

V_2O_5 电致变色薄膜的 Raman 光谱*

管自生 杨永安 马 颖 姚建年
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

关键词: V_2O_5 , 真空蒸镀, 退火, 电致变色, Raman 光谱

学科代码: B030703

近年来,通过向过渡金属氧化物薄膜注入 Li^+ 制作可调节光透过率的电变色器件已越来越引起广泛的重视^[1,2]. 由于 V_2O_5 薄膜的稳定性差,限制了它在实际中的应用. 因此,为了获得变色效率高、稳定性和可逆性能好的 V_2O_5 薄膜,使用了多种制备方法,如磁控溅射法^[3,6]、电化学沉积法^[7,8]、溶胶-凝胶法^[9,10]、旋涂法^[11,12]、真空蒸镀法^[13,14]等. 但是,无论那种方法都要解决 V_2O_5 本身在 H_2O 或醇等的电解质溶液中电致变色时的溶解问题,通常采用控制薄膜的沉积温度或者退火处理来提高薄膜的电致变色性能^[3,4,11]. 为了探明薄膜结构与电致变色特性的关系,我们用 Raman 光谱方法研究了真空蒸镀 V_2O_5 薄膜及其经不同温度退火处理后,电致变色过程中结构的变化. 讨论了退火处理提高薄膜稳定性及变色特性的机理.

1 实验部分

在 1×10^{-3} Pa 真空下,用电阻丝加热方法将分析纯的 V_2O_5 粉末蒸发沉积在 ITO 玻璃上,制得 V_2O_5 薄膜. 刚蒸镀的 V_2O_5 薄膜经 ESCALAB5 型 XPS 测定, V 原子为 +5 价态. 采用箱式电阻炉做退火控温装置. 薄膜的电致变色反应以 $0.5 \text{ mol L}^{-1} LiCl$ /无水 CH_3OH 做电解液,在三电极下采用恒电流方式进行(工作电极: V_2O_5 薄膜;参比电极: $Ag/AgCl$;对电极: Pt 片),电流强度由 HDV-7 晶体管恒电位仪控制;薄膜的吸收光谱用 SHIMADZU UV-1061PC 分光光度计测定;其 Raman 光谱在室温下用 RENISHAW SYSTEM 1000 型 Raman 光谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 退火处理对 V_2O_5 薄膜结构及其变色稳定性的影响

图 1 是真空蒸镀 V_2O_5 薄膜经不同温度退火处理后的 Raman 谱图. 综合 Raman 图谱的变化和薄膜的电致变色实验结果,我们研究了退火处理对薄膜电致变色稳定性的影响,具体结果见表 1.

从表 1 可以看出刚蒸镀的 V_2O_5 薄膜处于非晶态. 由于非晶态的 V_2O_5 薄膜长程无序, $\nu = O$

1998-04-24 收到初稿,1998-06-15 收到修改稿. 联系人:姚建年. * 国家自然科学基金和中国科学院资助项目 (59525205)

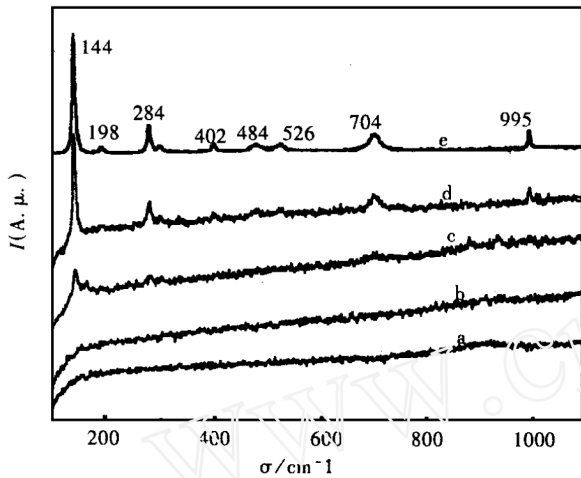


图1 真空蒸镀的 V_2O_5 薄膜经不同温度退火处理后的 Raman 光谱

Fig.1 Raman spectra of the vacuum evaporated and annealed V_2O_5 films

Annealing was carried out at the indicated temperature for 1.5h.

