

文章编号: 0258-7025(2010)02-0560-07

单斜型二氧化钒材料光电性质的 理论研究

王晓中 何捷 刘强 宋婷婷 王玲珑 郭英杰 林理彬

(四川大学物理系辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064)

摘要 采用原子簇嵌入模式的电荷自洽离散变分法(SCC-DV- X_σ -ECM)对单斜型 VO₂ 的电子结构和光电性质进行了计算。计算结果表明,单斜型 VO₂ 带隙宽度为 0.4411 eV,费米能级在带隙中间以上 0.00365 eV 靠近导带处,和实验数据符合得很好。单斜型 VO₂ 的总能(-568.18 eV)比金红石型 VO₂ (-470.33 eV)小,说明外加能量如升高温度会使单斜型 VO₂ 相变至金红石型 VO₂。吸收系数在低频率段和实验情形符合得很好,光电导率在 2.5~13.5 eV 的变化趋势和其他的理论分析是一致的。

关键词 光电性质;带隙宽度;电荷自洽离散变分法;二氧化钒

中图分类号 O73;O614.51⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103702.0560

Theoretical Research of Photoelectric Properties of Monoclinic VO₂ Material

Wang Xiaozhong He Jie Liu Qiang Song Tingting

Wang Linglong Guo Yingjie Lin Libin

(Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education,
Department of Physics, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China)

Abstract Electronic structure and photoelectrical properties of monoclinic VO₂ are studied with self consistent of charge-discrete variation-embedded cluster model (SCC-DV- X_σ -ECM) method. The results show that the energy gap is 0.4411 eV and Fermi energy level is 0.00365 eV above the center of energy gap and is close with conduction band, as accords with the experimental data very well. The total energy of monoclinic VO₂ (-568.18 eV) is lower than the one of rutile VO₂ (-470.33 eV), so it can undergo a transition into the later with external energy such as increasing temperature. Absorption coefficient accords with the experimental data in the low frequencies and conductance is consistent with other theoretical analysis in 2.5~13.5 eV.

Key words photoelectric properties; energy gap; self consistent of charge-discrete variation-embedded cluster model; VO₂

1 引 言

VO₂ 在 68 °C 左右发生低温半导体态到高温金属态的相变^[1],同时其光电性质发生突变。VO₂ 的相变性质使其具有广泛的应用前景,如 VO₂ 红外脉冲激光防护膜、非制冷红外探测材料、光盘材料、全息存储材料、新型 MOS 晶体管开关电路、相变型红

外微开关、红外辐射测热计、可变反射镜、电致变色显示材料等。因此对 VO₂ 的研究具有十分重要的意义。在近年来的文献中,对氧化钒已经有了不少的实验和理论研究^[2~13],但是由于单斜结构比较复杂,其对称性的选择较为困难,因此计算难度较大,发表的理论计算结果很少。本文采用原子簇嵌入模

收稿日期:2009-03-05;收到修改稿日期:2009-04-20

基金项目:国家自然科学基金(10875083)资助项目。

作者简介:王晓中(1983—),男,硕士研究生,主要从事半导体薄膜材料研究。E-mail:achilles1957@163.com

导师简介:何捷(1969—),女,博士,教授,主要从事薄膜材料与器件等方面的研究。

E-mail:hejie@scu.edu.cn(通信联系人)

式的电荷自洽离散变分方法(SCC-DV-X_α-ECM)^[14]对单斜型 VO₂ 进行了严格的计算。对单斜型 VO₂ 的结构选取了比较合理的计算模型,再对其电子结构和光电性质进行了计算,所用理论和有关结果可进一步推广应用于其他半导体材料电子结构和光电性质的理论研究。

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha_1}}\right)\phi_k(r_1) + \left[\sum_{k=1}^n \left|\phi_k(r_1)\right|^2 \frac{d_{r_2}}{r_{12}}\right]\phi_k(r_1) - \left[\sum_{k=1}^n \frac{\phi_k^*(r_2)\phi_k^*(r_1)\phi_k^*(r_2)\phi_k^*(r_1)d_{r_2}}{\phi_k^*(r_2)\phi_k^*(r_1)r_{12}}\right]\phi_k(r_1) = E_k\phi_k(r_1), \quad (1)$$

