На правах рукописи

Молдарьев Дмитрий Сергеевич

ФОТОХРОМНЫЕ ПЛЕНКИ ОКСИГИДРИДА ИТТРИЯ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Автор:

Москва 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель: **Каражанов Смагул Жангабергенович**
доктор физико-математических наук, доцент кафедры «Физические проблемы материаловедения» НИЯУ МИФИ, г. Москва

Официальные Оппоненты **Пуранс Юрис Янович**
доктор физико-математических наук, профессор института физики твердого тела, Университет Латвии, г. Рига.

Егранов Александр Васильевич
доктор физико-математических наук, в. н. с. Лаборатории физики монокристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск.

Егоров Владимир Константинович
кандидат физико-математических наук, с.н.с. Лаборатории рентгеновской кристаллооптики и рентгеновской акустики Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии наук (ИПТМ РАН), г. Черноголовка.

Защита диссертации состоится «16» февраля 2022 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МИФИ.01.03 в НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31, телефон +7 (499) 324-87-66, факс +7 (499) 324-21-11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Автореферат разослан «__»_____20__г.

Просим принять участие в работе совета и прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь Диссертационного совета
к.т.н. Куликов Евгений Геннадьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы исследования.

Хромогенные материалы изменяют свои оптические свойства под действием различных внешних раздражителей (давление, температура, электромагнитное излучение), что делает их привлекательными для многих современных технологических применений, начиная от информационных дисплеев и солнцезащитных очков до медицинских приложений и умных окон [1]. Последние обладают потенциалом оказать глобальное влияние на уровень потребляемой электроэнергии посредством пассивного регулирования светового и теплового потоков, направленных внутрь и наружу зданий, тем самым уменьшая потребность в отоплении или охлаждении. В настоящее время наиболее распространенный подход изготовления умных окон основывается на использовании электрохромных материалов, в которых необходимые изменения оптических свойств достигаются за счет приложенного напряжения [2]. Эта концепция требует формирования комплексной структуры, состоящей по меньшей мере из пяти слоев, что приводит к высоким затратам на изготовление и реализацию таких устройств. Кроме того, для управления изменением оптических свойств в соответствии с интенсивностью падающего света требуется использование оптических сенсоров. Напротив, фотохромные материалы с фотоиндуцированным изменением оптических свойств позволяют разрабатывать пассивно контролируемые устройства, исключающие необходимость использования дополнительных слоев, источника питания, датчиков или ручного управления. До недавнего времени фотохромный эффект в основном исследовался в органических материалах из-за их быстрых и сильных фотохромных превращений [3]. Однако такие системы зачастую подвержены фотодеградации и демонстрируют низкую стабильность в суровых условиях. Более стабильным неорганическим фотохромным соединениям, которые в большинстве своем представлены оксидами переходных металлов, уделялось

меньше внимания. Это связано с их главным недостатком – узкой полосой поглощения в затемненном состоянии, что создает необходимость в сочетании нескольких слоев для достижения затемнения нейтрального цвета. Пленки гидрида иттрия, покрытые Pd слоем, также обладают фотохромными свойствами, однако этот эффект наблюдается только при температурах ниже 100 К или при давлениях в несколько ГПа [4], [5].

В этом контексте кислородсодержащий гидрид иттрия (в дальнейшем YH:O) является отличным кандидатом для использования в умных окнах и многих других применениях, поскольку он демонстрирует изменение оптических свойств, вызванное солнечным светом [6]. Оптическое пропускание может быть уменьшено до 50% после нескольких минут освещения светом умеренной интенсивности. Фотохромная реакция в YH:O является обратимой, то есть пленки, оставленные в темноте, возвращаются в исходное прозрачное состояние через минуты или часы, в зависимости от температуры и продолжительности предшествующего воздействия света. Освещение вызывает равномерное изменение поглощения видимого света без ярко выраженной полосы поглощения. Это означает, что пленки не меняют свой фактический цвет, но становятся менее прозрачными в отличие от большинства других фотохромных материалов. Пленки YH:O получают методом реактивного распыления, а их фотохромные свойства можно контролировать путем изменения параметров осаждения [7]. Кроме того, данный метод позволяет масштабировать получение фотохромных пленок за счет использования индустриальных установок магнитронного распыления [8]. Однако реализация умных окон на базе YH:O требует решения сразу нескольких проблем и может быть достигнута только при значительном улучшении понимания фундаментальных аспектов фотохромного эффекта, а также контроле и улучшении фотохромных свойств материала при помощи оптимизации метода производства.

Цели и задачи.

Целью данной работы являлось выявление закономерностей формирования и фотохромного поведения кислородсодержащих тонких пленок гидрида иттрия, полученных методом реактивного магнетронного распыления. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Изготовление тонких пленок YH:O магнетронным распылением и установление их химического состава при помощи ионно-пучковых методов, определение зависимости химического состава от условий осаждения;
2. Установление влияния химического состава пленок на их оптические и фотохромные свойства. Исследование деградации фотохромных свойств за счет длительного воздействия окружающей среды;
3. Выявление зависимости фотохромного контраста от длины волны и интенсивности падающего света;
4. Исследование фотохромного эффекта в зависимости от толщины YH:O пленок;
5. Проведение in-situ композиционного анализа для выявления изменения в химическом составе пленок, вызванного фотохромной реакцией.

Научная новизна.

Новизна материала, представленного в данной диссертации, заключается в следующем:

1. Впервые проведен систематический анализ химического состава пленок кислородсодержащего гидрида иттрия. Установлено влияние увеличения давления осаждения на химический состав пленок за счет изменения пористости; было показано, что кислород замещает водород в процессе окисления. Была предложена эмпирическая формула $YH_{2-\delta}O_{\delta}$, определяющая эволюцию состава фотохромных пленок;
2. Оптические и структурные методы исследования позволили впервые выявить корреляцию между химическим составом пленок YH:O и их

физическими свойствами, такими как оптическое пропускание, оптическая ширина запрещенной зоны и фотохромный контраст. Определена концентрация кислорода (δ=0.45), которая соответствует переходу металл-полупроводник;

3. Впервые было продемонстрировано увеличение фотохромного контраста при увеличении толщины YH:O пленки до 600 нм, которое сменяется насыщением свойств для более толстых пленок;
4. За счет использования различных источников света было впервые показано, что увеличение интенсивности и уменьшение длины волны падающего света вызывают усиление фотозатемнения;
5. При помощи in-situ анализа было впервые установлено, что фотохромная реакция не вызывает существенного изменения в составе пленок.

