

综述

稀土含氧氢化物光致变色薄膜研究现状*

李明¹⁾²⁾ 金平实¹⁾ 曹逊^{1)2)†}

1) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学院大学材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

(2022 年 5 月 26 日收到; 2022 年 6 月 29 日收到修改稿)

光致变色材料作为一种自适应型智能材料, 在智能窗户、光电传感器、光学存储等领域均有广泛的应用. 稀土含氧氢化物 (REH_xO_y) 薄膜作为一种新型光致变色材料, 自发现以来, 就以其高效可逆的变色性能、简单可重复的制备方法、快速的着褪色时间受到了大量的关注. 本文基于近年来针对稀土含氧氢化物光致变色薄膜的结构组成、变色机理、性能调控的研究现状进行了综述. REH_xO_y 薄膜可以响应紫外光和可见光的激发, 对全光谱波段透过率进行大幅调节. 光致变色机理可归类为晶格收缩机制、氧交换机制、局部金属相变、氢迁移机制 4 种解释. 目前可以通过控制薄膜形貌、设计化学组分、提高衬底适配、多层膜结构设计等方式进行性能调控. 最后对薄膜之后的研究重点进行了展望.

关键词: 光致变色材料, REH_xO_y 薄膜, 结构组成, 机理分析, 性能调控**PACS:** 81.05.Ea, 81.10.St, 81.15.Cd**DOI:** 10.7498/aps.71.20221046

1 引言

光致变色材料作为一种自适应型材料, 可以利用特定波长来引发光化学反应, 可逆地实现吸收率、透过率等光学性能或者电学性能等的变化. 光致变色材料可以分为两种: 有机光致变色材料和无机光致变色材料, 部分材料的变色机理及变色条件与现象如表 1 所列^[1]. 有机光致变色材料的种类繁多, 变色机理复杂, 颜色包括从无色转变为红色、紫色、灰色等, 虽然近些年来得到了极大的发展^[2], 但是由于有机分子热稳定性差, 合成成本高, 环境毒性等原因, 一直难以实现实际应用. 与有机光致变色材料相比, 无机光致变色材料具有长期稳定性好, 抗氧化能力强, 抗疲劳性能好, 宏观可控易成型等优点, 在智能窗、高密度信息存储装置、光转换材料和器件领域具有潜在的应用前景^[1,3,4], 对高

效的固态无机光致变色材料的研究开发工作越来越多. 目前常见的无机光致变色材料体系以 AO_{3-x} 为主^[5], 其光致变色机理是离子和电子的双重脱嵌或者光子诱导氧化还原反应, 颜色会发生从无色、白色到黑色、蓝色等的变化, 但这类光致变色材料在反应过程中产生的电子-空穴对容易发生复合从而影响着色效率, 因此需要配合一些树脂作为空穴受体^[6], 减小复合率, 而这些树脂在长时间使用后容易引发老化的问题, 影响服役性能, 且褪色速度较慢^[7]. 同时这类光致变色材料对于太阳光的调节范围集中在红外光区, 缺乏可见光区的调节, 往往无法获得较大的太阳能调节效率. 除此之外, 目前也有针对光致变色陶瓷的研究, 通过对其进行光热交换刺激实现着色与褪色, 但其透过率几乎为 0, 无法应用到智能窗领域^[8].

自 1996 年, Huiberts 等^[9]提出 YH_x 和 LaH_x 在高氢气压力下发生的可切换镜面效应以来, 对于

* 中国科学院 ANSO 国际合作专项 (批准号: ANSO-CR-KP-2021-01) 和国家自然科学基金 (批准号: 51972328, 62175248) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cxun@mail.sic.ac.cn

表 1 部分有机无机光致变色材料总结^[1]
Table 1. Summary of some organic and inorganic photochromic materials^[1].

Type of the material	Name of material	Photochromism principle	Method of bleaching	Color change
Organic	Diarylethenes	Photocyclization reaction	Expose to visible light	Colorless \rightarrow red
	Fulgide	Photochemical conrotatory	Expose to visible light	Pale yellow \rightarrow red
	Spriopyran	Hetetolytic cleavage/photocyclization	Expose to visible light/heating	Colorless \rightarrow purple
	Naphthopyarn	Hetetolytic cleavage/photocyclization	Removing UV	Colorless \rightarrow gray
Inorganic	WO ₃	Photon prompted redox reaction	Removing UV	Colorless \rightarrow blue
	TiO ₂	Photon prompted redox reaction	Removing UV and exposing to air	Faint yellow \rightarrow black
	MoO ₃	Intercalation-deintercalation of univalent cations	Removing UV	White \rightarrow blue
	Metal halides Lead chloride [Pb ₃ Cl ₆ (CV)](H ₂ O) _n	Light-triggered electron transfer	Removing UV/ anneal in air	Pale yellow \rightarrow blue
	AgCl	Light-triggered reversible decomposition	Removing UV	Transparent \rightarrow brown

稀土金属在氢气压力作用下的转换反应就有诸多研究^[10,11]. 2007 年, 日本科学家 Ohumura 等^[12]发现了氢化钇体系的光致变色效应, hcp-YH₃ 纳米膜在极高的氢气压力下转化为 fcc-YH₃ 与 fcc-YH₂ 的混晶纳米膜, 这种膜受到紫外激光照射会发生光致变色现象. 2011 年, Mongstad 等^[13]通过磁控溅射手段在氩气和氢气的环境中制备出一种全新的稀土含氧氢化物 (REH_xO_y) 薄膜——含氧氢化钇 (YH_xO_y), 在光照下展示出高效可逆的变色性能, 这种薄膜透过率很高 (可见光透过率在 80% 以上), 在太阳光照射下能够对可见光和近红外透过率实现 50% 的大幅度调节, 相比于其他致变色材料展现出明显优势. 同时, 与传统的光致变色材料相比, 其褪色速度极快, 质量较好的薄膜在黑暗条件下数分钟内就能迅速恢复到透明状态.

稀土元素一共包括 17 种元素: 镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镥 (Lu)、钪 (Sc)、钇 (Y). 研究者发现, 不只是 YH_xO_y 薄膜具备光致变色性能, Sc 以及镧系的 Gd, Er, Dy 等都可发生不同程度的光致变色^[14–16], 并推测其他稀土元素也可能具备光致变色性能, 这拓宽了元素范围, 有望实现广泛应用.

因此, 自 2011 年稀土含氧氢化物 (REH_xO_y) 光致变色薄膜被发现以来, 基于其高效可逆的变色性能、简单可重复的制备方法、快速着褪色时间的

优势, 对其进行了许多实验探索, 推动了含氧氢化物薄膜进一步走向应用. 但对于这个领域的综述尚且没有前人可循, 基于此, 本文选取了近 10 年来针对稀土含氧氢化物 (REH_xO_y) 光致变色薄膜的研究 (简称为 REH_xO_y 薄膜), 综述了其结构性质、制备方法、光致变色机理、性能调控手段, 并展望了未来 REH_xO_y 薄膜的发展前景, 为下一步 REH_xO_y 薄膜的研究发展提供了思路. 图 1 为 REH_xO_y 薄膜光致变色机理、制备方法及应用展望的示意图.