式中第一项为单电子在核势场中的哈密顿量,第二项为所有电子作用于 r₁ 处电子的库仑势,第三项为交换关联势, Z_α 为第 α 个原子核所带电量, r₁ 为单电子位置坐标, r_{α₁} 为第 α 个原子核与单电子的距离, φ(r₁) 为单电子的波函数^[15]。在此基础上,Slater 进一步假定,以自由电子气体的均匀电荷密度,作为平均交换电荷密度的近似。之后,Hohenberg-Kohn-Sham 理论又给以修正,得到交换关联势为

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi}\rho(\mathbf{r}_1)\right]^{1/3}, \quad \frac{2}{3} \leq \alpha \leq 1, \quad (2)$$

式中 α 为常数,其取值可调,与材料有关。

相应的薛定谔方程为

$$\left\{\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha_1}}\right) + \sum_{k=1}^n \left|\phi_k(r_{21})\right|^2 \frac{d_{r_2}}{r_{12}} - 3\alpha \left[\frac{3}{8\pi}\rho(\mathbf{r}_1)\right]^{1/3}\right\}\phi_k(r_1) = E_k\phi_k(r_1). \quad (3)$$

为了求解薛定谔方程,采用原子簇嵌入模式的电荷自洽离散变分法,既可以提高计算效率,也可以得到较好的计算精度。

2.2 晶体结构与计算模型的选取

1) 单斜 VO₂ 的空间群为 P2₁/c(14), 晶格常数为 a = 0.5743 nm, b = 0.4517 nm, c = 0.5375 nm, β = 122.61°。以顶角为坐标原点时,原子坐标为 V(0.242, 0.975, 0.025) O₍₁₎, (0.1, 0.21, 0.20) O₍₂₎, (0.39, 0.69, 0.29)。在单斜 VO₂ 结构中,沿着氧八面体和相邻两个八面体共边连接成长链的力向上形成 V—V 时,钒原子间距离按 0.265 nm 和 0.312 nm 的长度交替变化。使用的初始原子团簇为 O₂V₂O₄O₄, 如图 1 中有标示的小球所示,包括了 2 个 V⁴⁺ 离子和 10 个 O²⁻ 离子,共 12 个离子,对称性取为 D_{2h}, 其中考虑了 V—V 键长度的交替变化。坐标原点选在 V—V 键中心,4 种势类型的坐标依次为: O(0.00000, 2.47825, 0.00000), V(0.00000, 0.00000, 2.50775), O(3.60232, 0.00000, 2.50775), O(0.00000, 2.42084, 5.45994)。另外还选择了另一种初始原子团簇 O₂V₁O₂O₂, 包括了 1 个 V⁴⁺ 离子和 6 个 O²⁻ 离子,共 7 个离子,对称性亦取为 D_{2h}, 但对 V—V 键长近似地取了平均值,没有完全反映真实晶体中 V—V 键长度的交替变化。通过计算结果

2 理论与计算模型

2.1 基本理论方法

使用密度泛函理论的 Hartree-Fock-Slater 方法进行计算。在 Born-Oppenheimer 近似(绝热近似)下,进一步假设电子是在原子核和其他电子所形成的平均场中运动(单电子近似),得到