Научная и практическая значимость работы.

Данная работа направлена на исследование нового фотохромного материала - кислородсодержащего гидрида иттрия, и имеет следующую научную и практическую значимость:

1. На основе системы гидрида иттрия был продемонстрирован способ контролирования химического состава тонких пленок, полученных методом реактивного магнетронного распыления. Этот результат может быть использован при разработке методики получения многокомпонентных тонких пленок с заданным составом для различных технологических целей;
2. Найдены оптимальная толщина и химический состав пленки YH:O, позволяющие получить максимальный фотохромный контраст, что может быть использовано компаниями-производителями стекла. Фактически, стартап компания «Sunphade AS», расположенная в Норвегии, занимается коммерциализацией фотохромных покрытий на основе данного материала;
3. Результат, показывающий деградацию фотохромных свойств из-за продолжающегося процесса окисления, дает практическое руководство о необходимости нанесения защитного слоя при использовании материала на

воздухе и использован компанией «Sunphade AS», о чем свидетельствует акт о внедрении.

4. Быстрый переход от непрозрачного и проводящего состояния к прозрачному и полупроводниковому, обнаруженный при критическом химическом составе δ=0,45, открывает возможности для различных применений, например, в электрохромных устройствах, фотодатчиках, оптических резисторах;
5. Изучение фотохромного кислородсодержащего гидрида иттрия помогло инициировать более систематические исследования и выявило, что некоторые другие кислородсодержащие гидриды РЗМ также демонстрируют фотохромные свойства [9], [10].

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты систематического анализа состава с использованием различных ионно-пучковых методов.

2. Выявленные закономерности формирования структуры и состава тонких пленок YH:O в зависимости от условий осаждения.

3. Экспериментально установленная корреляция между химическим составом тонких пленок YH:O и их оптическими и электрическими свойствами.

4. Зависимость фотохромных характеристик от химического состава и толщины тонких пленок YH:O, а также от интенсивности и длины волны облучающего света.

Достоверность полученных результатов и выводов.

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов подтверждается: использованием материалов высокой чистоты и качества; использованием признанных экспериментальных методик (результаты различных методик ИПА согласуются между собой) и современного сертифицированного аналитического оборудования; признанием результатов и большим интересом к ним на международных научных конференциях, а также их публикацией в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора.

Автор лично принимал участие в подготовке тонких пленок YH:O различной толщины и участвовал в выращивании образцов разного химического состава. Автор принимал непосредственное участие в: проведении композиционного, структурного и оптического анализов с использованием различных методик, сборе экспериментальных данных и их обработке при помощи доступных компьютерных программ; планировании экспериментов и обсуждении полученных результатов; подготовке докладов и презентаций, написании научных работ и общении с редакциями журналов при рецензировании публикаций.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на следующих научных семинарах и конференциях: 12-ая международная конференция по электрохромизму (IME-12, Делфт, Нидерланды, август 2016 г.); Осеннее собрание Общества материаловедения (Material Research Society) (Бостон, США 2017); 13-ая международная конференция по электрохромизму (IME-13, Тиба, Япония, август 2018 г.); Осенняя встреча Европейского общества материаловедения (EMRS) (Варшава, Польша, сентябрь 2019 г.); 14-ая международная конференция по электрохромизму (IME-14, Атланта, США, ноябрь 2020 году).

Публикации.

Основные результаты диссертации представлены в 5 научных статьях, опубликованных в журналах, проиндексированных в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Объем и структура диссертации.

Диссертация изложена на 102 страницах, содержит 61 рисунков, 6 таблиц и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников из 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и поставленные задачи, указана научная новизна полученных результатов и их научная и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также указан личный вклад автора в работе над темой диссертации.

В **первой главе** систематизированы литературные данные по исследуемой проблеме. Представлено краткое описание систем Y-H и Y-O, делая акцент на оптических и электрических свойствах. Дается представление о системах со смешенными анионами, и в частности, оксигидридах, а также их методах получения и структуре. Приводится описание фотохромного эффекта в неорганических материалах, уделяя особое внимание оксидам переходных металлов (WO_3, MoO_3, TiO_2, V_2O_5, Nb_2O_5). Подробно описаны возможные механизмы фотохромного эффекта в WO_3, как наиболее изученного представителя данного класса фотохромных материалов. Наконец, проводится подробный обзор результатов исследований кислородосодержащего гидрида иттрия и его фотохромных свойств.

Во **второй главе** представлено описание аналитических методов исследования, используемых в данной работе, а также способа получения образцов. В частности, в главе содержится объяснение процесса осаждения тонких пленок методом реактивного магнетронного распыления, описание установки и параметров осаждения. Значительная часть посвящена описанию физических принципов и особенностей использования ионно-пучковых методов (спектрометрия Резерфордовского обратного рассеяния, спектрометрия упругого обратного рассеяния, времяпролетная энергетическая спектрометрия ядер отдачи, метод ядерных реакций, ионно-индуцированное характеристическое рентгеновское излучение), комбинация которых позволила провести систематический анализ химического состава пленок. Приведены описание и подробности проведения рентгеноспектрального

анализа и анализа оптических свойств при помощи спектрофотомерии. Кратко изложены принципы профилометрии и растровой электронной микроскопии.