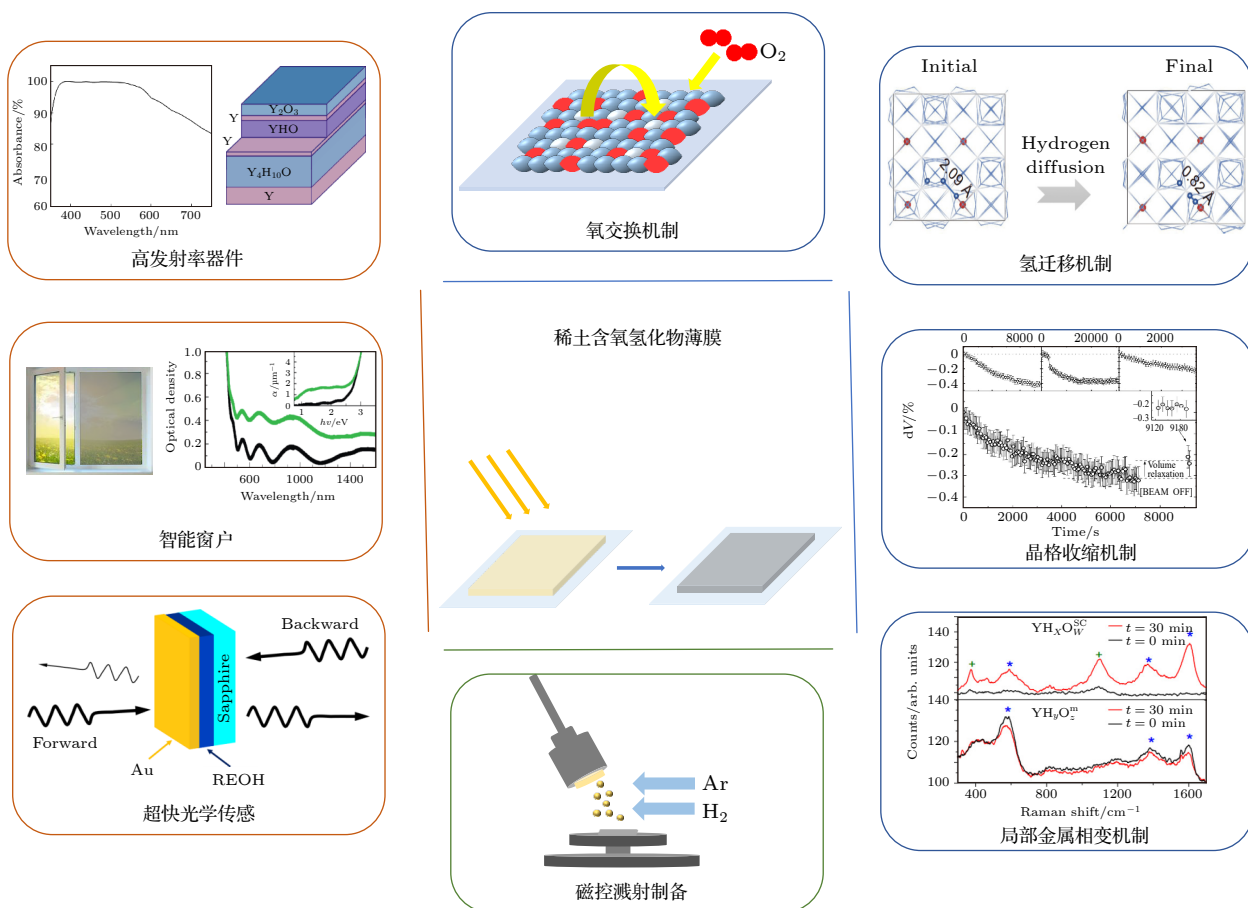
2 REH_xO_y 薄膜的结构组成、性质与制备方法

2.1 结构组成

2.1.1 结构模型

在 REH_xO_y 薄膜中, 目前研究较多的是 YH_xO_y 薄膜, 同时对 GdH_xO_y 等其他镧系稀土元素也有涉及. YH_xO_y 薄膜根据制备过程中氧含量不同, 可以得到不同透过率的样品, 黑色不透明与淡黄色透明的样品空间群均属于 *Fmm*, 晶胞结构都类似于 YH₂, 不同的是晶胞参数上黑色不透明样品为 5.26 Å (1 Å = 0.1 nm), 透明样品为 5.35 Å^[13], 这可能是由于氧的掺入, 取代了氢的位置, 从而导致晶胞膨胀^[17].

对于 YH_xO_y 薄膜的结构, 有研究通过密度泛函理论计算显示, 其结构为 Y 原子形成立方体骨架, H 和 O 都趋向于占据四面体位置, 当四面体位

图 1 REH_xO_y 薄膜的光致变色机理、制备方法及应用展望Fig. 1. Photochromic mechanism, preparation method and application prospect of REH_xO_y film.

置占用完毕时, 会有部分氢原子进入八面体位置^[18]. 对于 REH_xO_y 薄膜的这一点结构特征, 在 Colombi 等^[19] 发表的文章中得到了验证, 该研究以 GdH_xO_y 薄膜为对象, 利用扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 和晶格能计算, 发现阴离子占据四面体位置时静电晶格能量最小. 计算的结构模型图 2(a) 所示. Pishtshev 等^[20] 通过理论模型计算与相图结合, 从第一性原理出发, 在文章中预测了 17 种化学计量比的固相模型, 包括立方相、正交相、三方相和四方相, 在相图中分布的位置如图 2(b) 所示. 因为 Y 原子对 O 的化学敏感性高于 H 原子, 当容纳一定量氧气时, 钇-氢和钇-氧的耦合通过氢原子的排斥特性来平衡; 当氧含量过高时, 钇与氧结合形成氧化物, 光致变色性能下降; 当 Y/H 化学计量比小于 3/4, O/H 化学计量比小于 1.31 时, 可得到较为稳定的三元化合物. 2022 年, Chaykin 等^[21] 对 ErH_xO_y 薄膜进行了研究, 发现其不同于之前报道的 Gd, Y 等含氧氢化物薄膜常见的立方结构, 属于四方相, 推测可能与其较大的离子半径有关.

2.1.2 结构组成中氧的重要作用

2007 年, 日本学者 Ohumura 等^[12] 就发现了氢化钪体系的光致变色效应, 但氢化钪样品的制备过程需要高压环境. 而在制备过程中掺入氧, 就可以实现常温常压下通过磁控溅射方式制备^[13]. 由此可见, 结构中的氧对于 REH_xO_y 薄膜的稳定制备及光致变色性能非常重要.

对于制备的薄膜样品, 通过成分分析, 氧含量甚至可以达到 30%^[22], 而在磁控溅射制备时并没有刻意通入氧气. 因此氧气的来源尚不清晰, 有研究认为其来自于空气中的后氧化. 2018 年, Montero 等^[22] 采用两步法合成了含氧氢化钪薄膜, 通过在制备好的 YH_x 薄膜表面覆盖一层 Al, 与空气进行受控反应, 发现在反应过程中, YH_x 薄膜从黑暗不透明变为淡黄色透明. 并通过原位分析手段证明这种转变是氧进入材料中的结果, 并且晶格参数从 5.2 Å 变成 5.4 Å. 但也有报道显示, 样品可以通过磁控溅射手段直接制备出来, Chai 等^[18] 认为氧气可能来自于不纯的气体.

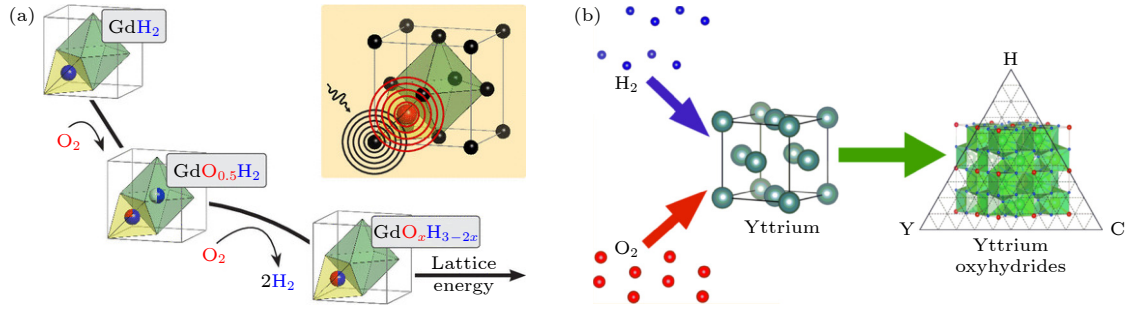


图 2 REH_xO_y 薄膜 (YH_xO_y 和 GdH_xO_y) 的结构模型 (a) 晶格能计算 GdH_xO_y 立方相结构模型; (b) DFT 理论预测 YH_xO_y 17 种结构相图^[19,20]

Fig. 2. Structural models of REH_xO_y (YH_xO_y and GdH_xO_y) films: (a) Lattice energy calculation GdH_xO_y cubic phase structure model; (b) DFT predicts 17 structural phase diagrams of YH_xO_y ^[19,20].

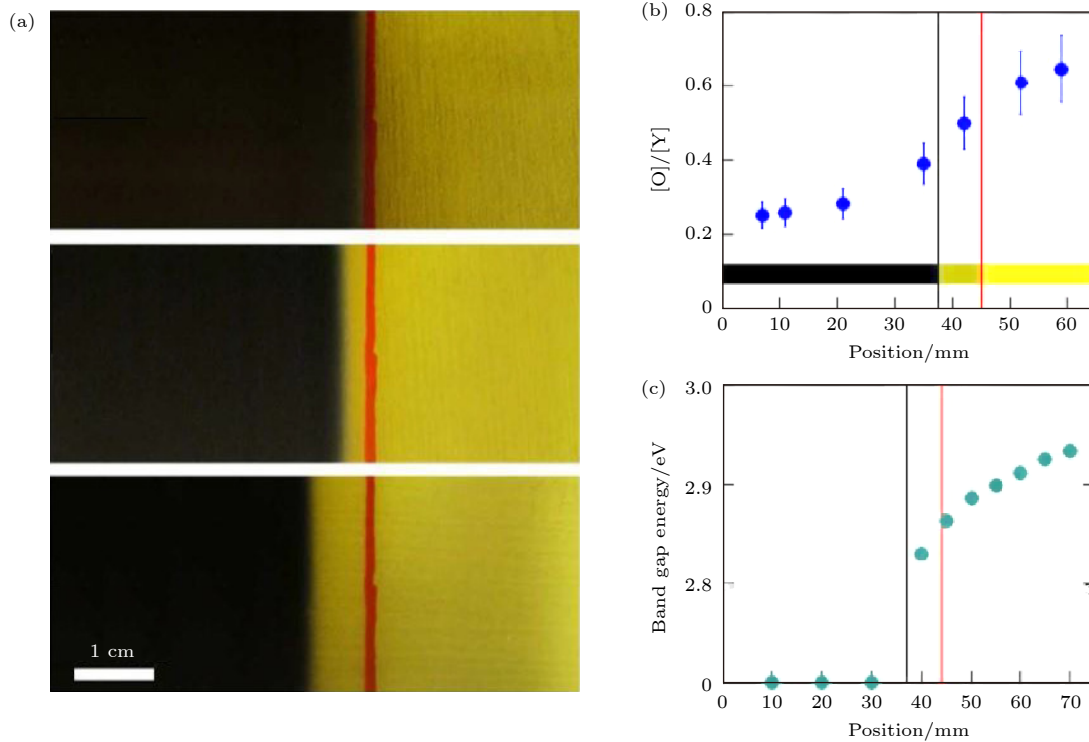


图 3 氧浓度对薄膜带隙的影响 (a) 梯度氧含量制备样品; (b) 横向尺度上 O/Y 化学计量比; (c) 横向尺度上带隙变化^[24]

Fig. 3. Effect of oxygen concentration on the band gap of thin films: (a) Samples prepared with gradient oxygen content; (b) the O/Y stoichiometric ratio in the horizontal direction; (c) the band gap variation in the horizontal direction^[24].

