

锂离子注入对 V_2O_5 薄膜光吸收的影响

吴广明¹⁾ 吴永刚¹⁾ 倪星元¹⁾ 周 箴¹⁾ 张慧琴¹⁾ 吴 翔¹⁾ 陈 炎²⁾

1), 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092
2), 上海声像出版社, 上海 200030

摘 要 采用真空蒸发经热处理制备了 V_2O_5 薄膜, 使用二电极恒流法从 1 M/L $LiClO_4$ 的 PC 电解质溶液向 V_2O_5 薄膜注入锂离子, 形成 $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 0.54$), 测量了 V_2O_5 薄膜近垂直反射和透射光谱, 计算了光吸收系数。X 射线衍射分析表明薄膜为微晶结构。吸收系数与光子能量关系曲线中存在两个不同的变化区域, 光子能量较高部分, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 有线性关系; 较低部分, 吸收光谱存在一个尾巴。这两个区域的分界能量取决于电子和锂离子的注入量。研究结果表明 V_2O_5 薄膜阳极电致变色起源于吸收边缘的移动, 而阴极电致变色则来源于小极化子的吸收。

关键词 V_2O_5 薄膜, 光吸收, 电致变色。

1 引 言

近年来, 人们对透射率可调的电致变色器件的研究越来越感兴趣, 其可广泛地应用于建筑、汽车、飞机、宇宙飞船等作为节能装饰窗户。这种器件通常由五层薄膜材料组成, 外面两层为透明导电材料, 一层电致变色薄膜, 一层离子导电和一层离子储存层。透射率的调制由很小的直流外场(通常 ± 3 V 以下)的大小和方向控制。在这种结构中电致变色材料是核心, 目前非晶 WO_3 电致变色薄膜最接近实用, 但是在研究由其构成的锂离子电致变色器件中, 采用合适的离子储存薄膜是关键问题之一。在众多的锂离子储存材料中, V_2O_5 薄膜可能是很好的候选材料之一^[1-3], 具有较好的锂离子注入/退出的可逆性, 在聚合物电解质中化学性能稳定, 而且具有较大的电荷储存密度, 虽然阴极电致变色特性较弱, 但是可通过适当的方法进行改善^[4]。

V_2O_5 薄膜可采用热蒸发^[5, 6]、溅射^[7-9]、旋涂^[10]等方法制备, 在电子和锂离子注入后近紫外区光吸收减小, 近红外区吸收增加, 吸收边缘向短波长方向移动。目前对这些光学性质变化的机理, 很少有人进行深入研究。Soud 等人^[6]测量了热蒸发的 V_2O_5 薄膜的吸收边缘, 并讨论了基片温度对它的影响。Benmoussa^[7]、Aita^[8]等人计算了射频溅射的 V_2O_5 薄膜的吸收边缘, 分析了低能区域吸收尾巴存在的原因。而 Fujita^[5]、Shimizu^[10]等人仅给出了不同电子和锂离子注入量的 V_2O_5 薄膜的吸收光谱, 虽然 Cogan 等人^[2]测量了电子和锂离子注入后 V_2O_5 薄膜的光学带隙, 并发现随注入量的增加, 吸收边缘向高能方向移动, 但是这种变化的物理原因还很不清楚。

本文采用热蒸发经后处理制备 V_2O_5 薄膜, 测量近垂直透射和反射光谱, 计算光吸收系数, 研究电子和锂离子注入对光吸收的影响, 着重讨论吸收边缘随电子和锂离子注入增加而移动和尾巴吸收增强的机理, 并分析电子和锂离子注入后近红外吸收峰形成的原因。

2 薄膜实验制备及性能测试

在不锈钢镀膜机上, 采用钼舟在气压低于 6.7×10^{-3} Pa 高真空中热蒸发 V_2O_5 粉末(纯度为 99.99%) 在清洁的普通载波片和覆盖 ITO 导电膜的玻璃上制备 V_2O_5 膜。基片与蒸发源相距约 20 cm。蒸发速率控制在 0.5~ 1 nm/s(蒸发速率从膜厚和蒸发时间计算出, 并由蒸发电流控制)。ITO 导电薄膜的方块电阻为 100 Ω 。