В **третьей главе** проводится анализ фотохромной пленки YH:O при помощи комбинации ионно-пучковых методов. Благодаря ToF-E ERDA, было обнаружено высокое содержание O (20-25 ат.%), равномерно распределённого по толщине пленки, а также высоко обогащенный кислородом поверхностный слой, толщиной 350×10^{15} ат/см^2 (Рисунок 1а). Кроме того, выявлено присутствие таких примесей как C, N и F, суммарная концентрация которых не превышает 5 ат. %. Совместное использование RBS и NRA (Рисунок 1б и 1в) позволило подтвердить результаты ToF-ERDA и определить усредненный по глубине состав (Y = 33,1 ат. %, O = 28,3 ат. % и H = 35,5 ат. %) и ареальную плотность пленки (5730×10^{15} ат/см^2). Благодаря использованию PIXE, было также выявлено присутствие таких примесей, как Ar и W.

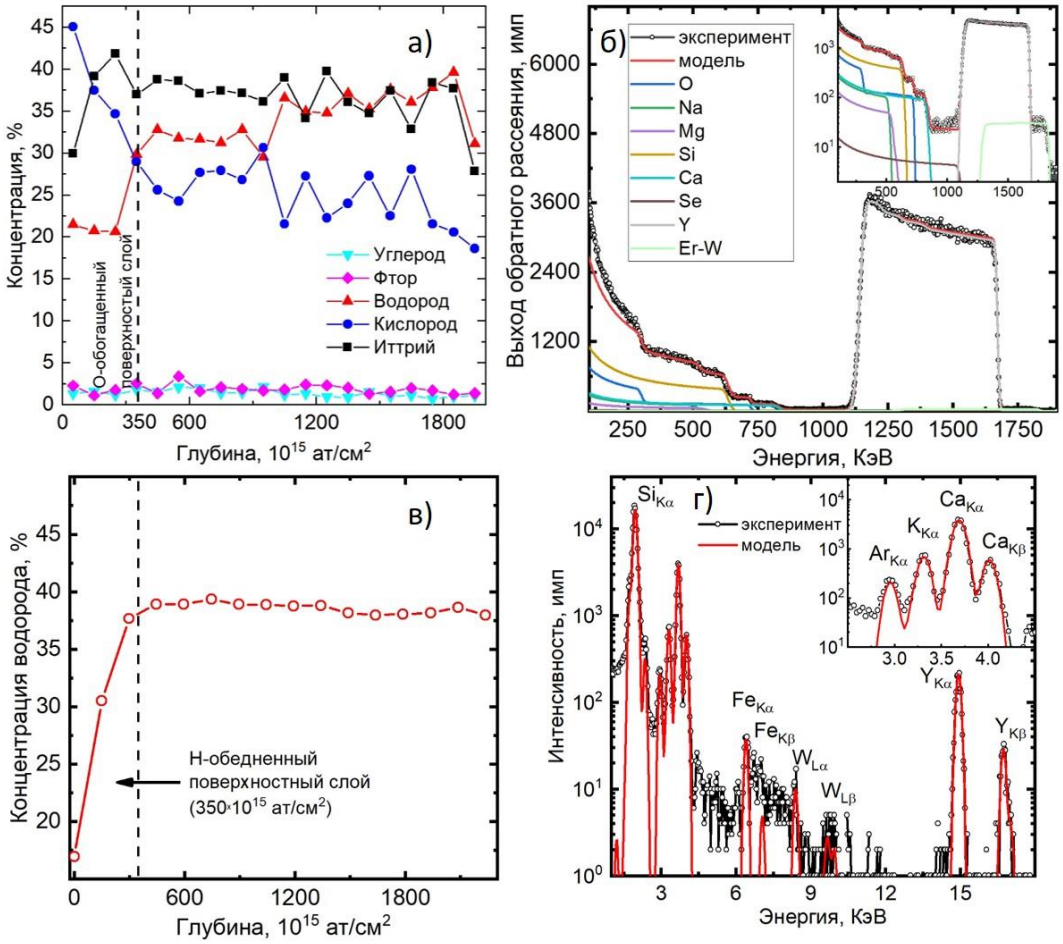

Рисунок 1. Результаты композиционного анализа: профиль распределения элементов по глубине полученный из ToF-E ERDA (а), спектр обратного рассеяния (б), профиль распределения H из NRA (в), спектр PIXE (г).

В **четвертой главе** представлены результаты композиционного и структурного анализов YH:O пленок, осажденных и впоследствии отожжённых при различных условиях. Отмечается, что нагрев пленок до температуры выше 100°C приводит к увеличению концентрации кислорода, которое сопровождается уменьшением концентрации водорода. Примечательно, что процесс окисления при отжиге происходит равномерно по толщине образца, что объясняется столбчатой структурой пленок, наблюдаемой при помощи РЭМ: межстолбчатые пустоты обеспечивают облегченный доступ кислорода к более глубоким слоям пленки, упрощая тем самым процесс окисления.

Результаты композиционного анализа при помощи ToF-E ERDA систематизированы в виде тройной диаграммы Y-H-O (Рисунок 2), демонстрирующей усредненный по толщине состав, исключая обогащенный кислородом поверхностный слой. Видно, что концентрации H и O варьируются между образцами, тогда как Y остается ~ 33 ат. %, из чего можно предположить, что пленки представляют собой окисленный дигидрид иттрия, состав которых подчиняется следующей формуле: $YH_{2-\delta}O_{\delta}$, где δ - число атомов кислорода на один атом иттрия. Предположение о том, что материал является YH_2 подтверждается рентгеноструктурным анализом пленки, покрытой Al слоем, который служит барьером для окисления. Результат также показывает, что окисление происходит после осаждения, когда материал подвергается воздействию окружающей среды. Разница в составе образцов, подготовленных при различных параметрах осаждения, определяется тем, что увеличение давления приводит к формированию более пористой структуры, на что косвенно указывают RBS спектры образцов, осажденных при 1 Па и 6 Па.