和实验的对比可以看出,由于前者所选的初始原子簇比较真实地模拟了单斜 VO₂ 的结构,因此和实验结果符合得很好。

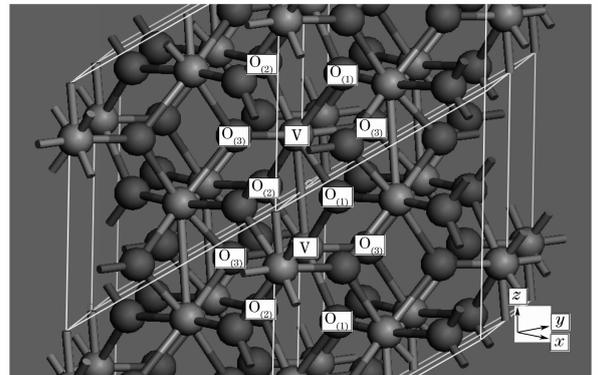


图 1 晶体结构图

Fig. 1 Graph of crystal structure

2) 所有计算过程是一个自洽的过程,计算的精度大于 10⁻⁵。为了保证收敛,使用了球型漏斗势。其中 V⁴⁺ 球型漏斗势势阱参数为: 势阱半径为 4.8 eV, 阱深 6.0 eV。O²⁻ 球型漏斗势势阱参数为: 势阱半径为 2.5 eV, 阱深 6.0 eV。

3) 为了节约计算时间,采用了冻结内层轨道电子近似,对 V⁴⁺: 冻结 1s²2s²2p⁶ 轨道,对 O²⁻: 冻结 1s² 轨道。

4) 在嵌入的微晶中,原子数目多少的选取十分重要,太少不能正确反映晶体的特征;太多会导致计算量的过分繁重,超过所用计算机的内存,在选择时依照其结构对称性原则选取了 495 个原子组成的微晶。

3 结果与讨论

3.1 电荷密度

根据计算结果得到单斜 VO₂ 的电荷密度分布,平面图及其立体图如图 2 所示。其中图 2(a),(b) 分别为 3 个原子的平面图和立体图,图 2(c),(d) 分

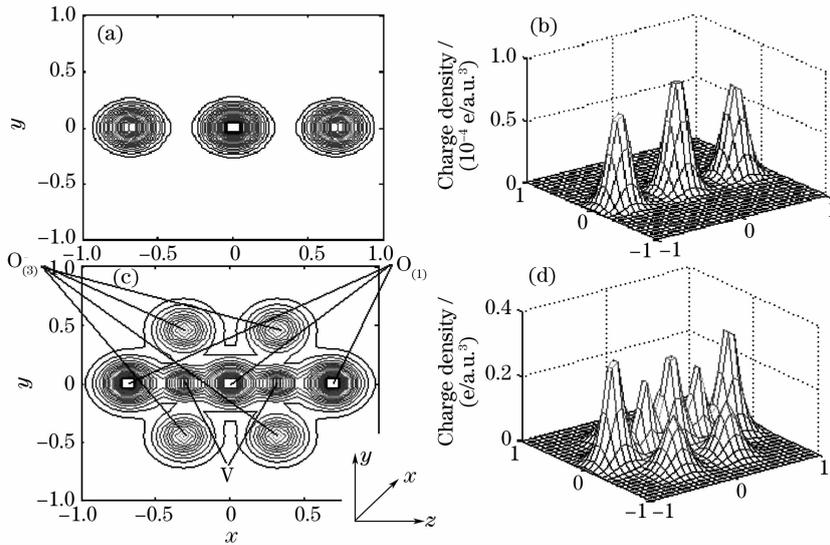


图 2 电子密度分布平面图及立体图

Fig. 2 Ichnography and tridimensional graph of charge density

3.2 总能

总能由求解薛定谔方程而得

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{a_i}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho(r)] \right\} \phi_i = E_i \phi_i, \quad (4)$$

得到波函数 ϕ_i 的同时也可得到能量本征值 E_i , 但对本征值求和 ($\sum_i E_i$) 的结果并不等于系统的总能量, 其系统的总能量值应为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i - \frac{1}{2} \left[\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{xc}(r)\rho(r) dr \right]. \quad (5)$$

将计算得到的电荷密度值代入总能(3)式后,积分求得系统总能 $E_{\text{tot}} = -568.18$ eV, 与金红石型(金属相)VO₂ 的总能 -470.33 eV 相比较小^[15], 这与单斜 VO₂ 必须经过加温才能相变得到金红石型 VO₂ 的物理事实相一致。