虽然氧的来源尚不清楚, 但针对氧在 YH_xO_y 薄膜中扮演的角色已经有一定研究. 2014 年, Pishtshev 和 Karazhanov^[23] 就利用第一性原理对氧如何帮助 YH_xO_y 在室温下结晶为 fcc 结构进行了实验探索. 发现氧的进入会占据一部分氢的位置, 使得样品发生一种金属到绝缘体的不可逆转变. 由于 Y—O 键的解离能大于 Y—H 键, 而且 O 的电负性较 H 的高, 与 Y 原子结合时会发生新的电荷分配, 这些都可能是 YH_xO_y 结构更加稳定的原因. 并且 YH_xO_y 的剪切模量和杨氏模量数值

与 Y_2O_3 接近, 这也从一方面说明了 Y—O 键对结构的稳定性起到了关键作用. 通过计算表明, 氧含量达到 0.0625 时, fcc 结构基本达到稳定. 对于不同梯度氧含量样品的光致变色性能, You 等^[24] 于 2017 年的研究结果表明, 随着氧含量逐渐增大, 样品发生了黑色到淡黄色的颜色变化, 透过率逐渐增大, 并且这个变化速率受退火温度和环境条件的控制. 光学带隙随着膜中氧浓度的增大而增大, 同时由于光吸收减少而导致光致变色响应降低, 如图 3 所示. 在黑色与淡黄色透明相接触的区域样品,

带隙在透明样品中最小, 光致变色性能最好, 说明可以通过调控样品的化学组分来调控带隙, 实现对光致变色性能调节^[25]. 通过电子束沉积制备样品的实验也表明, 调节不同的 O/H 化学计量比可以得到光致变色性能不同的样品^[26]. 因此可以通过调节氧的含量来调节带隙, 实现性能调控. 同时需要防止氧的过度掺入, 当氧不断取代氢的位置, 晶胞不断膨胀破损, 将会导致薄膜劣化, 稳定性下降.

2.2 薄膜性质

2.2.1 光学与电学性质

由 2.1 节可知, 黑色不透明样品与淡黄色透明样品在结构和组成上非常相似, 但在光学和电学性质上差别很大. 2014 年, Mongstad 等^[27]采用 X 射线光电子能谱和开尔文探针研究金属 Y、黑色氢化钇、透明氢化钇和氧化钇的电子态差异, 发现虽然黑色氢化钇与透明氢化钇中都有氧的存在, 但黑色样品价带能谱显示费米能级态密度出现峰值, 而透明样品没有, 对应了他们金属性与绝缘性的电学差异. 2011 年的研究显示^[13], 透明光致变色样品电阻约为 $10^6 \Omega$. 2019 年 You 等^[25]报道了不同化学计量比的样品在光照下的电阻差异, 具有光致变色性能的透明样品可以变化至少两个数量级. Komatsu 等^[28]通过在 YSZ 单晶衬底上生长 YH_xO_y 外延薄

膜, 实现了光照 1 h 后电阻率从 10^4 — $10^{-3} \Omega/\text{cm}$, 7 个数量级变化, 如图 4(c) 所示; 从光学带隙数值来看, 淡黄色透明样品的性质类似于 YH_3 , 其直接光学带隙大约在 2.5—2.6 eV, 间接带隙大约在 3—3.3 eV. 黑色不透明样品呈现金属特性^[29].

2.2.2 薄膜响应性质

REH_xO_y 薄膜可以响应紫外光和可见光的激发, 可对全光谱透过率进行大幅调节. 但对于高精度光学传感器而言, 激发光波长的具体数值也是其应用的关键, 这个问题同样吸引了研究者的目光. 2020 年 You 和 Karazhanov^[30]利用不同波长和强度的光源研究了 YH_xO_y 薄膜光致变色性能, 发现随着激发光强度降低和波长增大, 光致变色对比度显著降低. Shao 等^[31]利用光致发光光谱原位探测了 YH_xO_y 薄膜在不同波长光照刺激下的透过率变化, 发现在 430 nm 波长以上的光无法再激发光致变色性能. 根据实验研究推测, REH_xO_y 薄膜会响应能量在带隙以上的光. Moldarev^[32]发现光致变色响应幅度与光子数呈现线性关系, 具有单光子效应的性质, 这也解释了随着光照强度的降低导致光致变色性能显著降低的现象.

2.2.3 薄膜的环境适应性

为了开发 REH_xO_y 薄膜在器件中的应用, 研究

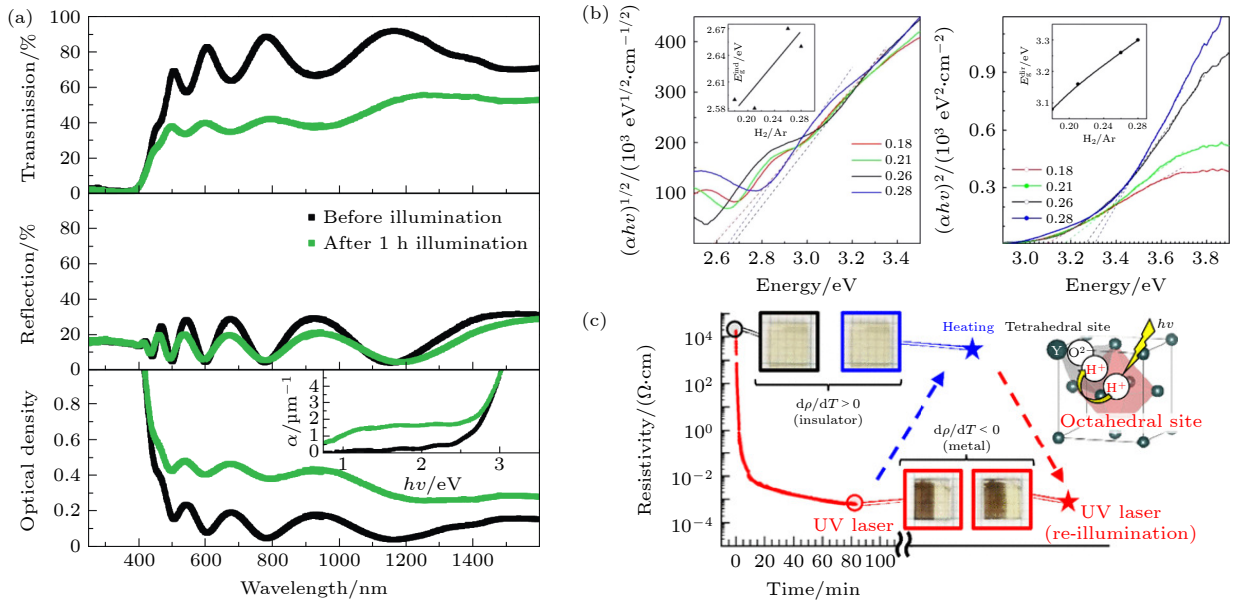


图 4 YH_xO_y 薄膜光学性能和电学性能 (a) 光照前后样品透过率、反射率和光学密度的变化^[13]; (b) Tauc-plot 法计算样品直接带隙与间接带隙^[29]; (c) 光照前后样品的电阻变化^[28]

Fig. 4. Optical and electrical properties of YH_xO_y films: (a) The changes in transmission, reflection, and optical density of YH_xO_y films before and after light exposure^[13]; (b) the direct and indirect bandgap of YH_xO_y films^[29]; (c) the changes in resistivity of YH_xO_y films under light induction^[28].

在不同温度下的光致变色性能非常重要. Baba 等^[33]利用红外光谱在低至 5 K 的环境下对薄膜进行测试,发现其在低温下显示出了更优越的性能,但此时薄膜褪色速度降低(见图 5(c)和图 5(d)). You 和 Karazhanov^[30]在 50—200 °C 的范围内对薄膜进行了加热处理,随着温度的升高,光致变色性能逐渐下降(见图 5(a)和图 5(b)). 也有研究对于光照过程中温度对薄膜的影响进行了分析,发现当 YH_xO_y 薄膜同时受到光照和加热时,随着加热温度从 22 °C 提高至 84 °C,光致变色反应逐渐被抑制. Zhang 等^[34]研究表明加热有助于褪色,所以在光照和加热过程同时进行,可能表现出着色和褪色之间的竞争关系. 因此 REH_xO_y 薄膜可以对环境温度有一定的适应性,但在应用的过程中也要避免过高温度带来的有害热效应.

2.3 REH_xO_y 薄膜的制备方法与性能指标

2.3.1 制备方法

薄膜制备方法一般包括真空蒸镀、离子镀和离子束沉积、溅射镀膜、化学气相沉积等. Dam 等^[35]

曾通过脉冲激光沉积技术制备 YH_2 薄膜, REH_xO_y 薄膜制备主要通过磁控溅射法和电子束沉积法.

磁控溅射法具有高速、低温、低损伤等优点,高速是指沉积速率快,低温和低损伤是指基片的温升低,对膜层的损伤小,沉积的膜层均匀、致密、针孔少、纯度高、附着力强,应用的靶材广,可制取成分稳定的合金膜等优点. 并且工作压力范围大,操作电压低,可以同时进行多个靶材的溅射^[36]. 通过在高真空腔体中通入不同比例的氩氢混合气,使用直流或射频电源,对高纯钇靶进行轰击,在透明衬底上得到黑色薄膜,在空气中进行后氧化,直到样品中的氧含量达到稳定^[22]. 也有研究认为, REH_xO_y 薄膜中的氧不仅来自于空气中,也可以来自于不纯的气氛^[18],可以通过调整氩氢比例,直接得到透明的 REH_xO_y 薄膜.