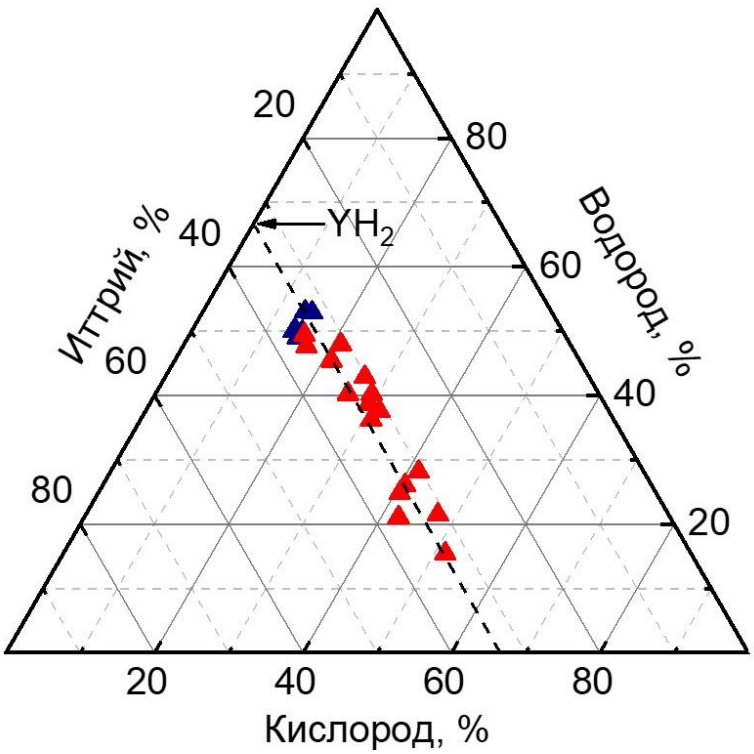

Рисунок 2. Состав пленок YH:O, полученный при помощи ToF-E ERDA и представленный в виде тройной диаграммы Y, H и O. Пунктирная линия представляет состав, соответствующий формуле $YH_{2-\delta}O_{\delta}$ [11].

Исходя из структурного и композиционного сходства, исследуемый материал можно отнести к оксигидриду иттрия, который содержит как анионы O, так и H в одной фазе. Нужно отметить, что предложенная формула скорее показывает композиционный тренд пленок, а не химическую природу самого материала. Например, при $\delta > 1$ зарядовая нейтральность не может быть достигнута если и H, и O обладают отрицательным зарядом. Таким образом, было выдвинуто предположение, что пленки содержат гидроксиды, являющиеся аморфной фазой. Возможность осаждения аморфного $Y(OH)_3$ посредством реактивного распыления была продемонстрирована в работе [12]. Стоит также отметить, что кристаллические структуры YH_2 и Y_2O_3 являются довольно схожими, а их дифракционные картины слабо различимы, поэтому также нельзя полностью исключить присутствие обеих фаз по отдельности.

Оптические свойства пленок были изучены и соотнесены с их химическим составом. На рисунке 3 коэффициент пропускания (усредненный в интервале длин волн от 500 до 900 нм) и ширина запрещенной зоны

(рассчитанная по методу Таука), показаны как функция отношения кислорода к иттрию (т. е. δ). При низкой концентрации кислорода (δ ≈ 0,4) пленки являются непрозрачными и металлическими, напоминая чистый YH_2. Удельное электрическое сопротивление непрозрачных пленок, измеренное четырехзондовым методом, составляет ~ 10^{-2} Ом·см. При критической концентрации $\delta_{critical}$=0,45 (вертикальная пунктирная линия на рис. 3) коэффициент пропускания быстро увеличивается до 55%, тогда как дальнейшее окисление приводит к плавному увеличению коэффициента пропускания до 88% при δ = 1,6. Изменение коэффициента пропускания сопровождается изменением электрических свойств: пленки становятся полупроводниковыми с E_g = 2,8 эВ и удельным сопротивлением 10^6 Ом·см, при $\delta>\delta_{critical}$. Кроме того, с ростом δ наблюдается увеличение запрещенной зоны до 3,8 эВ. Критическая концентрация кислорода $\delta_{critical}$, по-видимому, соответствует фазовому переходу металл-полупроводник и равна 0,45 ± 0,05.

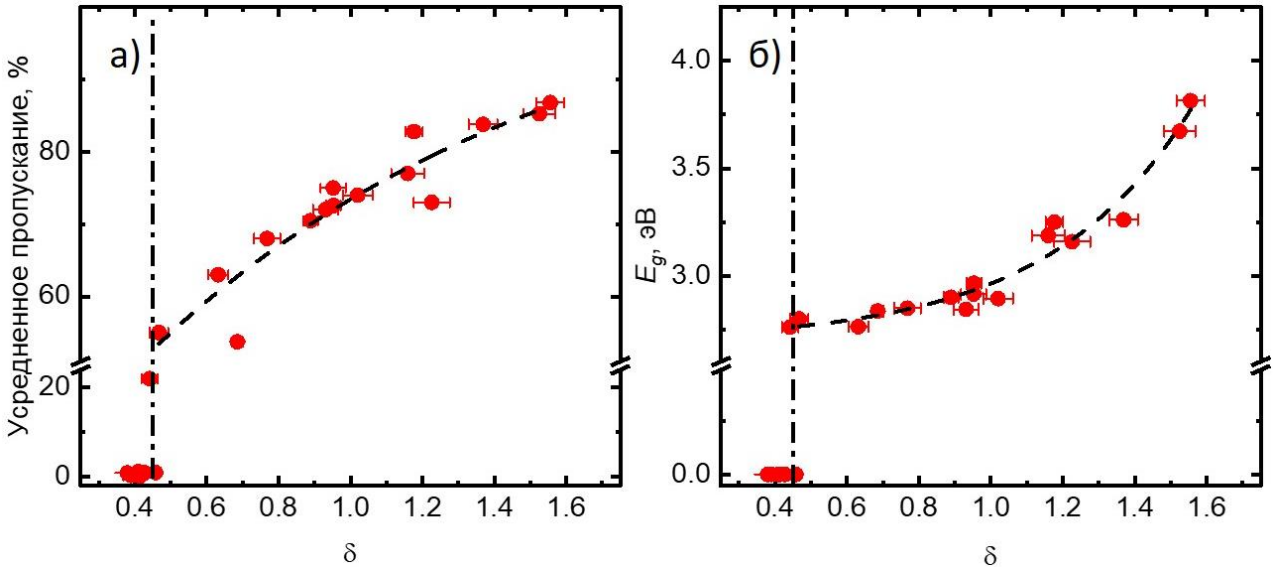

Рисунок 3. Оптические свойства пленок YH: O в зависимости от δ [11]. Средний коэффициент пропускания (500–900 нм) (а). Ширина запрещенной зоны (б).