3.3 态密度

得到 VO₂ 晶体的总态密度(TDOS)以及各主要分态密度(PDOS), 结果如图 3 所示。图 3(a) 中所示价带主要由 O_{2p} 带 ($-8.97 \sim 3.33$ eV) 构成, 导带主要由 V_{3d} 带 ($3.77 \sim 8.18$ eV) 构成。带隙宽度

别为 9 个原子的平面图和立体图。原子位置坐标已归一化, 立体图纵坐标表示电荷密度。分析该图所示电荷分布, 观察到单斜 VO₂ 晶体结构中, 各晶格点处形成高密度电荷分布。图 2(a) 所示为侧面 3 个氧原子[图 1 中的 O₍₁₎] 的情形, 在图 2(b) 中, 由于图 1 中第一类氧 [O₍₁₎] 和 第二类氧 [O₍₂₎] 重叠, 因此只得到中心的 2 个钒原子与周围 7 个氧原子[图 1 中的 O₍₁₎ 和 O₍₃₎] 的情形, 并且从密度分布差异可以看出 O₍₁₎ 和 O₍₃₎ 是两种不同的氧, 这恰恰模拟了图 1 的情形, 为下面的计算提供了依据。

为 0.4411 eV, 费米能级在带隙中间以上 0.00365 eV 靠近导带处, 这和文献[16]中带隙宽度为 0.5 eV 的实验数据吻合得很好, 由此可见单斜 VO₂ 是一种带隙宽度很小的半导体。这也与 Goodenough^[17] 的理论一致, 即在单斜型 VO₂ 晶体中, V_{3d} 的 t_{2g} 轨道分裂的占据轨道 d_{||} 和未占据轨道 π* 不是连续的能级结构, 并且 π* 带能量高于费米能级, 故 π* 带电子的迁移率比 d_{||} 带电子的迁移率大, 使原来重叠部分的电子全部进入 d_{||} 带。d_{||} 带进一步分裂成一个空带和一个满带, 这样在 d_{||} 带

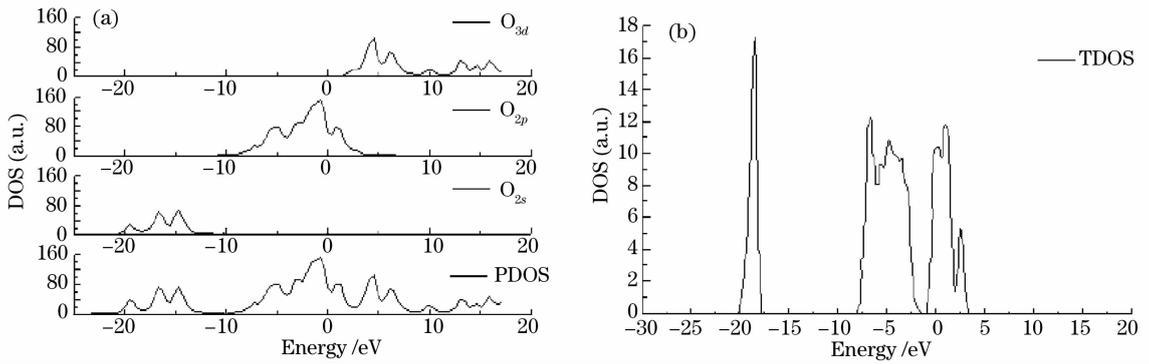


图3 VO₂ 晶体总态密度和分态密度图。(a) SCC-DV-X_a-ECM 方法;(b) CASTEP 方法

Fig.3 Total and partial density of states of monoclinic VO₂. (a) by SCC-DV-X_a-ECM; (b) by CASTEP

和 π* 带形成禁带,从而形成半导体结构。

同时用剑桥连续总能量软件包(CASTEP)方法对总的态密度进行了计算,结果表明在相同的能量范围内(-25~20 eV)曲线的变化趋势是一致的,带隙宽度接近0.5 eV,如图3(b)所示。用SCC-DV-X_a-ECM与CASTEP两种方法对单斜VO₂进行了计算,实际上都是以密度泛函理论为基础,只是具体对势的选择各有侧重。前者的特点是计算时间很短,对晶体的计算结果较好。