电子束蒸发镀膜属于真空蒸镀的一种,其克服了一般电阻加热蒸发的许多缺点,特别适合制作高熔点薄膜材料和高纯薄膜材料. 其镀膜过程为热电子由灯丝发射后,被加速阳极加速,获得动能轰击到处于阳极的蒸发材料上,使得蒸发材料加热气化

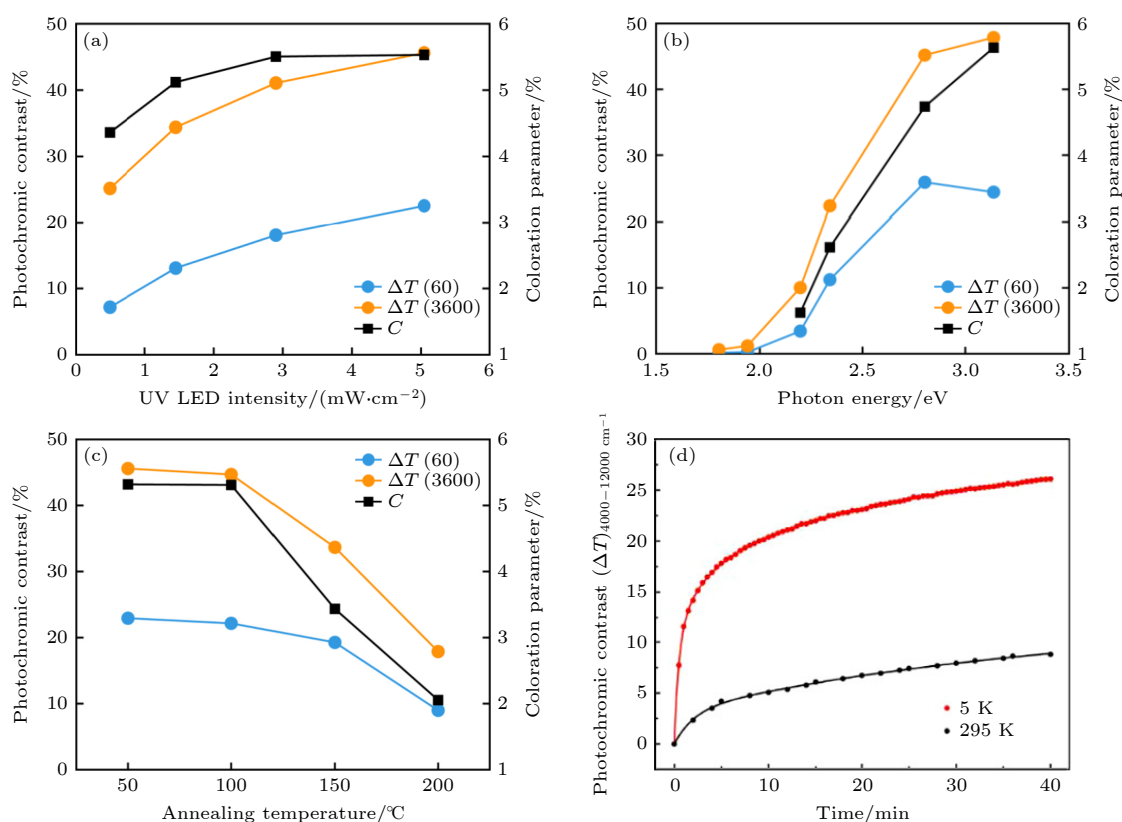


图 5 (a), (b) 不同波长和强度光照下薄膜的光致变色响应^[30]; (c), (d) 不同温度下薄膜的光致变色响应^[33]

Fig. 5. (a), (b) Photochromic response of thin films under different wavelengths and intensities of light^[30]; (c), (d) photochromic response of samples at different temperatures^[33].

实现蒸发镀膜. 其具有轰击热源束流密度高、热效率高、镀料置于水冷铜坩埚内可避免容器材料蒸发更易获得高纯膜等优点. Kantre 等^[26]通过电子束蒸发制备黑色氢化钇薄膜, 并通过后氧化的方式得到具备光致变色性能的透明薄膜. 他们使用原位分析手段跟踪了 O, H 浓度的变化, 对样品组成和光致变色响应过程进行了分析, 表明 YH_xO_y 可以像 YH_2 一样生长, 不同的 O/H 比会得到不同程度的光致变色响应.

后退火是提高薄膜结晶质量的一种重要制备手段, 但 You 和 Karazhanov^[30]在 2020 年的研究对于制备得到的 YH_xO_y 薄膜在空气中进行了后退火处理, 温度范围从 50—200 °C, 并对其光致变色性能进行了分析, 结果表明随着退火温度的升高, 光致变色性能呈现下降趋势. 退火后处理手段对处理 REH_xO_y 薄膜的方法不适用.

2.3.2 性能指标

为了比较不同样品之间的性能, 定义 3 个光致变色指标:

1) 光致变色对比度 (ΔT). 在光照前后样品透过率的变化, $\Delta T = T_{\text{后}} - T_{\text{初}}$.

2) 响应速度. 包括着色时间与褪色时间, 着色时间是指样品达到最大对比度需要的时间 $t_{\text{着色}}$, 褪色时间是指样品从着色态回复到最初透过率的状态所需要的时间 $t_{\text{褪色}}$.

3) 循环稳定性. 在光照与撤去光照下进行着色态与褪色态的转换, 样品对比度保持在初始状态 90% 以上的次数.

3 REH_xO_y 薄膜的光致变色机理研究

REH_xO_y 薄膜可以响应太阳光, 对可见光和近红外波段透过率进行大幅调节, 外观上发生色中性变暗. 但发生光致变色反应的机理目前还没有统一的解释, 其中是否与空气发生物质交换、是否发生晶格畸变或原子重排、是否源于阴离子迁移的讨论还未有结果.

3.1 晶格收缩理论

有研究^[37]针对 YH_xO_y 薄膜利用同步辐射 X 射线手段对其光致变色响应过程进行了原位分析, 发现光照导致 YH_xO_y 薄膜晶格发生了收缩, 但并没有发现相的转变, 猜测可能与光照诱导结构中

的氧或氢原子重排有关, 如图 6(a) 所示. 对于这个理论也有不同看法, 有研究采用多普勒加宽正电子湮没光谱对其电子结构和空位的存在与组成进行了分析, 并在紫外原位照射下对 YH_xO_y 的 S 参数进行监测, 发现其增大, 可能是由阴离子空位产生的团聚引起, 这种变化在黑暗条件下并没有消失, 表明结构的变化不是光致变色直接原因^[38,39].

3.2 局部金属相变

2017 年, Montero 等^[40]通过椭偏仪和分光光度计分别对透明状态和光照之后变暗状态的薄膜进行测量, 并通过 Maxwell-Garnett 近似模拟, 将这种透过率的变化解释为半导体薄膜在光照下形成了小的金属畴, 并对实验样品进行拉曼光谱测量, 在光致变暗的半导体薄膜中发现了金属态的特征峰, 这种金属畴相变占据体积分数为 6% 或更小的时候就能引起透过率大幅下降, 如图 6(b) 所示.

3.3 氧交换机制

Baba 等^[41]在 2020 年提出了一个“光呼吸”机制, 当把光致变暗的样品分别置于惰性气氛和空气中进行回复时, 样品在空气中的褪色过程要比在惰性气氛中快得多. 由于这个过程伴随着晶格的膨胀/收缩, 所以可以形象地解释为 YH_xO_y 在受到光照/黑暗循环时呼吸, 在褪色的过程中与外界的氧发生了成分交换, 如图 6(c) 所示. 2019 年, Maro 团队^[32]采用非破坏性离子束分析技术, 即卢瑟福背散射光谱、粒子诱导 X 射线发射等成分分析手段, 研究了光致变色 YH_xO_y 薄膜的化学组成, 在高真空环境下进行原位光照成分分析发现, 光致变色反应的发生与薄膜的主体成分中任何可检测的变化无关, 即使在真空环境中也可以发生. 也有研究^[42]通过简单在薄膜表面沉积了氧化铝和氮化硅保护层, 发现在光照下仍然可以发生光致变色行为. Moro 等^[43]研究证明, 沉积薄膜的第一个着/褪色循环伴随着弱结合氢的释放, 出现在晶界处; 对于连续的光致变色循环, 没有发现材料与环境的进一步交换. 通过以上研究说明, 着色和褪色两个过程与环境成分之间的关系可能有所不同, 发生成分交换是起到决定性作用还是促进性作用尚且需要讨论.