刚制备的 V_2O_5 薄膜放入烘箱中进行等温热处理, 热处理环境为空气, 采用慢热慢冷的方式进行烘烤。所谓慢热即膜同烘箱一起从室温开始加热至所需的温度, 慢冷即为停止保温后薄膜同烘箱一道冷却至室温。加热温度由热电偶和温控仪自动测量控制, 控制精度为 $\pm 3\%$ 。样品存放在干燥器或真空室内。

采用 Philips PW1700 自动粉末 X 射线衍射仪和轮廓仪(α -step instruments) 测试了 V_2O_5 薄膜的晶态结构和几何厚度。X 射线衍射采用 $CuK\alpha$ X 射线, 衍射角度为 $5.010 \sim 69.990^\circ$ 。轮廓仪的分辨率为 2 nm, 测量精度为 5%。

采用二电极方法测试恒电流(恒电流源为 BD-86 半导体电阻率测试仪) 注入后透射率的变化。用岛津 UV-356 型双光束分光光度计和 VIS-723 型分光光度计记录电子和锂离子注入过程中的透射和反射光谱, 测量反射率时以新鲜铝膜作为标准镜。采用 1 M/L 的 $LiClO_4$ 的 PC 溶液(1,2-丙二醇碳酸酯 $C_4H_6O_3$) 作为 Li 离子电解质。高氯酸锂晶体带有三个结晶水, 先将其置于烘箱中 $150^\circ C$ 烘烤 2~ 3 小时去除结晶水, 并把 PC 试剂置于真空室中脱水, 然后将去水的高氯酸锂加入 PC 试剂中充分搅拌, 配置成所需浓度的无水电解质溶液。配置好的溶液放在干燥箱内或氮气保护环境。测试过程在干燥环境中进行。

3 实验结果及分析

刚制备的 V_2O_5 薄膜透射为绿色, 经过空气中一小时的 $400^\circ C$ 热处理, 透射颜色变黄。X 射线衍射分析表明 V_2O_5 薄膜为微晶结构, 晶粒较小, 膜的结晶度较差。

将 V_2O_5 薄膜作为阴极, 铂片作为阳极, 1 M/L 的 $LiClO_4$ 的 PC 溶液作为电解质, 在阴阳两极之间加上 100 μA 或 1 mA 的恒定电流。随着注入时间的增加, V_2O_5 薄膜的颜色发生改变, 从黄色变为绿色, 最终变为蓝色。注入 Li 离子的 x 为单位体积中注入的锂离子数与 V_2O_5 分子数之比, 这些参数从注入的电荷量、膜的几何尺寸可算出(假设 V_2O_5 薄膜与块体有相同的密度 3.357 g/cm^3)。

图 1 是 V_2O_5 薄膜可见光区的透射光谱。在近紫外光区透射率随 x 的变化非常明显, 对于 400 nm 波长, x 从 0 增加至 0.54 时, 透射率从 6.1% 增加至 55.0%, 变化量达 49%, 而 500 nm 以上波长区的透射率随 x 的增加变化较小, 如 700 nm 处, x 从 0 增加至 0.54 时, 透射率从 74.1% 降至 60.0%, 变化仅为 14.1%, 550 nm 附近透射率基本不变。这些表明 V_2O_5 薄膜具有阴阳双重电致效应, 近紫外具有较强的阳极电致变色, 近红外具有较弱的阴极电致变色特征, 这与先前的研究^[11]及 Cogan 等人^[2]的结果一致。