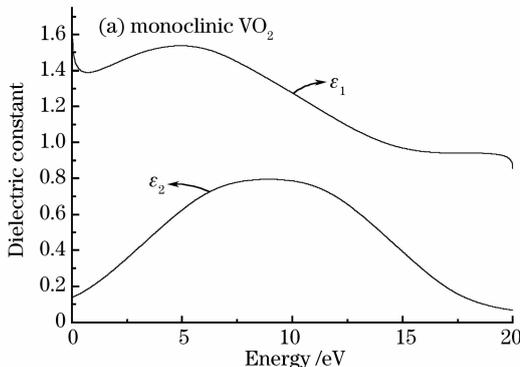
3.4 复介电函数

由SCC-DV-X_a-ECM方法得到的导带和价带的能量值分别为E_c和E_v。用此求得联合态密度J_{v,c},得到晶体复介电常数虚部ε₂^[18,19]为

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{c,v} \iiint_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{c,v}(K)|^2 \times \delta[E_c(K) - E_v(K) - \hbar\omega] d^3K, \quad (6)$$

式中 \iiint_{BZ} 表示在布里渊区求积分,M_{c,v}(K)为跃迁矩阵元,在编程时近似地把|M_{c,v}(K)|²作为不随K变化的量,提到积分号外面。

介电常数实部为



$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (7)$$

得到复介电常数后,再利用K-K(Kramers-Krönig)关系^[20,21]即可求得一些光电常数如折射率n(ω),吸收系数α(ω)以及光电导率σ(ω)等。

介电函数虚部ε₂反映电子跃迁的微观过程与固体电子结构,ε₂与动量跃迁矩阵元及联合态密度成正比。由能态密度计算联合态密度并由联合态密度积分得到介电函数虚部ε₂,计算结果如图4所示。

图4(a)即为介电函数ε(ω)与能量的相关曲线,ε₂(ω)在低能量处就有显著的变化,随着能量的增大,ε₂(ω)继续上升,在8.9 eV附近达到极大值;由图可知只考虑带间跃迁,实部ε₁(ω)在虚部的上升和下降的斜率最大处分别出现极大和极小。图4(b)为金红石型VO₂介电函数虚部ε₂的曲线,其中的双峰是考虑了带内跃迁的结果。由于其他光电性质是基于介电函数虚部ε₂推导的,因此后面的一些光电性质亦会随之发生变化。

3.5 吸收系数

由于本文所计算的介电损耗是起源于光吸收过程,因此吸收光谱与介电函数虚部的吸收峰所对应

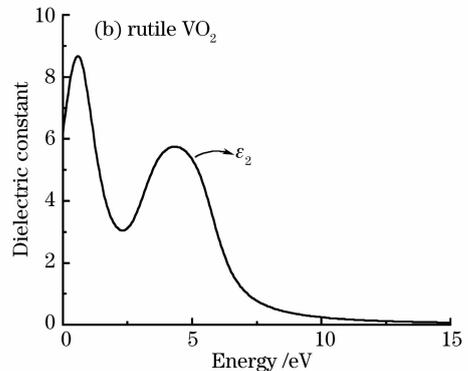


图4 复介电常数的虚部和实部

Fig.4 Imaginary and real parts of dielectric constant

的跃迁机制是一致的。吸收系数的计算公式为

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{nc}. \quad (8)$$

图 5(a)显示单斜 VO₂ 的吸收系数在低频部分即有明显变化,形成了弱吸收区,而在10.2~15 eV形成了强共振吸收峰,这种吸收可以解释为价带中的电子吸收光子后,直接跃迁到导带引起的。从图