- (a) as-prepared; (b) 150 °C; (c) 300 °C; (d) 400 °C; (e) 500 °C

易与 H_2O 或醇等电解质的基团结合形成类似 $V-OH_2$ 结构而溶剂化^[15], 因此电致变色时极易改变 V_2O_5 薄膜的状态而迅速溶解. 薄膜在 150 °C 退火处理 1.5h 后所处的状态和变色特性与刚蒸镀的薄膜相似, 经 300 °C 退火处理 1.5h 后, 薄膜已初步晶化, 但电致变色的稳定性未从根本上得到改善, 变色过程中仍有部分溶解. 而在 400—500 °C 退火处理 1.5h 后, 薄膜具有良好的稳定性和电致变色特性.

由 Abello 等对 V_2O_5 晶体块材的 Raman 光谱结构^[16] 研究可知, 薄膜经 400—500 °C 退火处理后已经形成多晶态. 以上结果表明, 随着退火温度的提高薄膜逐步由非晶态转为多晶态, 有序度逐步提高, 变色稳定性加强, 即薄膜的变色稳定性与其晶态结构密切相关. V_2O_5 的晶体结构非常复杂, Bystrom 等率先做了这方面的研究^[17], Enjalbert、Galy^[18] 以及 Bakman 等^[19] 在他的基础上开展了深入的研究, 认为属于正交晶

表1 V_2O_5 薄膜经不同温度退火处理后的结构状态与电致变色稳定性

Table 1 The structure and electrochromic stability of V_2O_5 films annealed at different temperature

Raman shift (cm^{-1})	144	284	402	526	704	995	Stability
Initial film	N	N	N	N	N	N	D
150 °C	N	N	N	N	N	N	D
300 °C	Y	Y	N	N	Y	N	Partially D
400 °C	Y	Y	Y	Y	Y	Y	S
500 °C	Y	Y	Y	Y	Y	Y	S

Y: peak appeared, N: peak not appeared, D: dissolved, S: stable

表2 多晶态 V_2O_5 薄膜的 Raman 光谱峰位所对应的振动模式*

Table 2 Vibration models of the polycrystalline V_2O_5 films

Raman shift (cm^{-1})	144	198	284	402	484	526	704	995
Vibration models	$\delta(O_AVO_B)$	$\delta(O_AVO_B)$	$\delta(O_AVO_B)$	$\delta(VO_BV)$	$\delta(VO_C)$	$\nu(VO_BV)$	$\nu(VO_C)$	$\nu(VO_A)$

系的 V_2O_5 通过扭曲八面体共边共顶点组成层状特征结构, 又通过桥链氧原子形成的 $(V_2O_5)_n$ 链状结构构成每一层. 为了阐明经 400—500 °C 退火处理的薄膜具有良好电致变色稳定性的原因, 表 2 列出了不同 Raman 光谱峰位所对应的振动模式并进行讨论.

144、198、284 cm^{-1} 属于 O_AVO_B 三原子的三种弯曲振动峰, 484、704 cm^{-1} 峰归于 V_2O_5 的 VO_C 弯曲振动和伸缩振动, 402、526 cm^{-1} 分别为 VO_BV 弯曲振动峰和伸缩振动峰, 995 cm^{-1} 是 VO_A 的

伸缩振动峰位.

400-500 °C与400 °C以下温度退火处理后的 Raman 光谱最显著差别在于前者出现了 V - O_B - V 桥链伸缩振动峰 526cm⁻¹和 VOA 的伸缩振动峰 995cm⁻¹. 电致变色的实验表明 300 °C退火处理的薄膜虽能部分抑制电致变色时的溶解,但薄膜只有经过 400 °C以上退火处理后才能稳定地进行着色与消色的可逆变化,这充分说明(V₂O₅)_n 结构中的 V - O_B - V 链对于有效地阻止薄膜溶剂化,增强了薄膜的稳定性,提高薄膜的电致变色特性起着关键作用. 后面用 Raman 光谱观测薄膜电致变色过程的结果也证明了这一点.