3.4 氢迁移机制

Hans 等^[44]在块体氢化钇的相变过程得到

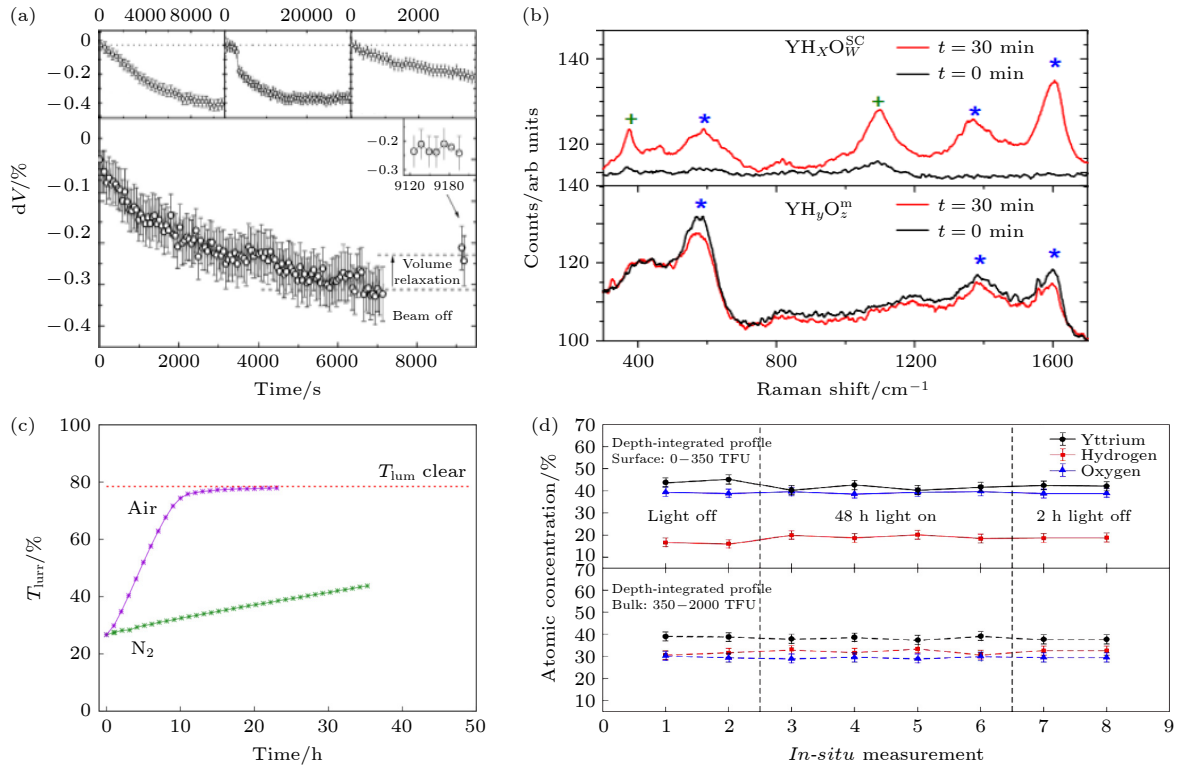


图 6 (a) 同步 X 射线原位表征光照下样品晶格变化^[37]; (b) 光照之后拉曼光谱中出现金属相峰位^[40]; (c) 不同气氛下样品光照后的褪色速度^[41]; (d) 光致变色前后薄膜成分变化^[32]

Fig. 6. (a) Simultaneous X-ray *in situ* characterization of sample lattice changes under illumination^[37]; (b) appearance of metal phase peaks in Raman spectra after illumination^[40]; (c) recovery rate of samples under different atmospheres after illumination^[41]; (d) the change in film composition before and after photochromic^[32].

灵感, 认为其光致变色过程可能是由于在晶界压力存在的前提下, 发生了两相之间的光子诱导氢转移. 他们制备了 $\text{Gd}_{0.31}(\text{H}_{0.55}\text{O}_{0.45})_{0.69}$ 薄膜, 发现后氧化过程中形成 Gd_2O_3 和 GdH_2 双相, 并且在两相中可能各含有 10% 左右的溶质氢和氧. 此外, 双相晶界处存在显著的残余压应力, 大约为 $5.9 \text{ GPa} \pm 1.5 \text{ GPa}$. 两相的形成和显著的压应力状态符合块体氢化钪在高压下发生光致变色的前提条件, 所以光致变色的机理可以理解在两相之间的光子诱导氢转移. 双相结构下光子诱导氢转移如图 7 所示^[44]. 2014 年, 核磁共振光谱原位研究也有证据表明在黑暗条件下, 薄膜中显示出 3 种状态的氢原子, 每种都具有不同的迁移率. 当样品被光照时, 核磁共振谱中迁移率最大的氢种类信号消失了^[45]. 而这种信号在撤去光照几天后完全恢复, 这说明光致变色变化与氢原子被捕获和释放相关. 有研究在溅射过程中掺杂 Zr 制备了 $\text{Y}_z\text{Zr}_{1-z}\text{H}_x\text{O}_y$ 薄膜, 发现掺杂之后褪色速率加快, 解释为掺杂导致的点缺陷提高了氢离子迁移率^[46]. 但对于阴离子迁移造成的光致变色, Baba 等^[33] 在 2021 年对比了 5 K

和 295 K 下的光致变色响应, 发现低温下甚至性能更优于室温, 而在 5 K 的低温下, 离子迁移是很大程度上被抑制的.

3.5 “双聚氢”理论

对于光照是否会引起氢的移动, Chai 等^[18] 通过实时时变密度泛函理论 (RT-TDDFT) 和固定占位分子动力学 (MD) 模拟研究了 YH_xO_y 薄膜的光致变色, 提出了“双聚氢”机理, 如图 8 所示. 其设定了不同氧浓度的 4 个样品进行模拟, 发现 YH_xO_y 薄膜在特定带隙以上光子能量的激发下, 两个氢原子可以在小于 100 fs 的时间内自发形成“双聚氢”结构. 这种“双聚氢”结构会导致材料发生高度 N 型掺杂, 从而影响薄膜的透过率, 发生从透明到不透明的转变. 而在关闭激发后“双聚氢”的稳定性与氧的浓度有关, 当氧浓度过高或过低时, 所形成的“双聚氢”在关闭激发后 100 fs 内迅速断裂. 通过加热可以帮助 H—H 键的断裂, 加快变色样品褪色. 理论上飞秒级的转变为含氧氢化物薄膜应用于超快响应光学传感器提供了可能.

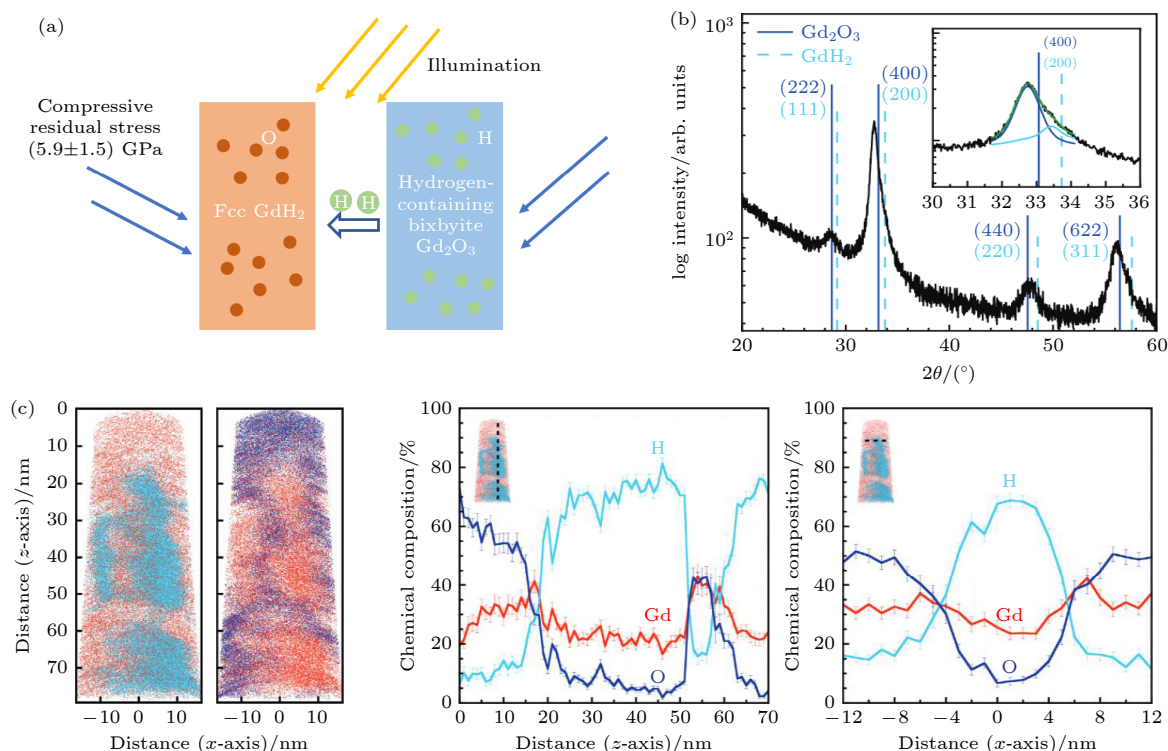

 图 7 双相结构下光子诱导氢转移^[44]

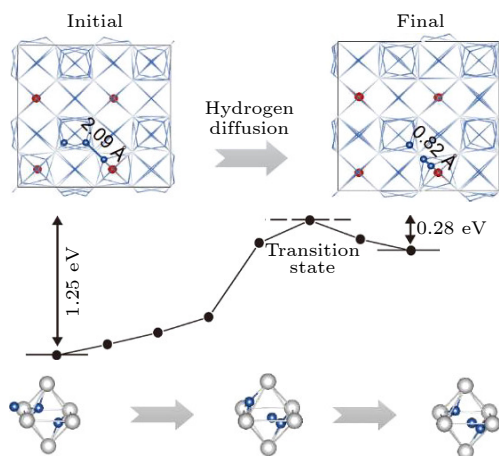
 Fig. 7. Photon-induced hydrogen transfer in a two-phase structure^[44].

 图 8 光照后“双聚氢”结构的形成^[18]

 Fig. 8. Formation of the dihydrogen structure after illumination^[18].

随着研究的深入, 对于 REH_xO_y 薄膜光致变色的机理认识也在不断加深. 目前氢在光子诱导下发生迁移通过 DFT 计算和实验证明成为最有可能解释光致变色反应的机制, 但关于 REH_xO_y 薄膜在光致变色反应过程是由哪一种机制决定的, 还需要进一步探索.

4 REH_xO_y 薄膜的性能调控

要实现薄膜的可控制备与大规模应用, 对于其

性能调控的考虑必不可少. 从薄膜制备、组分选择、膜层设计等方面, 许多学者对影响薄膜光致变色性能的因素进行了研究, 试图对其实现可控调节.

4.1 薄膜形貌调控

2020 年 Moldarev 等^[47] 采用反应磁控溅射法制备了厚度在 60—1500 nm、化学成分相近的光致变色 YH_xO_y 薄膜, 并对其性能进行了研究, 构建了膜厚、晶粒尺寸与光学带隙之间的函数, 发现对于低于 600 nm 的薄膜, 其光致变色响应几乎随薄膜厚度的增加而线性增大, 对于较厚的薄膜, 其光致变色响应达到饱和 (50%), 这说明光致变色反应具有体积效应, 会受到扩散限制的影响, 合理控制晶粒尺寸可以直接调控光致变色性能. 这点在电致变色材料中也有所体现, 其开关时间和效率与厚度有很大的关系, 在一定的厚度范围内, 开关时间更快, 材料效率更高^[48]. 晶粒尺寸可以通过改变薄膜厚度、调整制备温度等手段进行控制. Chen 等^[49] 通过合理调控磁控溅射参数, 改变衬底温度和溅射压强, 实现了可控层状生长的高性能 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 热电薄膜制备.