中还可以发现单斜 VO₂ 的光学带隙趋近于零。这种吸收机制的差异恰好说明了单斜 VO₂ 的半导体特性,与理论相一致。另外参考了 Johannes J. Cruywagen 等^[22]的实验结果,如图 5(b)所示。吸收系数的变化趋势在低频率(长波长)段基本一致,只是峰的位置有所偏移,这可能是实验样品掺入极少量其他物质引起的。

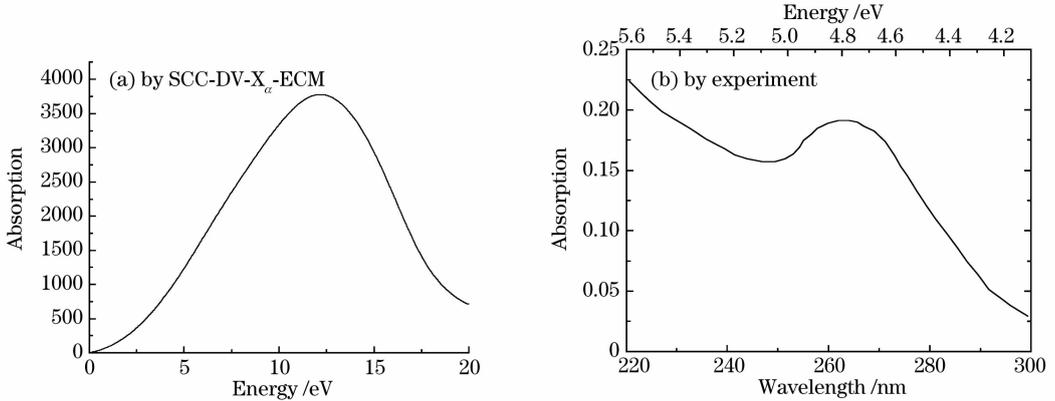


图 5 吸收系数

Fig. 5 Absorption coefficients

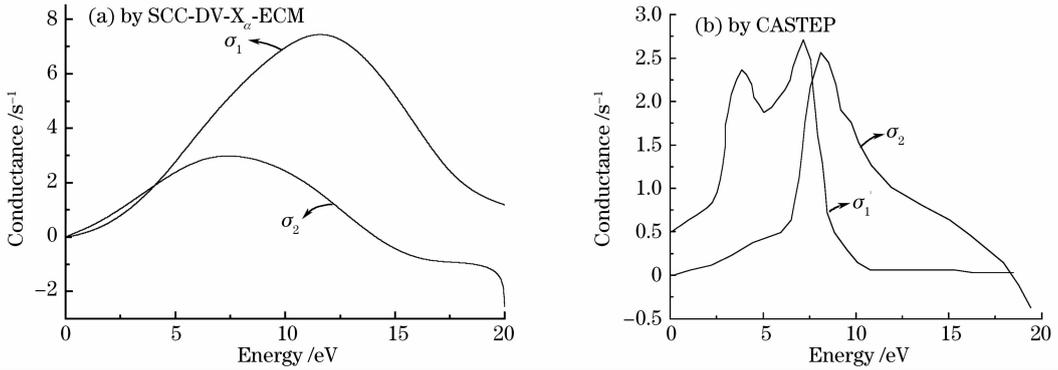


图 6 光电导率的实部和虚部

Fig. 6 Real and imaginary parts of conductance

3.6 光电导率

光电导率的计算公式为

$$\sigma_1(\omega) = \epsilon_2 \omega \epsilon_0, \quad \sigma_2(\omega) = (\sigma_1 - 1) \omega \epsilon_0. \quad (9)$$

由于光电导率的实部和虚部分别与复介电常数的虚部和实部相对应,因此它们的波形应该趋近于一致,正如图 6(a)所示。光电导率的实部和虚部在低频部分都随频率的减小而趋近于零,因此晶体是透明的。在5.6~13.5 eV达到极大值。在高频部分趋近于零,晶体再次转变为透明的。这些结果和其他的理论分析是一致的^[20],特别是在低频部分和可见光频域的变化规律是一致的。CASTEP 方法得到的光电导率的实部和虚部的曲线如图 6(b)所示,其变化趋势大致符合,可能该方法计入了带内跃