从反射和透射光谱, 利用下式计算出 V_2O_5 薄膜的吸收光谱

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (1)$$

假设 V_2O_5 薄膜表面平整, 散射光极小。图 2 是 $Li_xV_2O_5$ 薄膜的吸收光谱曲线。由图可知, 近紫外区具有很强的吸收, 对应于 V_2O_5 薄膜的带间跃迁, 而且随着电子和锂离子注入量的增加, 吸收边缘向短波长方向移动, $Li_xV_2O_5$ 薄膜变为蓝色, 而 500 nm 以上波段, 随电子和 Li 离子注入的增加, 吸收增强, 且在 730 nm 波长附近出现了一个吸收峰, 这与 Hibino^[26]、Yoshino^[27] 等人的结果一致。

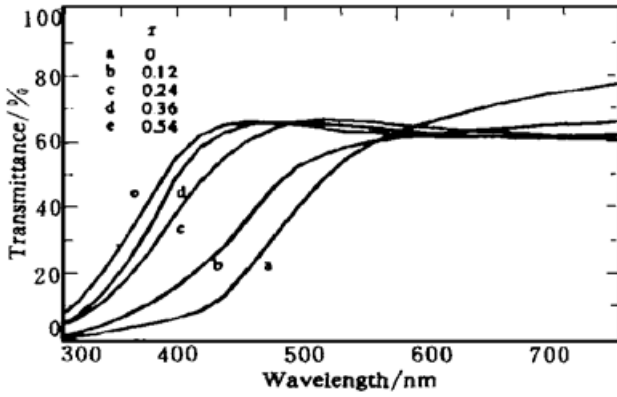


Fig. 1 The spectra of optical transmittance of V_2O_5 thin films at various levels of Li intercalation

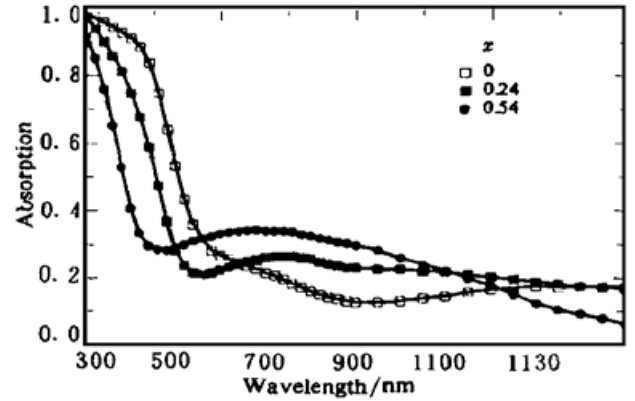


Fig. 2 The absorption spectra of V_2O_5 thin films at various levels of Li intercalation

计算 V_2O_5 薄膜吸收边缘处的吸收系数, 采用了如下公式^[28]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{\exp(\alpha d) + R^2 \exp(-\alpha d) - 2R \cos 2(\phi + \psi)} \quad (2)$$

其中 $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$, $\phi = \frac{2\pi nd}{\lambda}$, $\psi = \arctan \frac{2\kappa}{n^2 + \kappa^2 - 1}$

式中 R 、 T 为反射和透射率, α 、 κ 、 n 分别为吸收系数、消光系数和折射率, d 为薄膜厚度(220 nm)。计算的 V_2O_5 薄膜吸收系数如图 3 所示, 吸收系数随光子能量的变化曲线存在着两个不同的变化区域, 在较高能量区域, 吸收系数 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 $h\nu$ 具有线性关系, 在低能区域, 存在吸收光谱的尾巴, 随着 x 的增加, 尾巴吸收增强, 同时这两个区域的分界能也向高能量方向移动, 例如当 $x = 0$ 时, 分界能在 2.3 eV 附近, 而当 $x = 0.54$ 时, 分界能移至 2.9 eV。

对于微晶结构的 V_2O_5 薄膜, 假设其足够无序, 波矢 k 不再是很好的量子数, 电子从价带跃迁到导带不再需要满足动量守恒, 因而采用 Tauc 的非晶半导体理论分析 V_2O_5 薄膜的吸收边缘^[12]。在这种情形下, 吸收系数与光子能量 $h\nu$ 有如下关系:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (3)$$