Увеличение концентрации кислорода приводит к увеличению параметра решетки от 5,203 ± 0,005 Å для образца с алюминиевым покрытием до 5,248 ± 0,004 Å для непрозрачной пленки и далее до 5,298 ± 0,003 Å для прозрачной

пленки. Присутствие каких-либо других фаз не наблюдается как в непрозрачных, так и в прозрачных образцах.

Пятая глава посвящена исследованию фотохромных свойств YH:O пленок (Рисунок 4а,б). Коэффициент пропускания образцов значительно уменьшается в диапазоне длин волн выше края поглощения (≈450 нм) в результате фотохромной реакции (с ≈ 81% до ≈ 45% после 30 минут воздействия источника света с длиной волны 400 нм и интенсивностью ~ 10 мВт/см^2), как на рисунке 4в. Измерения коэффициента пропускания в зависимости от времени освещении и релаксации показали, что протекание обоих процессов не подчиняется кинетике ни нулевого, ни первого порядков. Циклическое освещение и релаксация позволили выявить эффект памяти, то есть ранее затемненная область демонстрирует ускоренное фотозатемнение по сравнению с областью, до этого на подвергавшейся освещению.

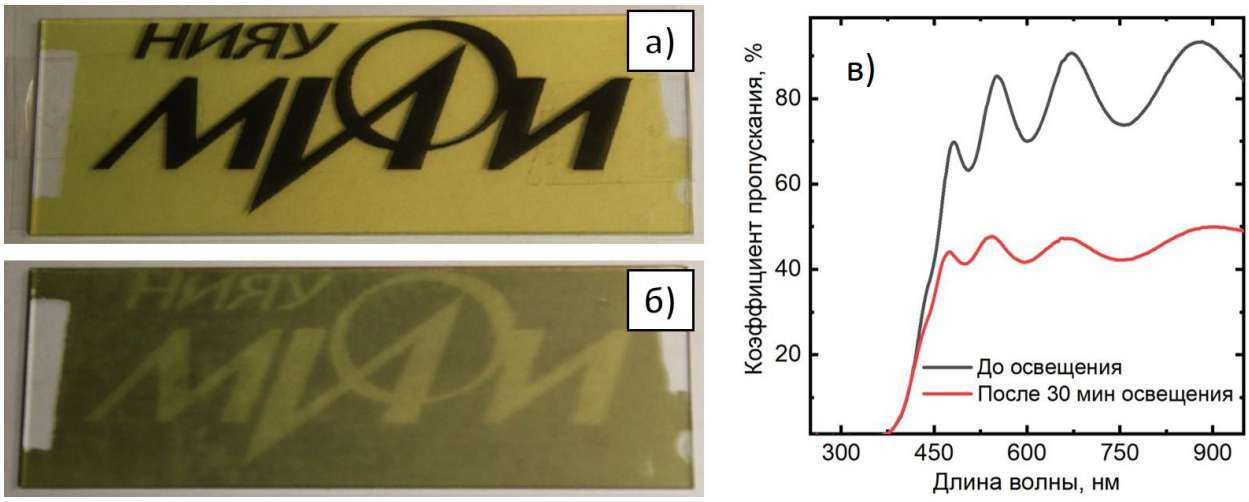

Рисунок 4. Фотохромный эффект тонкой пленки YH:O. Фотографии до (а) и после 30 минут освещения (б). Логотип НИЯУ МИФИ напечатан на прозрачной бумаге и помещен на пленку для иллюстрации эффекта. Спектры пропускания до и после 30 мин освещения (в).

При помощи установки с суперконтинуумным лазером, оснащенным акустооптическим перестраиваемым фильтром (AOTF) и фильтром нейтральной плотности было проведено исследование влияния длины волны и интенсивности света на фотохромный контраст. Почти линейная зависимость контрастов, наблюдаемая как для прямой, так и для обратной реакций в зависимости от интенсивности запускающего света (Рисунок 5а),

типична для однофотонного процесса. Соотношение между двумя контрастами остается практически постоянным, что указывает на то, что прямая и обратная реакции связаны. Наиболее сильный фотохромный эффект наблюдается при использовании света с диной волны 450 нм (Рисунок 5б). Уменьшение энергии приводит к ослаблению эффекта, который практически полностью исчезает для оранжевого света (600 нм). Результат связан с тем, что фотоны с более низкой энергией не способны возбуждать электроны из валентной зоны и вызывать их переход, что является определяющим для фотохромной реакции.

