.* **10**, p. 199, (1967).
- [29] T. Christmann, B. Felde, W. Niessner, D. Schalch and A. Scharmann, *Thin Solid Films* **287**, p. 134, (1996).
- [30] S. Lu, L. Hou and F. Gan, *Thin Solid Films* **353**, p. 40, (1999).
- [31] Y. Ningyi, L. Jinhua and L. Chenglu, *Appl. Surf. Sci.* **191**, p. 176, (2002).
- [32] F. Bêteille, L. Mazerolles and J. Livage, *Materials Research Bulletin* **34**, p. 2177, (2000).
- [33] G. Golan, A. Axelevitch, B. Sigalov and B. Gorenstein, *Microelectronics Journal* **34**, p. 255, (2003).
- [34] X. Yi, C. Chen, L. Liu, Y. Wang, B. Xiong, H. Wang and S. Chen, *Infrared Physics & Technology* **44**, p. 137, (2003).
- [35] J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **3**, p. 490, (1971).
- [36] C. Sommers, R. DE. Groot, D. Kaplan and A. Zylberstein, *J. Phys. (Paris) Lett.* **36**, L157 (1975)
- [37] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi, *Phys. Rev. B* **41**, p. 4993, (1990).
- [38] M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, Y.J. Ma, C.T. Chen, F. Sette, A. Fujimori, Y. Ueda and K. Kosuge, *Phys. Rev. B* **43**, p. 7263, (1991).
- [39] D. Paquet and P. Leroux-Hugon, *Phys. Rev. B* **22**, p. 5284, (1980).
- [40] A. Zylbersztein and N. F. Mott, *Phys. Rev. B* **11**, p. 4383, (1975).
- [41] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, and P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, p. 3389, (1994).
- [42] T. M. Rice, H. Launois, and J. P. Pouget, *Phys. Rev. Lett.* **73**, p. 3042, (1994).
- [43] J. P. Pouget, H. Launois, T. M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, and P. Hagenmuller, *Phys. Rev. B* **10**, p. 1801, (1977).
- [44] J. P. Pouget, H. Launois, J. P. D'Haenens, P. Merenda and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **35**, p. 873, (1975).
- [45] Okazaki, H. Wadati, A. Fujimori, M. Onoda, Y. Muraoka and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **69**, p. 165104, (2004).
- [46] S. Biermann, A. Poteryaev, A.I. Lichtenstein and A. Georges, *Phys. Rev. Lett.* **94**, p. 026404, (2005).
- [47] A. Continenza, S. Massida and M. Posternak, *Phys. Rev. B*, **60**, p. 15699, (1999).
- [48] R.J.O. Mossaneck and M. Abbate, *Solid State Commun.* **135**, p. 189, (2005).

- 
- [49] E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, W.H. Smyrl and A. Gorenstein, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **56**, p. 249, (1999).
- [50] R. Rellaa, P. Siciliano, A. Cricenti, R. Generosi, M. Girasole, L. Vanzetti, M. Anderle and C. Coluzza, *Thin Solid films* **349**, p. 254, (1999).
- [51] G. Gu, *et al*, *Nature Mater.* **2**, p. 316, (2003).
- [52] M. A. Sobhan, M. R. Islam, K. A. Khan, *Applied Energy* **64**, p. 345, (1999).
- [53] S. Berg, H. O. Blom, T. Larsson and C. Nender, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **5**, p. 202, (1987).
- [54] S. Berg, T. Larsson, C. Nender and H. O. Blom, *J. Appl. Phys.* **63**, p. 887, (1988).
- [55] T. Larsson, H. O. Blom, C. Nender and S. Berg, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **6**, p. 1832, (1988).
- [56] S. Berg, H. O. Blom, M. Moradi, C. Nender and T. Larsson, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **7**, p. 1225, (1989).
- [57] H. P. Klug, L. E. Alexander, “*X-ray diffraction procedures*”, John Wiley & Sons, . New York (1974).
- [58] V. P. Filonenko, M. Sundberg, P. E. Werner and I. P. Zibrov, *Acta. Cryst. B.*, **60**, p. 375, (2004).