式中 A 为常数, E_g 为光学带隙宽度。 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线如图 4。将直线外推至 $h\nu$ 轴, 与 $h\nu$ 轴的交点即为光学带隙 E_g 。由图可知, 对 V_2O_5 薄膜, $E_g = 2.11$ eV。注入电子和锂离子之后, E_g 发生了较大变化, 当 x 从 0 增加至 0.54 时, 光学带隙从 2.11 eV 增大至 2.62 eV。

V_2O_5 薄膜的光学带隙随着制备方法和实验条件等不同而异。Parker 等人^[13] 理论计算和 Aita^[8] 及 Benmoussa 等人^[7] 的实测结果给出 E_g 在 1.90~ 2.18 eV, 与本文的实验结果非常一致。

电子和离子注入导致 V_2O_5 薄膜吸收边缘的移动在 Fujita^[5]、Shimizu^[10]、Wruck^[9]、Hibi-

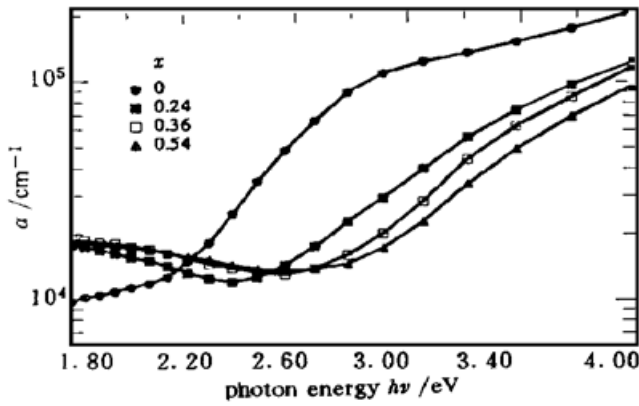


Fig. 3 The curves of absorption coefficient α of V_2O_5 thin films at various levels of Li intercalation

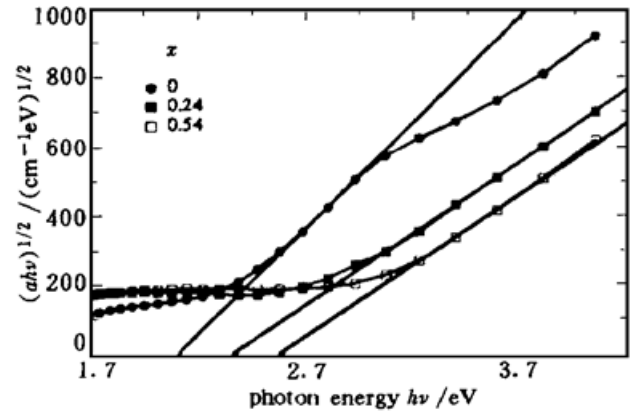


Fig. 4 The dependence of $(\alpha hv)^{1/2}$ on hv for V_2O_5 thin films at various levels of Li intercalation

no^[26], Cogan 等人^[2]的研究中也发现过。虽然他们大都没有测出电子和离子注入后的吸收边缘,但变化趋势与本文作者的结果相符。

x 增加引起的光学带隙的增宽可能与半导体薄膜带隙随掺杂浓度增加而展宽相似^[14]。对于 V_2O_5 晶体, V 的 $3d$ 空带构成了导带, O 的 $2p$ 满带构成了价带, 费米能级位于价带与导带之间, 由于 V_2O_5 薄膜的层状结构使得 V 的 $3d$ 带分裂为二, 如图 5 所示, 两个分裂带之间相距约 0.6 eV , 它们之间的跃迁是绝对禁止的, 因此电子只能从 $2p$ 带向两个分裂的 $3d$ 带跃迁, 最小的跃迁带隙是从价带顶到导带底(分裂的较低 $3d$), 带宽约为 2.0 eV ^[13]。当电子和离子注入后, V^{+5} 变成了 V^{+4} 离子^[15], 在 V_2O_5 晶体中 V^{+4} 成为自身杂质, 类似于施主杂质, 在导带底下的禁带中形成了杂质能级。当 V^{+4} 数量较少时, 费米能级位于杂质能级之下, 随着 V^{+4} 密度的增加, 费米能级从杂质能级之下上升至杂质能级之上, 位于杂质能级与导带底之间。当 V^{+4} 的含量超过临界值 n_c 时, 费米能级进入了导带。临界值 n_c 可从下式得到^[14]:

$$n_c^{1/3} a_0^* \approx 0.25 \quad (4)$$

有效玻尔半径 $a_0^* = h^2 \epsilon_0 \epsilon^M / \pi e^2 m_c^*$, ϵ^M 为主晶格的静态介电常数。 m_c^* 可从下式计算^[14]:

$$\epsilon_{inf} m_c^* = 1.4 m \quad (5)$$

式中 ϵ_{inf} 为频率无限大时的介电常数, m 为电子质量。对于 V_2O_5 晶体, 从 Parker 等人^[13] 计算的介电常数中可获得 ϵ^M 、 ϵ_{inf} 的近似值。计算得到 n_c 约为 $2.3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 。

当 $n_e > n_c$ 时, 费米能级进入导带, 其表达式为:

$$E_F = (h^2 / 8\pi^2 m_c^*) K_F^2 \quad (6)$$

在费米能级附近, 波矢为 $K_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$ 。费米能级以下的状态均被占有, 因此电子吸收光子只能从价带向费米能级以上导带跃迁。此时吸收边缘可以表达为:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} \quad (7)$$

式中 E_{g0} 为未注入电子和锂离子时的吸收边缘; ΔE_g^{BM} 为 Burstein-Moss 移动, 与电子浓度 n_e

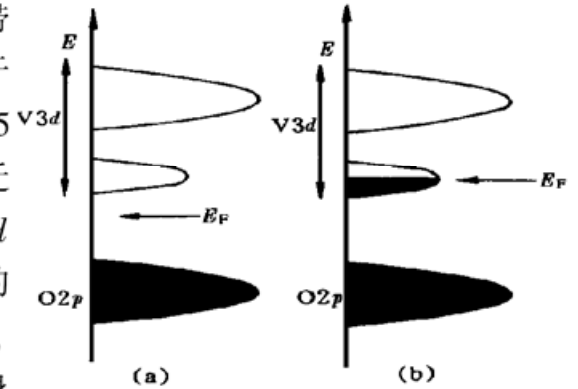


Fig. 5 The band structural schematic of un-lithiated (a) and lithiated (b) V_2O_5 crystalline

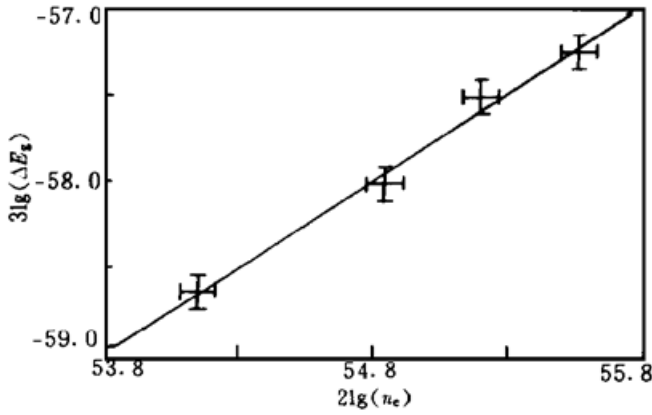
有如下关系:

$$\Delta E_g^{BM} = (h^2/8\pi^2 m_{vc}^*) (3\pi^2 n_e)^{2/3} \tag{8}$$

式中平均有效质量 m_{vc}^* 为:

$$(m_{vc}^*)^{-1} = (m_c^*)^{-1} + (m_v^*)^{-1} \tag{9}$$

实验上采用 $100\mu A$ 恒电流注入样品, 当注入的锂离子量 x 为 0.0021 时, 电子浓度达



到临界值 n_c 。因此在实验所研究的电子和锂离子注入的摩尔数范围内, 有 $n_e > n_c$, 费米能级已经进入了导带, 随着进一步的注入, 吸收边缘向高能方向移动。图 6 是实验中测得的注入电子浓度和吸收边缘移动量的关系, 在实验误差范围内两者基本符合上述 Burstein-Moss 理论。