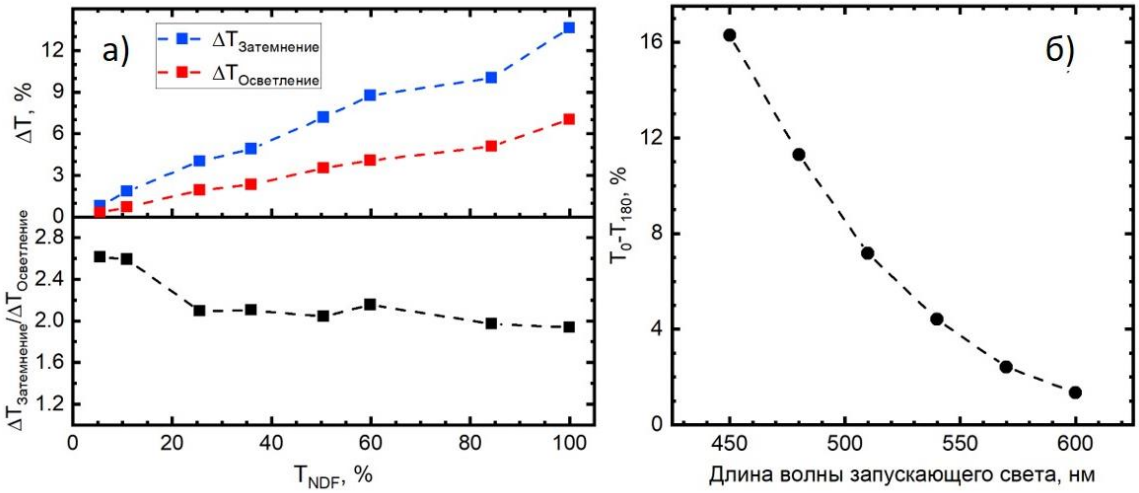

Рисунок 5. Контрасты фотозатемнения и осветления и их соотношение как функция коэффициента пропускания фильтра нейтральной плотности (а), фотохромный контраст после 180 с освещения как функция длины волны запускающего света (б).

Композиционный анализ выявил, что пленки продолжают окисляться со временем в результате воздействия окружающей среды. Увеличение концентрации кислорода вызывает увеличение ширины запрещенной зоны, (рисунок 3б), что в свою очередь приводит к ослабеванию фотохромного эффекта, как показано на рисунке 6а. Результат демонстрирует необходимость защитного слоя в случае использования этого материала на воздухе. Фотохромный контраст после 30 минут освещения для пленок различного состава представлен на рисунке 6б. Можно выделить три различные композиционные области в зависимости от фотохромного поведения: 1)

область при δ <0,45 относится к слегка окисленному дигидриду: это металлический и непрозрачный материал, который не проявляет заметного фотохромного эффекта; 2) область в диапазоне 0,45 <δ <1,5, пленки представляют собой прозрачно-желтоватый полупроводник, проявляющий фотохромизм. В тоже время, фотохромный контраст сильно зависит от концентрации кислорода: четкий максимум наблюдается при низких концентрациях кислорода, затем эффект постепенно уменьшается с увеличением концентрации кислорода и почти исчезает на верхней границе; 3) область при высокой концентрации кислорода δ> 1,5, в которой пленки являются почти полностью прозрачными полупроводниками, которые не проявляют какого-либо выраженного фотозатемнения. Граница между второй и третьей областями при δ = 1,5 может быть довольно условной и зависеть от длины волны света, освещающего пленку.

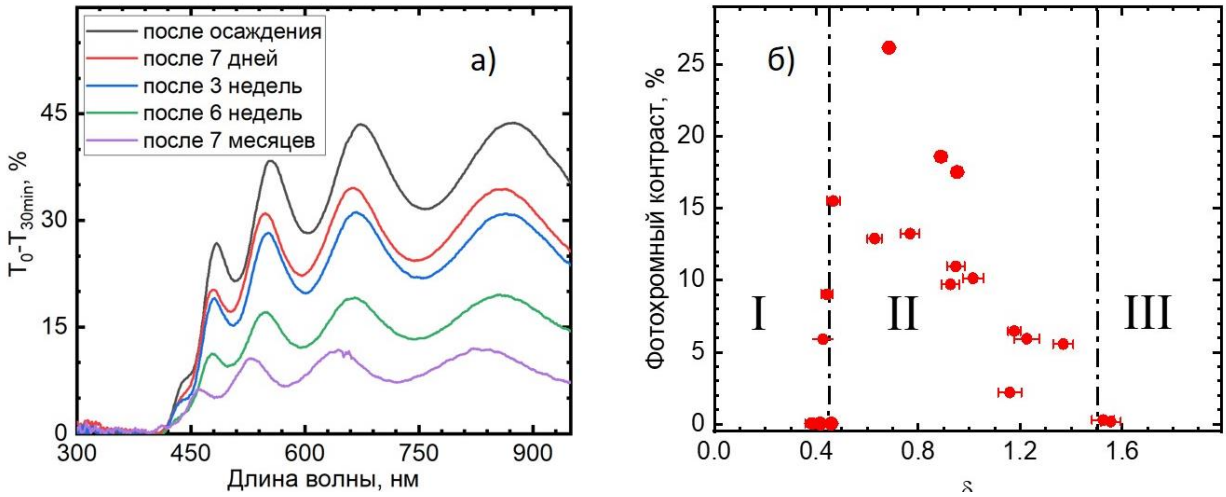

Рисунок 6. Разница в коэффициентах пропускания до и после 30 минут освещения (а). Фотохромный контраст (усредненный в диапазоне 600–900 нм) после 30 мин освещения лазером голубого цвета (λ = 375 нм), построенный как функция отношения кислорода к иттрию, δ (б) [11].

Исследование свойств пленок различной толщины, но одинакового состава (что было подтверждено при помощи комбинации ToF-E ERDA и EBS) показало, что увеличение толщины образцов вызывает красное смещение края поглощения. Результат может быть связан с разницей в размере зерна для более тонких и толстых пленок, обнаруженной при помощи GIXRD. Для пленок тоньше 600 нм фотохромный отклик, измеренный после 30 минут

освещения, существенно возрастает с 7 до 40% и практически неизменен для более толстых (Рисунок 7а). Эксперимент с последовательным освещением со стороны пленки и подложки показал, что ограниченная глубина поглощения запускающего света не может объяснить насыщение фотохромного отклика для более толстых пленок (см. Рисунок 7б). Исходя из полученных результатов можно предположить, что фотохромизм является объемным эффектом, но может быть ограничен переносом материала, например, в виде диффузии кислорода.