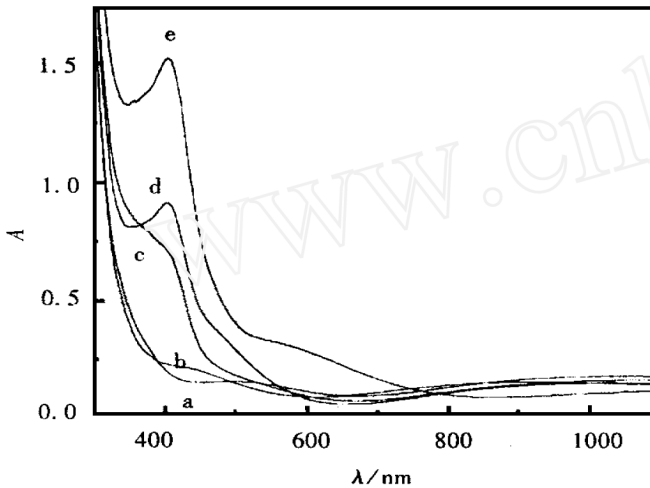


图2 V₂O₅ 薄膜经不同温度退火处理后的紫外吸收图

Fig.2 Absorption spectra of the as prepared and annealed V₂O₅ films

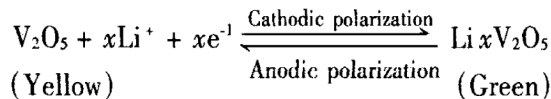
Annealing was carried out at the indicated temperature for 1.5h.

- (a) as-prepared; (b) 150 °C; (c) 300 °C;
- (d) 400 °C; (e) 500 °C

紫外吸收谱也表明 150 °C退火处理对薄膜状态影响较小,在近紫外、蓝光区其吸收只略有增加,300 °C退火处理的薄膜在短波长区吸收明显增加,400 °C退火处理的薄膜,在 408nm 位置出现较突出的吸收带,薄膜由开始的淡黄色变为亮黄色,500 °C处理后,在 411nm 有较锐的吸收带,峰位比 400 °C处理的薄膜向右移动 3nm. 由紫外光谱可知 V₂O₅ 薄膜结构状态的改变对其在近紫外蓝光区的吸收影响大,而在长波光区影响吸收相对较小,有序度越高的薄膜在紫外蓝光区的吸收越强,而且光谱吸收带红移大.

2.2 退火处理 V₂O₅ 薄膜的电致变色特性

人们对 V₂O₅ 薄膜电致变色的反应进行了许多研究,电致变色目前得到认同的反应机理为双注入机制^[20],反应式如下:



电致变色时, Li⁺和电子同时注入 V₂O₅ 晶胞, V⁵⁺还原为 V⁴⁺的同时生成钒青铜(Li_xV₂O₅), 薄膜颜色由黄色变为绿色;消色时为 Li⁺从晶胞中退出,薄膜由绿色退回为黄色.

图3是 V₂O₅ 薄膜在 400 °C退火处理后电致变色的紫外可见吸收光谱. b、c、d 分别为初始膜在 0.5mol L⁻¹ LiCl/无水 CH₃OH 中,在 -0.01mA cm⁻²电流密度下分别极化 30、60、90s 后的光谱吸收曲线.随着 Li⁺的注入,薄膜在短波长区域吸收迅速下降,在长波长区域吸收逐步增加,吸收带明显蓝移,薄膜由黄色变为黄绿色,再变为绿色.将 d 状态的薄膜在 +0.01mA cm⁻²电