Fig. 6 The relation curve of change ΔE_g of absorption edge and inserted electron density n_e

低能区域吸收光谱中的尾巴在 Aita 和 Ben-moussa 等人的研究中也发现过。随着电子和锂离子的注入, 尾巴吸收增强, 这与 Cogan 等人的结果相符。对于 V_2O_5 薄膜, 这种低能区域吸收光谱中尾巴的形成可能与 V_2O_5 薄膜中的电荷缺陷有关^[7, 8, 12]。

这种缺陷通常由杂质引起的。当杂质较少时, 吸收尾巴不明显。杂质浓度增加, 使得相邻电荷缺陷之间相互作用, 导致电荷的非局域化, 出现了较宽平坦的吸收尾巴^[16]。X 射线光电子谱(XPS)测试表明^[19]薄膜中除了 V^{4+} 离子以外, 没有其它元素的杂质, 因此, 低能尾巴的吸收是由自身杂质 V^{4+} 引起的。Luksich 等人^[17]的研究也证实了低能区的吸收尾巴确定由 V^{4+} 引起的, 吸收系数达 10^4 cm^{-1} , 随着 V^{4+} 的减少, 该区域的吸收系数明显降低。

注入电子和锂离子以后, 吸收曲线发生了变化。随着注入量的增加, 高能区域吸收曲线斜率降低, 高低区域分界能处的吸收系数增加, 这可能由杂质态的增多引起的^[18]。这时由于电子和锂离子注入 V_2O_5 薄膜, 发生了如下反应:



X 射线光电子谱测试给出注入的电子使 V^{5+} 变为 V^{4+} 离子。因此, 随着电子和锂离子的注入, V_2O_5 薄膜中 V^{4+} 的含量不断增加, 致使尾巴的吸收增强。

另一方面, 从图 3 可以看出, 注入电子和离子后 V_2O_5 薄膜在低能区尾巴吸收系数随光子能量的变化规律与注入前的发生了较大的变化。随着光子能量的减少, 吸收系数反而增加, 并在 730 nm 波长附近形成了吸收峰。这是由电子和锂离子注入后薄膜中的小极化子吸收引起的。

在 V_2O_5 薄膜中, 注入的锂离子占据了层间位置, 形成了离子缺陷, 产生了极化子^[20], 其半导体性质来源于 V^{4+} 和 V^{5+} 价态之间的小极化子的跳跃运动。Pecquenard 等人用电子-核双共振(ENDOR)方法^[20]证实 $Li_xV_2O_5$ 中存在着 A 和 B 两种心。前者由于注入的电子束缚在锂离子周围的四个等价 V 离子上的共有运动, 形成强的电子-声子作用, 产生了束缚极化子。后者则由局域在单个 V^{5+} 上的自由极化子产生, 而且电子-核共振研究表明电子并不局域在锂离子上。在相同结构的 $Na_xV_2O_5$ 中同样存在小极化子^[21-23]。

因此, 对于这种微晶纳米组份的五氧化二钒薄膜, 过多的注入电子和它引起的晶格畸

变, 通过吸收一个光子从一个钒离子位置(V^{4+})上向另一个钒离子位置(V^{5+})上跳跃, 产生了小极化子的吸收, 吸收峰在可见光至近红外区域^[24]。在 MgO 晶体中锂离子产生的极化子光吸收峰在 $1.83 \text{ eV}^{[25]}$ (约 680 nm) 附近。这与本文的实验结果相符。