4.2 提高衬底适配

目前 REH_xO_y 薄膜主要沉积在非晶石英玻璃、

硅片等衬底上, 对于衬底应力调控的关注不多, 但衬底的模板效应能够有效改善薄膜结晶质量. 比如一些钙钛矿薄膜外延生长, 选择提供拉应力的衬底可以提升掺杂相变性能^[50]; 在热电薄膜中使用不同取向的衬底来调控面内面外应力, 可以帮助分析 (111) 取向铁电薄膜 KNN 的相变和电卡性能的

内在联系^[51]. 2015 年, You 等^[52] 调整不同溅射压力, 将薄膜均匀地沉积在大面积 20 cm×20 cm 的玻璃和 13 cm×13 cm 的聚酯薄膜衬底上, 刚性衬底与柔性衬底制备样品都可以具有光致变色性能, 拓宽了其在衬底方面的选择, 展示出大面积制备的可能性, 如图 9(a) 所示. 而选择晶格匹配度高的

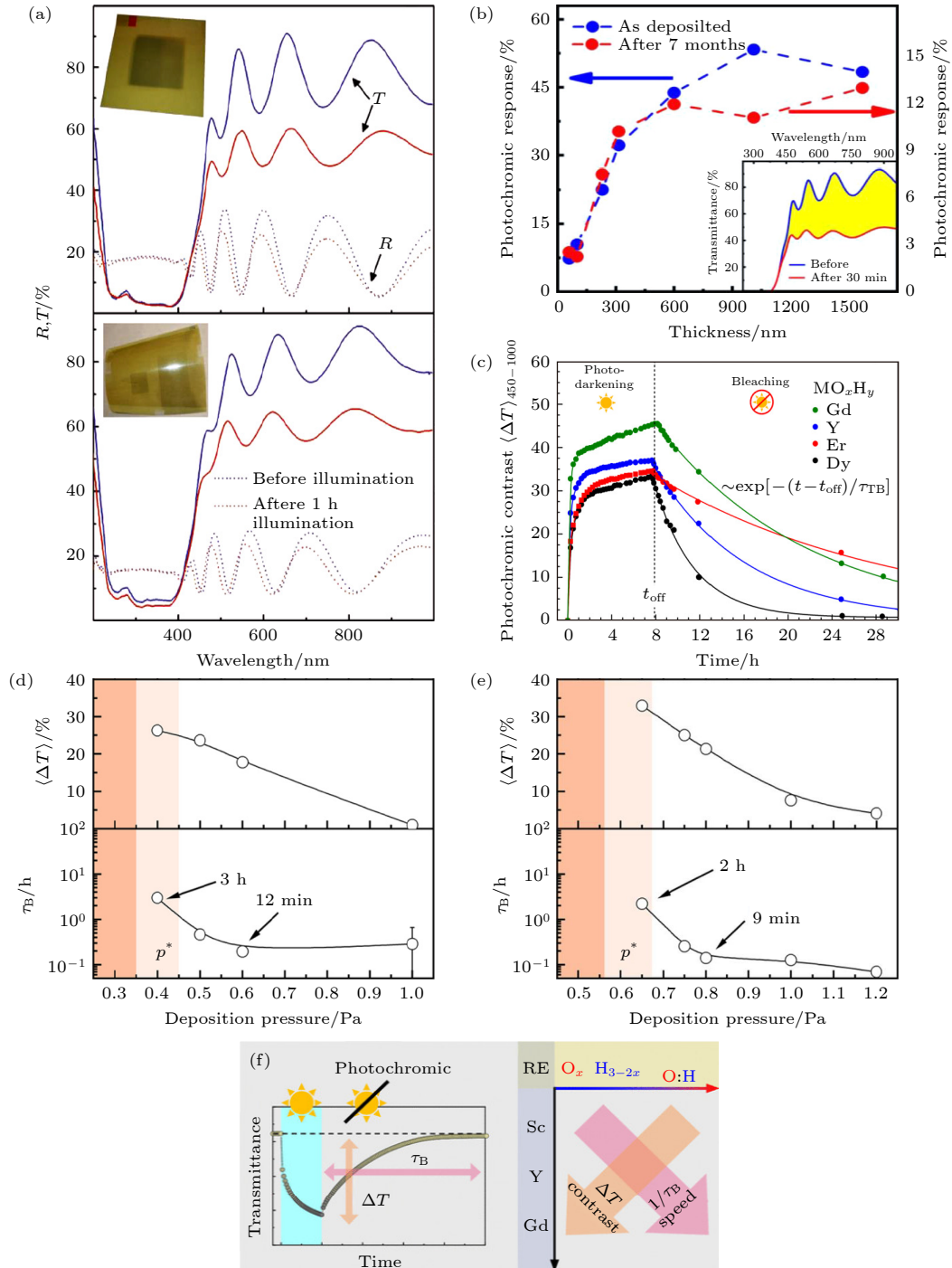


图 9 (a) 不同衬底样品的光致变色响应^[52]; (b) 不同厚度样品的光致变色响应^[47]; (c) 不同稀土元素样品的光致变色响应^[14]; 不同溅射压力样品 (d) YH_xO_y 薄膜和 (e) GdH_xO_y 薄膜的光致变色响应^[15], 以及 (f) 光致变色性能与化学组分之间的关系^[15]

Fig. 9. (a) Photochromic response of samples with different substrates^[52]; (b) photochromic response of samples with different thicknesses^[47]; (c) photochromic response of different rare earth element samples^[14]. The photochromic response of different sputtering pressure samples: (d) YH_xO_y film; (e) GdH_xO_y film^[15]; (f) relationship between photochromic properties and chemical components^[15].

单晶 YSZ, CaF 衬底, 可以将 YH_xO_y 薄膜的光致电阻变化提升 3 个数量级^[28].

4.3 设计化学组分

REH_xO_y 薄膜化学组分包括 O, H, RE, 通过合理设计不同组分含量和种类, 可以对性能进行精准调控.

4.3.1 阳离子选择

不同 REH_xO_y 薄膜具有相似的结构特征, 而不同的阳离子之间光学带隙、光致变色对比度和褪色速率差异很大. 2017 年 Nafezarefi 等^[14]对其他稀土元素 Gd, Er, Dy 的工作表明, 其他稀土元素也可以表现出类似的光致变色效应, 并且根据结果预测剩余稀土 (包括 Sc) 的含氧氢化物也具有潜在特性. 2021 年, Colombi 等^[15]针对不同阳离子对薄膜光致变色性能的贡献进行了更深入的研究, 通过制备阳离子尺寸不同的 Sc, Y, Gd 薄膜, 发现随着离子半径的增大, 光致变色性能会逐渐提高, 推测可能是由于晶胞尺寸的增大, 降低了不同活性位

点之间的跃迁势垒, 帮助了反应进程.

4.3.2 调节氧含量

通过改变溅射压强来改变薄膜中氧含量, 可以调控化学组分, 实现带隙变化和性能改变. 2014 年, You 等^[53]就通过控制不同沉积压力和氧含量制备了具有不同带隙和光致变色性能的样品. Moldarev 等^[54]分别在 1 Pa 和 6 Pa 下制备得到不同孔隙率的薄膜, 并且薄膜的性能和稳定性随着压力不同有所区别. 在制备过程中, 只有总压达到某个临界值以上, 才会在后氧化过程中发生透过率的变化, 对于不同的稀土元素, 其临界溅射压力值见表 2, 这种对临界压强的元素依赖性, 以及因此产生的 REH_2 膜密度, 可能归因于反向反射的 Ar 中性粒子对生长膜总能量通量有重要贡献^[14,15]. 在制备过程中, 氧气不是刻意通入的, 是暴露在空气过程中掺入的. 在后掺入的过程中, 氧会占据氢的位置, 薄膜不断氧化, 氢含量不断减少, 要获得具有较佳光致变色性能的薄膜, 需要对 O/H 进行调控.

表 2 已有报道稀土元素的性质
Table 2. Properties of reported rare earth element.