流密度下极化 3min, 薄膜由绿色又变为黄色, 基本恢复到 a 状态, 这样的可逆变化可重复多

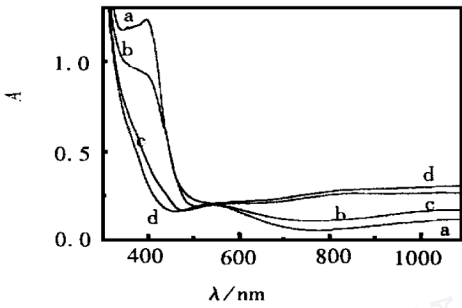


图 3 400 °C退火处理的 V₂O₅ 薄膜电致变色的紫外吸收图谱

Fig. 3 Absorption spectra of the V₂O₅ films

(a) annealed at 400 °C for 1.5 h; (b) - (c) - (d) sample cathodically polarized by 0.01 mA · cm⁻² for 30s - 60s and 90s, respectively.

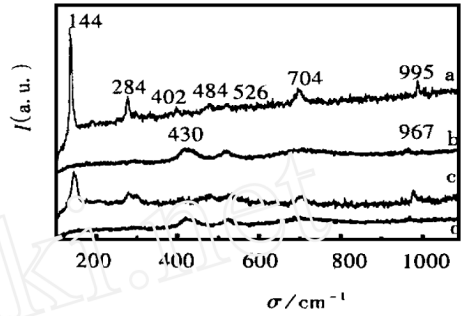


图 4 400 °C退火处理 V₂O₅ 薄膜电致变色和退色过程的 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of the film annealed at 400 °C were

cathodically and anodically polarized
(a) initial film;
(b) by - 0.01 mA · cm⁻², 90s;
(c) by + 0.01 mA · cm⁻², 3min;
(d) by - 0.01 mA · cm⁻², 90s

次. 薄膜在短波长区域吸收迅速下降, 吸收带蓝移, 与图 2 退火处理的紫外吸收结果相反, 说明电致变色使薄膜的有序度下降. 下面用 Raman 光谱研究 V₂O₅ 电致变色薄膜结构变化的结果也证明了这一结论.

将 400 °C退火处理后的 V₂O₅ 薄膜(见图 4a)在 - 0.01 mA · cm⁻²恒电流密度下极化 90s, 测其 Raman 光谱(见图 4b)结果表明 O_AVO_B 三原子的三种弯曲振动峰: 144、198、284 cm⁻¹都消失; 桥链原子 VO_BV 的极弱弯曲振动 402 cm⁻¹峰和 VO_C 弯曲振动 484 cm⁻¹峰也消失; 以及 VO_C 伸缩振动峰 704 cm⁻¹变得很宽, 而桥链 VO_BV 伸缩振动 526 cm⁻¹峰变化却较小; VO_A 伸缩振动峰由 995 cm⁻¹移到 967 cm⁻¹, 同时 430 cm⁻¹处有新峰出现.

桥链 VO_BV 伸缩振动 526 cm⁻¹峰变化较小的结果, 说明多晶 V₂O₅ 薄膜进行电致变色时链状结构并没有大的改变, 这种链状结构能有效地阻止薄膜的溶解, 所以薄膜变色时稳定, 进一步证明了前面所得的结论. 430 cm⁻¹新峰可能是 Li⁺ 注入与 VO_A 形成 V - O - Li 的振动峰, 而电子注入生成大量的 V⁴⁺ [6, 19], 导致 ν(VO_A) 从 995 cm⁻¹峰移到 967 cm⁻¹处, 薄膜的有序度下降, 其吸收光谱带也因此蓝移.

将上述电致变色薄膜在 0.01 mA · cm⁻²恒电流密度下正极化 3min 测得 Raman 图谱(见图 4 中 c), c 状态与初始状态 a 基本一致. 将 c 状态的薄膜再次电致变色(与 a 的变色条件相同), Raman 图谱回复到 b 状态(图 4d). 结果表明随着着色与消色反应的进行, 薄膜的结构发生可逆的变化.