结 论 V_2O_5 薄膜的光吸收系数与光子能量的关系曲线存在两个不同的变化区域: 高能区域 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 成线性关系, 而低能区存在吸收尾巴, 随着电子和锂离子注入量的增加, 吸收尾巴增强, 并在 730 nm 波长附近形成了吸收峰。研究结果表明高能区的吸收对应于 V_2O_5 薄膜中电子从 O 的 $2p$ 价带向 V 的 $3d$ 导带的带间跃迁。 V_2O_5 薄膜的吸收边缘位于 2.11 eV , 当 x 从 0 增加到 0.54, 吸收边缘增至 2.62 eV 。吸收边缘随 x 增加而展宽是由于电子和锂离子的注入增加, 导致费米能级上移, 进入导带, 电子只能从价带向费米能级以上的导带中跃迁, 吸收边缘的变化量与注入电子的密度符合 Burstein-Moss 理论。低能区的吸收尾巴是由 V_2O_5 薄膜中自身杂质 V^{+4} 引起的。电子和锂离子注入后, 低能区的吸收峰是由小极化子吸收产生的。因此, V_2O_5 薄膜阳极电致变色起源于吸收边缘的移动, 而阴极电致变色则来源于小极化子的吸收。

参 考 文 献

- [1] 吴广明, 吴永刚, 倪星元等. 全固态电致变色灵巧窗材料. 材料导报, 1997, **11**(1): 40~ 43
- [2] Cogan S F, Nguyen N M, Perroti S J *et al.*. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(3): 1333~ 1337
- [3] Andersson A M, Granqvist C G, Stevens J R. Electrochromic Li_xWO_3 /polymer laminated/ $Li_xV_2O_5$ device: Toward an all-solid-state smart window. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(15): 3295~ 3302
- [4] Cogan S F, Rauh R D, Nguyen N M *et al.*. Electrochromism in Nb-V and Cr-V mixed-oxides. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**(9): 112~ 115
- [5] Fujita Y, Miyazaki K, Tatsuyama C. On the electrochromism of evaporated V_2O_5 films. *Japan J. Appl. Phys.*, 1985, **24**(8): 1082~ 1086
- [6] Abo El Soud A M, Mansour B, Soliman L I. Optical and electrical properties of V_2O_5 thin films. *Thin Solid Films*, 1994, **247**(1): 140~ 143
- [7] Benmoussa M, Ibnouelghazi E, Bennouna A *et al.*. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. *Thin Solid Films*, 1995, **265**(1): 22~ 28
- [8] Aita C R, Liu Y L, Kao M L *et al.*. Optical behavior of sputter deposited vanadium pentoxide. *J. Appl. Phys.*, 1986, **62**(2): 749~ 753
- [9] Wruck D, Ramamurti S, Rubin M. Sputtered electrochromic V_2O_5 films. *Thin Solid Films*, 1989, **182**(1): 79~ 85
- [10] Shimizu Y, Nagase K, Miura N *et al.*. Electrochromic properties of spin-coated V_2O_5 thin films. *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**(part 7): 490~ 495
- [11] 吴广明, 吴永刚, 倪星元等. V_2O_5 薄膜电致色特性研究. 应用科学学报, 1997, **15**(3): 285~ 290
- [12] 何宇亮, 陈光华, 张仿清编著. 非晶态半导体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1989. 287~ 294
- [13] Parker J C, Lam D J, Xu Y N *et al.*. Optical properties of vanadium pentoxide determined from ellipsometry and band-structure calculations. *Phys. Rev. (B)*, 1990, **42**(8): 5289~ 5293
- [14] Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(11): R123~ R159
- [15] 吴广明, 吴永刚, 倪星元等. V_2O_5 薄膜电荷储存特性研究. 无机材料学报, 1997, **12**(4): 545~ 550
- [16] Aita C R, Kao M L. Low-temperature oxidation of nonstoichiometric sputter deposited vanadium pentoxide. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987, **A5**(4): 2714~ 2717