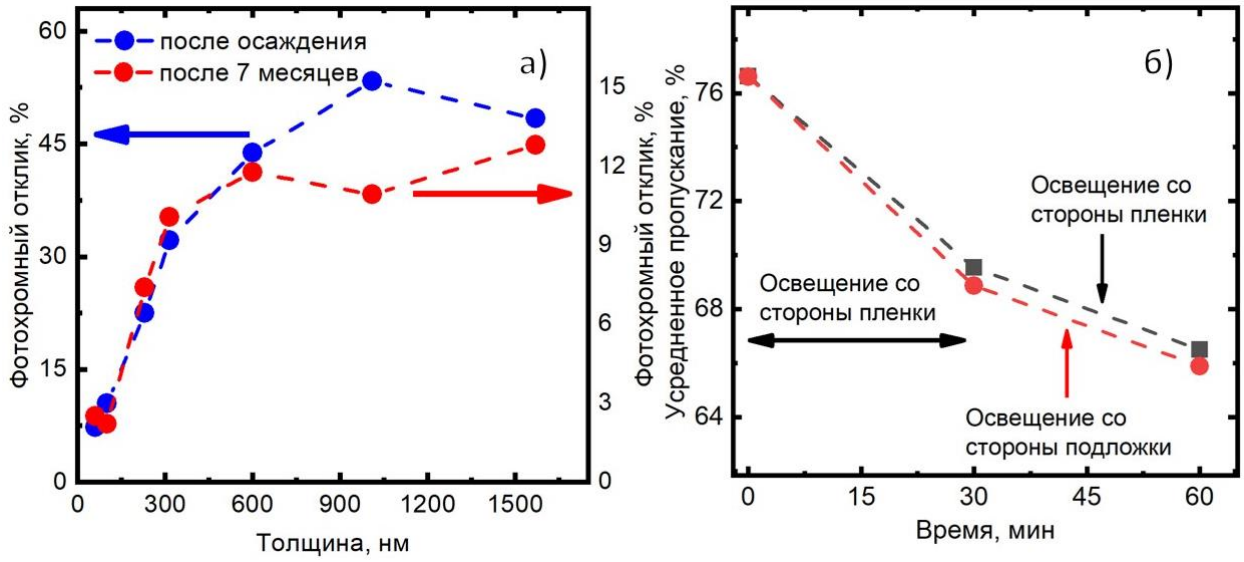

Рисунок 7. Фотохромный отклик как функция толщины для осажденных пленок и после 7 месяцев пребывания на воздухе (а). Коэффициент пропускания, усредненного в диапазоне 500-900 нм образца TS4 (толщиной 1570 нм) (б) [13].

Для установление возможного изменения химического состава в результате фотохромной реакции, был проведен *in-situ* композиционный анализ YH:O пленки, используя камеру ToF-E ERDA (Рисунок 8в). Было проведено сравнение составов, усредненных по поверхностному оксидному слою ([0-350]×10^{15} ат/см^2) и объему пленки ([350-2000]×10^{15} ат/см^2). Как можно видеть из Рисунка 8, никаких существенных различий в химическом составе во время или после освещения не обнаружено, хотя нельзя полностью исключить возможные изменения меньше статистической неопределенности, которая составляет 2 %.

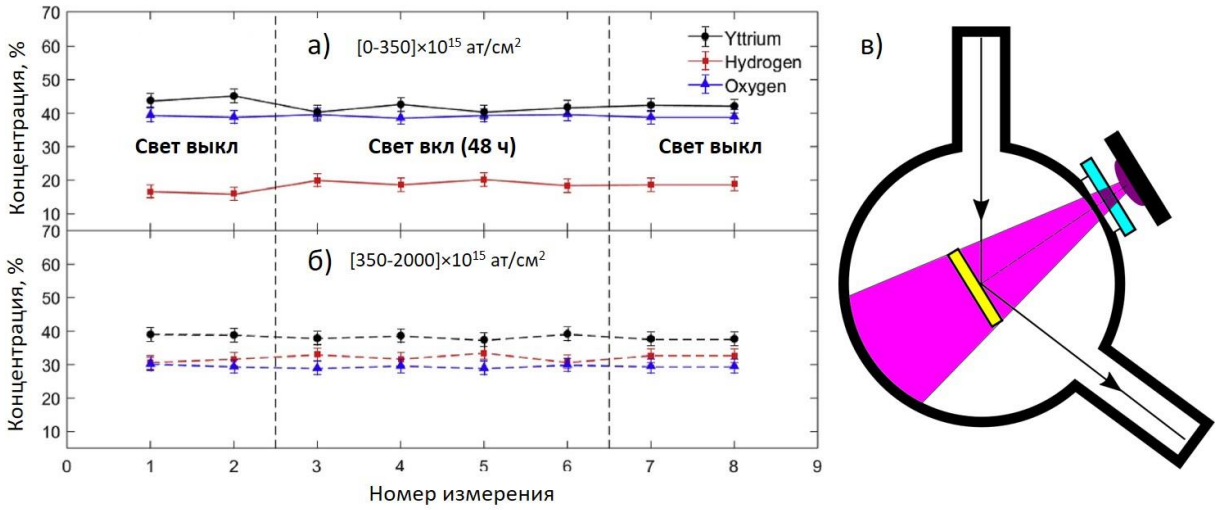

Рисунок 8. *in-situ* ToF-E ERDA при фотозатемнении и осветлении [14]. а - средний состав поверхностного оксидного слоя ([0-350]×10^{15} ат/см^2); б - средний состав объема ([350-2000]×10^{15} ат/см^2); с - схема *in-situ* эксперимента.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

1. С использованием комбинации различных методов ионно-пучкового анализа было установлено, что пленки YH:O содержат значительное количество O в объеме (> 20 ат.%). Обнаружено, что все химические элементы равномерно распределены по глубине пленки, однако на поверхности пленки обнаружен обогащенный O и соответственно обедненный H тонкий слой, толщиной 350×10^{15} ат/см^2. Помимо основных составляющих (Y, H, O), обнаружено присутствие других примесей, таких как C, N, F, Ar и W, суммарная концентрация которых ≤ 5 ат. %.