迁,致使光电导率实部的曲线中出现了双峰。

3.7 折射率和消光系数

折射率和消光系数分别构成复折射率的实部(n)和虚部(k),其公式分别为

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1]^{1/2},$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1]^{1/2}. \quad (10)$$

如图 7(a)所示,折射率的值在5.6 eV附近有峰,这是带间跃迁引起的,折射率在可见光范围(1.6~4.1 eV)内为1.20~1.25。消光系数在可见光范围内为0.11~0.22,在较低频率处即开始显著上升,在8.2~10.6 eV附近的较平缓的峰是各价带跃迁

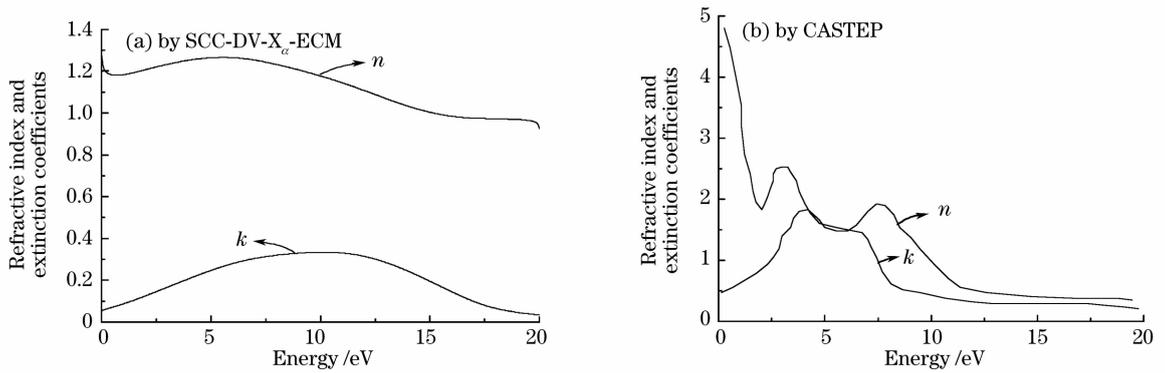


图 7 折射率和消光系数

Fig. 7 Refractive index and extinction coefficients

到导带的带间跃迁所引起的。图 7(b) 是 CASTEP 方法得到的折射率和消光系数, 其中折射率在 3.2 eV 附近达到峰值。

4 结 论

采用原子簇嵌入模式的电荷自洽离散变分法对单斜 VO₂ 的电子结构和光电性质进行了计算, 得到结论: 1) 计算得到单斜 VO₂ 的带隙宽度为 0.4411 eV, 费米能级在带隙中间以上 0.00365 eV 靠近导带处, 这和实验数据 ($E_g = 0.5$ eV) 吻合得很好。2) 单斜 VO₂ 的总能 (-568.18 eV) 比金红石型 VO₂ (-470.33 eV) 小, 这与单斜 VO₂ 必须经过加温才能相变得到金红石型 VO₂ 的物理事实相一致。3) 总态密度曲线的变化趋势和 CASTEP 的计算结果在本文所描述的频域内是一致的。4) 由介电常数虚部出发计算得到的吸收系数、光电导率、折射率都得到很好的解释。其中吸收系数在低频率段和实验情形符合得很好, 光电导率在 2.5~13.5 eV 的变化趋势和其他的理论分析是一致的。

参 考 文 献

- 1 F. J. Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1):34~36
- 2 I. Balberg, S. Trokman. High-contrast optical storage in VO₂ film [J]. *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**(5):2111~2119
- 3 S. Biermann, A. Poteryaev, A. I. Lichtenstein *et al.*. Dynamical singlets and correlation-assisted perls transition in VO₂[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**:026404
- 4 M. Nakajima, N. Takubo, Z. Hiroi *et al.*. Photoinduced metallic state in VO₂ proved by the terahertz pump-probe spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**:011907
- 5 Peter Uhd Jepsen, Bernd M. Fischer, Andreas Thoman *et al.*. Metal-insulator phase transition in a VO₂ thin film observed with terahertz spectroscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**:205103
- 6 Junqiao Wu, Qian Gu, Beth S. Guiton *et al.*. Strain-induced

self organization of metal-insulator domains in single-crystalline VO₂ nanobeams [J]. *Nano Letters*, 2006, **6**(10):2313~2317