3 结论

真空蒸镀的 V₂O₅ 薄膜易溶解于电解质溶液中, 经过退火处理, 使薄膜晶化, 形成 (V₂O₅)_n 链状结构能有效地阻止薄膜溶解, 根本上改善了薄膜的电致变色特性. 结果表明, 退火处理 V₂O₅ 薄膜有希望在电致变色功能材料中得到应用.

参考文献

- 1 Cogan S F, Plante T D, Mcfaden R S, *et al.* *Sol. Energy Mater.* **1987**, **16**:371
- 2 Anderson A M, Granqvist C G, Stevens J R. , *Appl. Optics.* **1989**, **15**:3295
- 3 Cogan S F, Nguyen N M. , Perrotti S J, *et al.* *J. Appl. Phys.* **1989**, **66**:1333
- 4 Rauh R D, Cogan S F. *Solid State Ion.* **1988**, **28**:1707
- 5 Talledo A, Anderson A M, Granqvist C G. , *J. Mater. Res.* **1990**, **5**:12539
- 6 Talledo A. , Anderson A M, Granqvist C G. , *J. Appl. Phys.* **1991**, **69**:3261
- 7 Yoshino T, Baba N, Kouda Y, *et al.* *J. surf. sci. Jpn.* **1985**, **6**:198
- 8 Burke L D, O'Sullivan E J M, *J. Electroanal. Chem.* ,**1980**, **111**:383
- 9 Nabavi M, Sanchez C, Livage J, *Eur. J. solid state Inorg. Chem.* **1991**, **28**:1173
- 10 Kouda Y , Yoshino T, Baba N. *Nippon Kagaku Kaishi* , **1985**:1050
- 11 Nagase K, Shimizhu Y, Miura N , *et al.* *Appl. Phys. lett* **1992**, **60**: 802
- 12 Nagase K, Shimizhu Y. , Miura N , *et al.* *Solid State Ion*,**1992**, **53**: 490
- 13 Khan G A, Hogarth C A, Conduction A C *J. mater. sci.* **1991**, **26**: 1087
- 14 Colton R J, Guzman A M, *et al.* *J. Appl. Phys* **1978**, **49**: 409
- 15 Abello L, Hllsson E, Repelin Y, Lucazzau G, *J. Solid State Chem.* **1985**, **56**:379
- 16 Abello L, Hllsson E, Repelin Y, Lucazzau G, *Spectrochim Acta* 39A, **1983**:641
- 17 Bystrom A. ,Wilhelmi K A, Brotien O, *Acta Chem. Scand.* **1950**, **4**:1119
- 18 Enjalbert R, Gily J , *Acta Crystallogr. , Sect.* **1986**, **C42**:1467
- 19 Backman H G , Ahmed F R, Barnes W H. *Z. Krist.* **1961**, **115**: 110
- 20 Fujita Y , Miyazaki M, Tatsuyama C. *Jpn. J. Appl. Phys.* ,**1985**, **24**: 1052

Raman Study of the Electrochromic V₂O₅ Films

Guan Zisheng, Yang Yongan, Ma Ying, Yao Jiannian

(*Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract The amorphous V₂O₅ films prepared by vacuum-evaporation are unstable and easily dissolved by electrolyte during the electrochromic process, so unfit to make electrochromic materials. We found that the annealed films have enhanced stability and electrochromic properties. We studied the microstructural changes during the electrochromic process by Raman spectra and discussed the mechanism for the enhancement. The results indicated that the amorphous films annealed by 400 - 500 °C became polycrystalline and the films contained (V₂O₅)_n ordered chains which prevented the films from solution effectively and enhanced the electrochromic characteristics. When colored and decolorated, the microstructure of the polycrystalline V₂O₅ films changed inversely. During the cathodic polarization process, Li⁺ inserted into the V₂O₅ crystal cell, formed V - O - Li band, disordered the films and UV absorption of the films blue-shifted. On the contrary, during the anodic polarization process, Li⁺ escaped from the crystal cell. The films largely restored.

Key words : V₂O₅, Vacuum-evaporated films, Annealing, Electrochromism, Raman spectra