2. Было показано, что исследуемые пленки являются окисленным YH_2. Окисление происходит, когда пленки подвергаются воздействию воздуха, этот процесс сопровождается выделением водорода. Столбчатая структура пленок способствует их равномерному окислению по всей толщине. Различное давление осаждения приводит к разному уровню пористости, который определяет последующую скорость окисления и контролирует состав пленок. Объемный состав пленок YH:O можно описать формулой: $YH_{2-\delta}O_{\delta}$.

3. Оптические и электрические свойства сильно зависят от химического состава пленки: при δ <0,45 свойства пленок аналогичны свойствам чистого

YH_2. Когда концентрация кислорода превышает $\delta_{critical}$=0,45, происходит резкое изменение свойств, которое может быть связано с переходом металл-полупроводник, в результате чего пленки становятся прозрачными с шириной запрещенной зоны> 2,6 эВ. Дальнейшее окисление вызывает постепенное увеличение коэффициента пропускания и увеличение ширины запрещенной зоны. Помимо увеличения параметра решетки, других изменений кристаллической структуры с увеличением концентрации O не наблюдается.

4. Впервые было продемонстрировано, что: фотохромный контраст пленок YH:O линейно увеличивается с интенсивностью освещения; фотохромный эффект сильнее для фотонов с большей энергией. Фотохромный эффект обнаружен для пленок в диапазоне составов δ = [0,45-1,5] с максимумом фотохромного контраста при низких концентрациях O (δ=[0,45-0,5]), контраст уменьшается с увеличением концентрации O. Кроме того, обнаружено увеличение фотохромного контраста с увеличением толщины тонких пленок, однако происходит насыщение эффекта для пленок толщиной более 600 нм. Результат показывает, что фотохромизм является объемным эффектом, но может быть ограничен переносом материала, например, в форме диффузии O. В то же время, *in-situ* анализ ToF-E ERDA не выявил существенных различий в химическом составе во время процессов фотозатемнения и осветления.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Moldarev D.**, Primetzhofer D., You C.C. et al. Composition of photochromic oxygen-containing yttrium hydride films // Solar Energy Materials and Solar Cells, – 2018. – T.177. – C. 66-69. (Scopus/Web of Science TOP10)
2. You C.C., **Moldarev D.**, Mongstad T. et al. Enhanced photochromic response in oxygen-containing yttrium hydride thin films transformed by an oxidation process // Solar Energy Materials and Solar Cells, – 2017. – T.166. – C. 185-189. (Scopus TOP10)

3. **Moldarev D.**, Moro M.V., You C.C. et al. Yttrium oxyhydrides for photochromic applications: Correlating composition and optical response // Physical Review Materials, – 2018. – Т.2. Номер статьи 115203. (Scopus/Web of Science Q2)
4. Moro M.V., **Moldarev D.**, You C.C. et al. In-situ composition analysis of photochromic yttrium oxy-hydride thin films under light illumination // Solar Energy Materials and Solar Cells, – 2019. – Т.201. Номер статьи 110119. (Scopus/Web of Science TOP10)
5. **Moldarev D.**, Wolff M., Baba E.M. et al. Photochromic properties of yttrium oxyhydride thin films: Surface versus bulk effect // Materialia, – 2020. – Т.11. Номер статьи 100706. (Scopus/Web of Science Q3)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] C. G. Granqvist, “Out of a niche,” *Nature Materials*, vol. 5, no. 2. Nature Publishing Group, pp. 89–90, 11-Feb-2006.

[2] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier Science, 1995.

[3] H. Bouas-Laurent and H. Dürr, “Organic photochromism,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, no. 4, pp. 639–665, 2001.

[4] A. F. T. Hoekstra, A. S. Roy, T. F. Rosenbaum, R. Griessen, R. J. Wijngaarden, and N. J. Koeman, “Light-Induced Metal-Insulator Transition in a Switchable Mirror,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 23, pp. 5349–5352, Jun. 2001.

[5] A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Nakano, and K. Takemura, “Photochromism in yttrium hydride,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 15, p. 151904, Oct. 2007.

[6] T. Mongstad *et al.*, “A new thin film photochromic material: Oxygen-containing yttrium hydride,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3596–3599, Dec. 2011.

[7] C. C. You, T. Mongstad, J. P. Maehlen, and S. Karazhanov, “Engineering of the band gap and optical properties of thin films of yttrium hydride,” *Appl.*

Phys. Lett., vol. 105, no. 3, p. 031910, Jul. 2014.

[8] C. C. You, T. Mongstad, J. P. Maehlen, and S. Karazhanov, "Dynamic reactive sputtering of photochromic yttrium hydride thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 143, pp. 623–626, Dec. 2015.

[9] E. M. Baba *et al.*, "Preferential Orientation of Photochromic Gadolinium Oxyhydride Films," *Molecules*, vol. 25, no. 14, p. 3181, Jul. 2020.

[10] S. M. Aðalsteinsson, M. V. Moro, D. Moldarev, S. Droulias, M. Wolff, and D. Primetzhofer, "Correlating chemical composition and optical properties of photochromic rare-earth oxyhydrides using ion beam analysis," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 485, 2020.

[11] D. Moldarev *et al.*, "Yttrium oxyhydrides for photochromic applications: Correlating composition and optical response," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 11, p. 115203, Nov. 2018.

[12] S. Cornelius *et al.*, "Oxyhydride Nature of Rare-Earth-Based Photochromic Thin Films," *J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 1342–1348, 2019.

[13] D. Moldarev *et al.*, "Photochromic properties of yttrium oxyhydride thin films: Surface versus bulk effect," *Materialia*, vol. 11, no. February, p. 100706, 2020.

[14] M. V. Moro *et al.*, "In-situ composition analysis of photochromic yttrium oxy-hydride thin films under light illumination," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 201, p. 110119, Oct. 2019.