Element	Atomic mass	Ion size/nm	Sputtering pressure/Pa	Band gap/eV	$\Delta T/\%$	文献
Y	89	0.090	0.4	2.6	37	[14]
Gd	157.25	0.094	0.6	2.25	45	[14]
Dy	162.5	0.091	0.6	2.25	33	[14]
Er	167.26	0.088	0.6	2.4	35	[14]

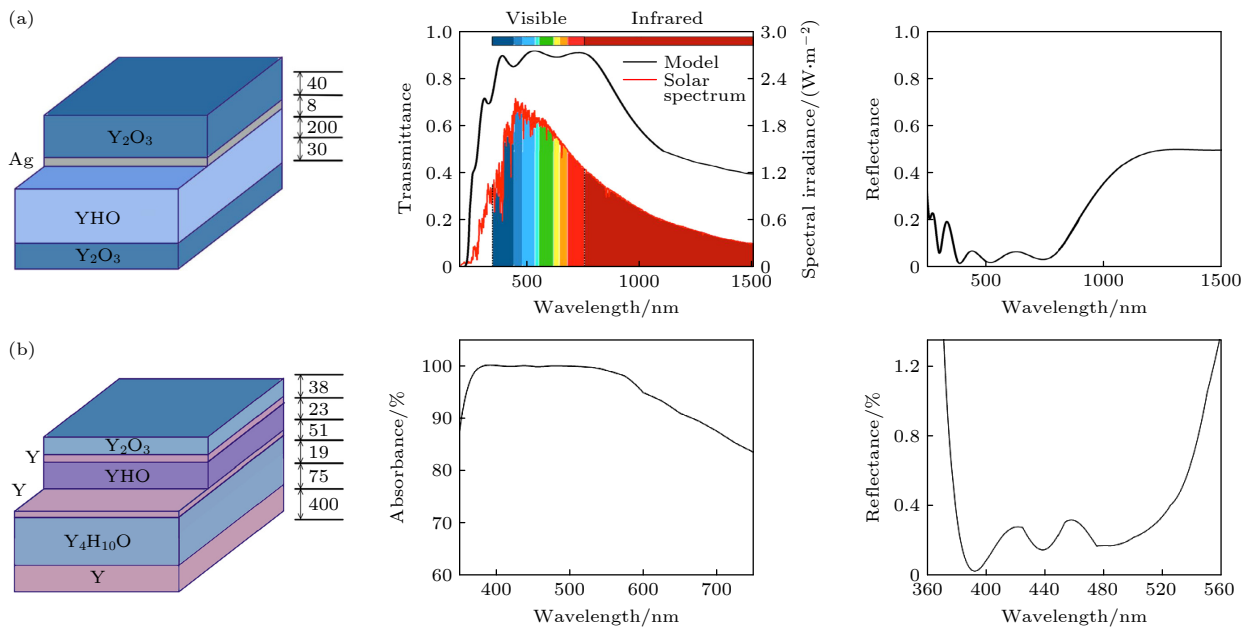
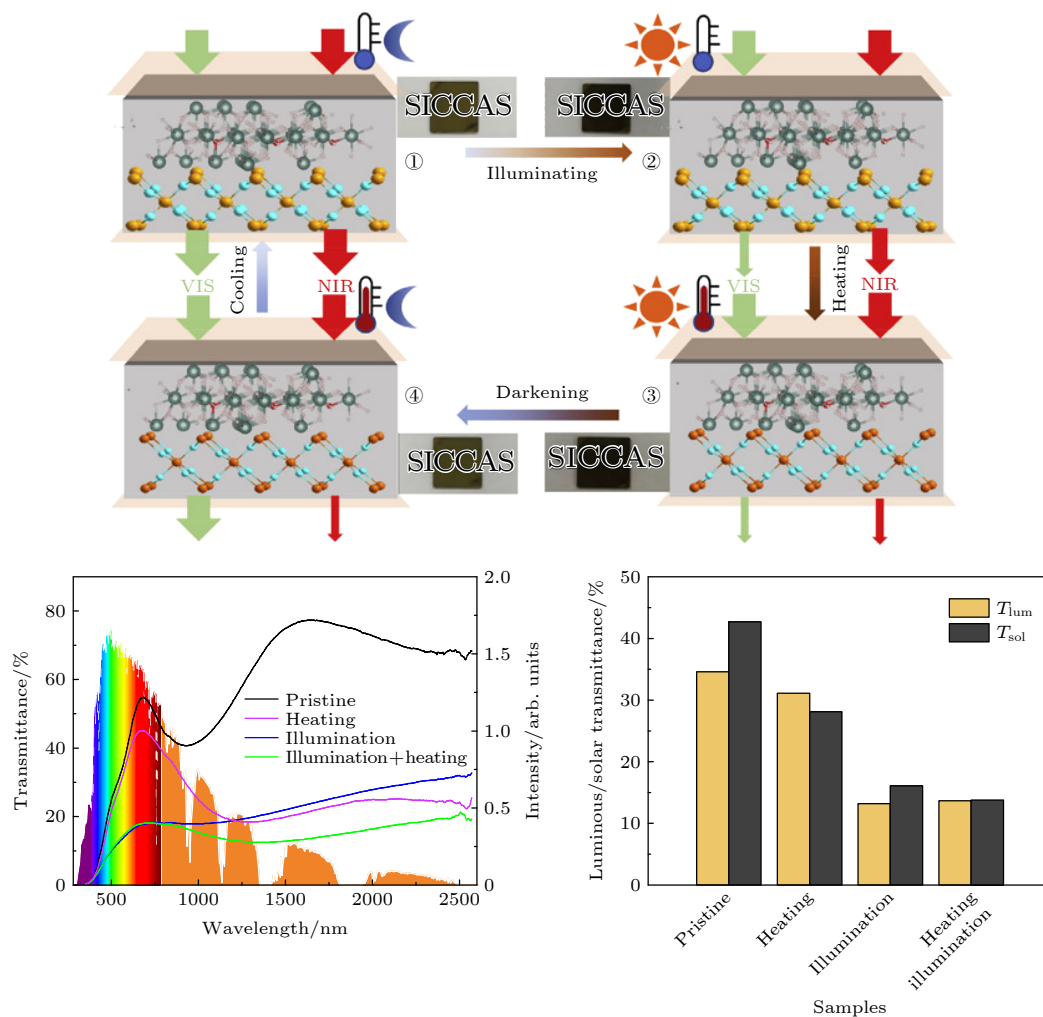


图 10 光学设计的高透过率和高发射率模型^[55]

Fig. 10. High transmittance and high emissivity models for optical design^[55].

图 11 YH_xO_y 与 VO_2 复合薄膜的四态调控^[31]Fig. 11. Four-state modulation of spectral changes in YH_xO_y and VO_2 composite films^[31].

4.4 膜层结构设计

单一薄膜作用形式简单, 通过多层膜的光学设计有可能达到 $1+1>2$ 的显著效果. Strugovshchikov 等^[55] 通过第一性原理计算设定不同氧含量的 YH_xO_y 薄膜, 将其与 Ag, Y, Y_2O_3 等不同光学功能层进行结合, 设计出了高透过率和高发射率模型, 如图 10 所示. 通过不同光学参数的匹配, 提供了开放性结构设计的探讨. Shao 等^[31] 将 YH_xO_y 与 VO_2 进行复合, 设计了可以光热双响应、大幅调节可见光和红外波段的复合薄膜, 可以实现 4 个模式的切换, 如图 11 所示. Zhang 等^[34] 将 YH_xO_y 与 WO_3 一起制备, 提升了其在近红外波段的变化幅度. La 等^[56] 通过在 YH_xO_y 薄膜表面溅射 Pd 层, 研究了 Pd 催化层对光致变色的调节能力, 因为 Pd 具有氢化和脱氢催化功能, 帮助了光致变色和褪色过程中氢的转移.

5 总结与展望

稀土含氧氢化物薄膜作为一种新型光致变色薄膜材料, 本文对自 2011 年以来的研究进行了总结, 得到以下结论:

1) REH_xO_y 薄膜可以在紫外光和可见光的诱导下调节可见光和近红外波段的透过率. 其结构一般以阳离子为骨架, 阴离子填充于四面体和八面体位置. 氧对于薄膜可以常温常压制备起到了关键作用, 并且可以通过调整氧含量来调整带隙, 制备不同光致变色性能的样品.

2) 其机理目前仍然有所争论, 尤其是与环境的成分交换是否会影响其光致变色对比度与褪色时间, 但目前氢在光子诱导下发生迁移成为最有可能解释光致变色反应的机制, 当然在这个过程中是

否同时伴随着晶格收缩、氧交换、电子结构变化等还需要进一步验证说明。

3) 对于提升光致变色薄膜的性能, 目前可通过调控薄膜形貌、提高衬底匹配、设计化学组分、多层膜结构设计等方式来进行调控, 实现不同方面的应用。

在当前双碳形势下, 智能窗、节能薄膜等的研究越来越多, 同时我国作为稀土能源大国, 发展稀土资源的高端应用也一直是经久不衰的话题. REH_xO_y 薄膜作为一种自适应的光致变色薄膜具有稳定性好、制备简单、调节幅度大等优点, 十分有望在绿色节能、光学传感等领域实现应用. 结合本课题组的研究内容, 为推动其更进一步走向应用, 本文提出以下展望:

1) 从实际使用角度, 对于其后续应用户外玻璃等场合, 环境湿度是一个很重要的因素, 但目前没有空气中的水分对其作用的报道, 针对其环境循环稳定性也缺乏具体数据, 可以在之后进行展开环境耐候性研究. 同时目前研究主要集中在机理和工艺方面, 对于其光学存储、光学传感等器件应用也可以作为一个研究重点。

2) 从性能提升角度, 利用不同衬底的模板效应有望实现薄膜的应力调控, 同时尝试化学掺杂、封装保护层等手段进一步探索性能的长久稳定提升. 多种稀土元素共溅射制备实现阳离子合金化也有望综合不同稀土元素特性来得到更快响应和更大调节幅度的光致变色薄膜。

3) 从科学探索角度, 对于 REH_xO_y 薄膜其他方面的性质, 比如对于中远红外区域是否有调制性能也是亟待验证的一个方向. 而且稀土元素由于其特殊的电子层结构, Y 可以达到 Y^{3+} 或 Y^{2+} 的价态, YH_xO_y 薄膜可能有 $\text{Y}^{3+}/\text{Y}^{2+}$ 的混合价态特征, 其价间电荷转移及其相关的局域电子结构也可能在光致变色中扮演一定的角色, 这些机制方面的探索也是以后的研究重点。