- [17] Luksich J, Aita C R. Annealing response of disordered sputter deposited vanadium pentoxide (V_2O_5). *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **A9**(3) : 542~ 546
- [18] Jackson W B, Amer N M. Direct measurement of gap-state absorptio in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy. *Phys. Rev. (B)*, 1982, **25**(8) : 5559~ 5562
- [19] 吴广明. 五氧化二钒电致变色薄膜研究. 博士论文, 同济大学, 1997. 11
- [20] Pecquenard B, Gourier D, Caurant D. Electron nuclear double resonance of polarons in α - $Li_x V_2O_5$. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(21) : 9152~ 9160
- [21] Badot J C, Gourier D, Bourdeau F *et al.*. Electronics properties of $Na_{0.33}V_2O_5$ bronze obtained by the sol-gel process. *J. Solid State Chem.*, 1991, **92**(1) : 8~ 17
- [22] Badot J C, Baffier N. RF-microwave dielectric relaxations and frequency-dependent conductivity in β - $Na_{0.33}V_2O_5$ bronze obtained by the sol-gel process. *J. Solid State Chem.*, 1991, **93**(1) : 53~ 62
- [23] Ogawa K, Onoda M, Nagasawa H. Magnetic resonance studies of the quis-one-dimensional conductor α' - V_2O_5 . *J. Phys. Soc. Jap.*, 1986, **55**(7) : 2129~ 2132
- [24] Granqvist C G. Electrochromic oxides: A unified view. *Solid State Ionics*, 1994, **70/71**(part 7) : 678~ 685
- [25] Shluger A L, Kotomin E A, Kantorovich L N. Quantum-chemical simulation of impurity-induced trapping of a hole: $[Li]^\circ$ center in MgO. *J. Phys. (C)*, 1986, **19**(22) : 4183~ 4199
- [26] Hibino M, Ugaji M, Kishimoto A *et al.*. Preparation and lithium in-tercalation of a new vanadium oxid with a two-dimensional structure. *Solid State Ionics*, 1995, **79**(special issue) : 239~ 244
- [27] Yoshino T, Baba N, Youda Y. Electchromic properties of V_2O_5 thin films colloid-chemically deposited onto ITO glasses. *Japan J. Appl. Phys.*, 1987, **26**(5) : 782~ 783
- [28] 李名復. 半导体物理学, 北京: 科学出版社, 1991. 164

Effect of Lithium-Intercalation on Optical Absorption of Vanadium Pentoxide Thin Films

Wu Guangming¹⁾ Wu Yongang¹⁾ Ni Xingyuan¹⁾ Zhou Zhen¹⁾
 Zhang Huiqin¹⁾ Wu Xiang¹⁾ Chen Yan²⁾

1), *Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092*
 2), *Shanghai Audio-Visual Press, Shanghai 200030*

(Received 22 August 1997; revised 17 March 1998)

Abstract Vanadium pentoxide thin films were prepared by thermal evaporation of V_2O_5 powder followed by annealing posttreatment in air. Lithium was inserted electrochemically from an electrolyte so that $Li_x V_2O_5$ ($0 \leq x \leq 0.54$) was obtained. The normal transmittance and reflectance spectra were measured and optical absorption coefficient was calculated. X-ray diffraction analysis has showed that the posttreated V_2O_5 thin films were microcrystal structure. The optical absorption spectra of all films have exhibited two distinct regions of behavior: a high-energy region in which $(\alpha h\nu)^{1/2}$ varied linearly with $h\nu$ and a low-energy tail. The dividing energy of the two distinct regions depends on electron and Li ion intercalation. The present results have given that the anode electrochromism of V_2O_5 thin films is shift of absorption edge, and the cathode one is absorption of small polarons in V_2O_5 .

Key words V_2O_5 thin film, optical absorption, electrochromism.