- 7 Beth S. Guiton, Qian Gu, Amy L. Prieto *et al.*. Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(2):498~499
- 8 Yuquan Wang, Zhengjun Zhang, Yu Zhu *et al.*. Nanostructured VO₂ photocatalysts for hydrogen production [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(7):1492~1496
- 9 Liu Zhonghua, He Jie, Meng Qingkai *et al.*. Effect of vacuum on preparation and optical and electrical properties of VO₂(B) film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9):1370~1374
- 刘中华, 何捷, 孟庆凯等. 真空度对 VO₂(B)型薄膜制备及光电特性的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(9):1370~1374
- 10 Wang Hongchen, Yi Xinjian, Chen Sihai *et al.*. Preparation of VO₂ of thin films and study on its optical and electrical properties [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(12):1107~1110
- 王宏臣, 易新建, 陈四海等. 氧化钒薄膜的制备及其光电特性的研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(12):1107~1110
- 11 Chen Changhong, Yi Xinjian, Cheng Zuhai *et al.*. Fabrication of 8-element linear VO_x uncooled microholometer IR detector array [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(12):1082~1084
- 陈长虹, 易新建, 程祖海等. 基于 VO_x 薄膜 8 元线性非制冷微测辐射热红外探测器的制备[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(12):1082~1084
- 12 Peter Schilbe. Raman scattering in VO₂[J]. *Physica B*, 2002, **316-317**:600~602
- 13 H. Miyazaki, I. Yasui. Substrate bias effect on the fabrication of thermochromic VO₂ films by reactive RF sputtering [J]. *Appl. Phys.*, 2006, **39**:2220~2223
- 14 Chen Jun. Electronic structure of F type color center in MgO and optical absorption transition [J]. *Nuclear Techniques*, 2001, **24**(2):89~93
- 陈军. MgO 晶体中 F 型色心的电子结构和光学吸收谱研究[J]. *核技术*, 2001, **24**(2):89~93
- 15 Song Tingting, He Jie, Lin Libin *et al.*. Electronic structure and photoelectric properties of rutile VO₂[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2008, **25**(3):365~372
- 宋婷婷, 何捷, 林理彬等. 金红石型二氧化钒的电子结构及光电性质的计算[J]. *计算物理*, 2008, **25**(3):365~372
- 16 Li Jinhua, Yuan Ningyi, Dan Didi *et al.*. Preparation of polycrystalline V_{0.97}W_{0.03}O₂ thin films with ultra high TCR at room temperature [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(3):1790~1795
- 李金华, 袁宁一, 但迪迪等. 超高温度系数 V_{0.97}W_{0.03}O₂ 多晶薄膜的制备研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(3):1790~1795
- 17 John B. Goodenough. Direct cation-cation interactions in several oxides [J]. *Phys. Rev.*, 1960, **117**:1042~1051
- 18 Shen Xuechu. Optical Property of Semiconductor[M]. Beijing:

- Science Press, 1992. 76~94
- 沈学础. 半导体的光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 76~94
- 19 Huang Kun. Solid State Physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988. 325~333
- 黄 昆. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 325~333
- 20 Mo Dang. Solid Optics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1996. 38~42
- 莫 党. 固体光学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996. 38~42
- 21 Fang Rongchuan. Solid Spectroscopy[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001. 4~15
- 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001. 4~15
- 22 Johannes J. Cruywagen, J. Bernard B. Heyns, Arjan N. Westra. Protonation equilibria of mononuclear vanadate: Thermodynamic evidence for the expansion of the coordination number in VO₂[J]. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**:1556~1559