参考文献

- [1] Ke Y, Chen J, Lin G, Wang S, Zhou Y, Yin J, Pooi S L, Long Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1902066
- [2] Ma Y, Yu Y, She P, Lu J, Liu S, Huang W, Zhao Q 2020 *Sci. Adv.* **6** 2386
- [3] Barachevsky V A, Strokach Y P, Krayushkin M M 2007 *J. Phys. Org. Chem.* **20** 1007
- [4] Qin M, Huang Y, Li F, Song Y 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 9265
- [5] Gavriluk A I 2013 *Appl. Surf. Sci.* **273** 735
- [6] Eglitis R, Zukuls A, Viter R 2020 *Photochem. Photobiol. Sci.* **19** 1072
- [7] Zhu Y, Yao Y, Chen, Zhang Z, Zhang P, Cheng Z, Gao Y 2022 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **239** 111664
- [8] Tang W 2022 *Chem. Eng. J.* **435** 134670
- [9] Huiberts J N, Griessen R, Rector J H, Wijngaarden R J, Dekker J P 1996 *Nature* **380** 231
- [10] Hoekstra A F T, Roy A S, Rosenbaum T F, Griessen R 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5349
- [11] Ngene P, Longo A, Mooij L 2017 *Nat. Commun.* **8** 1846
- [12] Ohmura A, Machida A, Watanuki T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 151904
- [13] Mongstad T, Platzer-Bjorkman C, Maehlen J, Lennard P A M, Yevheniy P, Dam B, Marstein E, Karazhanov S Z 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 3596
- [14] Nafezarefi F, Schreuders H, Dam B 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 103903
- [15] Colombi G, Dekrom T, Chaykina D 2021 *ACS Photonics* **8** 709
- [16] Baba E M, Montero J, Moldarev D, Moro M V, Wolff M, Primetzhofer D, Sartori S, Zayim E, Karazhanov S Z 2020 *Molecules* **25** 3181
- [17] Moldarev D, Moro M V, You C C, Elbruz M B, Karazhanov S Z 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 115203
- [18] Chai J, Shao Z, Wang H, Ming C, Oh W, Ye T, Zhang Y, Cao X, Ping Jin, Sun Y 2020 *Sci. China Mater.* **63** 1579
- [19] Colombi G, Cornelius S, Longo A 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 13541
- [20] Pishtshev A, Strougovshchikov E, Karazhanov S 2019 *Cryst. Growth Des.* **19** 2574
- [21] Chaykin D, Nafezarefi F, Colombi G, Cornelius S, Lars J 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 2276
- [22] Montero J, Martinsen F A, Lelis M, Karazhanov S Z, Hauback B C, Marstein E S 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **177** 106
- [23] Pishtshev A, Karazhanov S Z 2014 *Solid State Commun.* **194** 39
- [24] You C C, Moldarev D, Mongstad T, Primetzhofer D, Wolff M, Marsteina E S, Karazhanov S Z 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **166** 185
- [25] You C C, Mongstad T, Marstein E S, Karazhanov S Z 2019 *Materials* **6** 100307
- [26] Kantre K, Moro M V, Moldarev D 2020 *Scr. Mater.* **186** 352
- [27] Mongstad T, Subrahmanyam A, Karazhanov S 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128** 270
- [28] Komatsu Y, Sato R, Wilde M, Nishio K, Katase T, Matsumura D, Saitoh H, Miyauchi M, Adelman J R, McFadden R M L, MacFarlane W A, Sugiyama J, Komatsu T H Y 2022 *Chem. Mater.* **34** 3616
- [29] Montero J, Galeckas A, Karazhanov S Z 2018 *Phys. Status Solidi B* **255** 1800139
- [30] You C C, Karazhanov S Z 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 013106
- [31] Shao Z, Cao X, Zhang Q, Long S, Chang T, Xu F, Jin P. 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **200** 110044
- [32] Moro M V 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **201** 110119
- [33] Baba E M, Weiser P M, Karazhanov S 2021 *Phys. Status Solidi RRL Rapid Res. Lett.* **15** 2000459
- [34] Zhang Q, Xie L, Zhu Y, Tao Y, Li R, Xua J, Bao S, Jin P 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **20** 109930
- [35] Dam B, Remhof A, Heijua M C R, Rector J H, Borsas D, Kerssemakers J W J 2003 *J. Alloys Compd.* **356–357** 526

- [36] Tian M B, Li Z C 2011 *Thin Film Technology and Thin-Film Materials* (Beijing: Tsinghua University Press) p251 (in Chinese) [田民波, 李正操 2011 薄膜技术与薄膜材料 (北京: 清华大学出版社) 第251页]
- [37] Maehlen J P, Mongstad T T, You C C, Karazhanov S 2013 *J. Alloys Compd.* **580** 119
- [38] Plokkera M P, Eijta S W H, Nazirisa F, Schutb H, Nafezarefi F, Schreuders H, Corneliusc S, Dam B 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **177** 97
- [39] Eijta S W H, Kroma T W H, Chaykinab D, Schuta H, Colombib G, Eggere W, Dickmannnc M, Hugenschmidt C, Dam B 2020 *Acta Phys. Pol. A* **137** 205
- [40] Montero J, Martinsen F A, García-Tecedor M, Karazhanov S Z, Maestre D, Hauback B, Marstein E S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 201301
- [41] Baba E M, Montero J, Strugovshchikov E, Zayim E, Karazhanov S 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 025201
- [42] Moldarev D, Stolz L, Marcos V 2021 *Phys. Status Solidi RRL Rapid Res. Lett.* **15** 2000608
- [43] Moldarev D, Stolz L, Moro M V, Aðalsteinsson S M, Chioar I A, Karazhanov S Z, Primetzhofer D, Wolff M 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 153101
- [44] Hans M, Tran T T, Aðalsteinsson S M, Moldarev D, Moro M V, Wolff M, Primetzhofer D 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000822
- [45] Chandran C V, Schreuders H, Dam B, Janssen J W G, Bart J, Kentgens A P M 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 22935
- [46] Nafezarefi F, Cornelius S, Dam B 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **200** 109923
- [47] Moldarev D, Wolff M, Baba E M, Moro M V, You C C, Primetzhofer D, Karazhanov S Z 2020 *Materialia* **11** 100706
- [48] Mayer M, Eckstein W, Langhuth H, Schiettekatte F, Toussaint U 2011 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **269** 3006
- [49] Chen Y F, Wei F, Wang H, Zhao W H, Deng Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 207303 (in Chinese) [陈赟斐, 魏峰, 王赫, 赵未昀, 邓元 2021 物理学报 **70** 207303]
- [50] Chen J K, Mao W, Ge B, Wang J, Ke X Y, Wang V, Wang Y P, Döbeli M, Geng W T, Matsuzaki H, Shi J, Jiang Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 694
- [51] Bai G, Han Y H, Gao C F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 097701 (in Chinese) [白刚, 韩宇航, 高存法 2022 物理学报 **71** 097701]
- [52] You C C, Mongstad T, Maehlen J P 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **143** 623
- [53] You C C, Mongstad T, Maehlen J P, Karazhanov S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 031910
- [54] Moldarev D, Primetzhofer D, You C C, Karazhanov S Z, Montero J, Martinsen F, Mongstad T, Marstein E S, Wolff M 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **177** 66
- [55] Strugovshchikov E, Pishtshev A, Karazhanov S 2021 *Phys. Status Solidi B* **258** 2100179
- [56] La M, Bao S H, Sha R 2018 *Acta Chim. Sin.* **77** 90 (in Chinese) [拉毛, 包山虎, 莎仁 2018 化学学报 **77** 90]

REVIEW

Current research status of rare earth oxygenated
hydride photochromic films*Li Ming¹⁾²⁾ Jin Ping-Shi¹⁾ Cao Xun^{1)2)†}

1) (*State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 26 May 2022; revised manuscript received 29 June 2022)

Abstract

Photochromic material, as an adaptive smart material, has a wide range of applications in smart windows, photoelectric sensors, optical storage, etc. Oxygen-containing rare-earth metal hydride (REH_xO_y) film, a new type of photochromic material, has attracted the attention of researchers for its efficient and reversible color-changing properties, simple and reproducible preparation methods, and fast darkening-bleaching time. In this paper we review the current research status of structural composition, color change mechanism, and property modulation of oxygen-containing rare-earth metal hydride films. Exposure to visible light and ultraviolet (UV) light can lead the optical transmission of visible and infrared (IR) light to degrade. The photochromic mechanisms can be grouped into four mechanisms: lattice contraction mechanism, oxygen exchange mechanism, local metal phase change, and hydrogen migration mechanism. Currently, performance can be tuned by controlling film morphology, designing chemical components, improving substrate adaptation, multilayer film structure design, etc. Finally, the future research focus of thin film is prospected.

Keywords: photochromic materials, REH_xO_y thin film, structural composition, mechanism, property modulation

PACS: 81.05.Ea, 81.10.St, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.71.20221046

* Project supported by ANSO International Cooperation Project of Chinese Academy of Sciences (Grant No. ANSO-CR-KP-2021-01) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51972328, 62175248).

† Corresponding author. E-mail: cxun@mail.sic.ac.cn



稀土含氧氢化物光致变色薄膜研究现状

李明 金平实 曹迅

Current research status of rare earth oxygenated hydride photochromic films

Li Ming Jin Ping-Shi Cao Xun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 218101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221046

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221046>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

二维范德瓦耳斯材料的超导物性研究及性能调控

Two-dimensional van der Waals: Characterization and manipulation of superconductivity

物理学报. 2022, 71(18): 187401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220638>

不同充放电模式影响还原氧化石墨烯电极储锂性能的实验分析

Experimental analysis of influence of different charge-discharge modes on lithium storage performance of reduced graphene oxide electrodes

物理学报. 2022, 71(6): 066501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211405>

基于分子动力学模拟的铜晶面石墨烯沉积生长机理

Deposition and growth mechanism of graphene on copper crystal surface based on molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(22): 226102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200781>

Li-Y-H三元氢化物的结构和稳定性研究

Structure and stability of possible new Li-Y-H ternary hydrides

物理学报. 2022, 71(1): 017401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210824>

2,3-二呋喃基马来酸酐光致分子开关机理研究

Mechanism of 2,3-difurylmaleic anhydride photochromic molecular switch

物理学报. 2021, 70(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202039>