

Pd 催化层对含氧氢化钇(YHx:O)薄膜光致变色调节能力的影响

拉毛^{a,b} 包山虎^{a,b} 莎仁^{*,a}

(^a 内蒙古师范大学化学与环境科学学院 呼和浩特 010020)

(^b 中国科学院上海硅酸盐研究所工业陶瓷研究中心 上海 200050)

摘要 含氧氢化钇(YHx:O)薄膜是一种新型的光致变色材料,因其特殊的光学特性在光致变色调光镜领域有着广泛的应用前景。然而,该薄膜光致变色原理尚处于探索阶段,且光致变色性能、变色速率以及循环耐久性等特性有待改善。本研究中,采用直流磁控溅射法在 YHx:O 薄膜表面镀了一层具有催化氢功能的金属 Pd 层,探索其对薄膜光学调节率、晶体结构、表面微观形貌以及各个元素含量变化的影响。通过对薄膜进行一系列表征得知, Pd 层可以促进 YHx:O 薄膜光致着色过程,提高薄膜可见及太阳光学调节能力 10%左右。从薄膜 EDS 数据中可以看到,光照后双层薄膜内部氧含量减少,而金属钇相对增多,该结果与单层薄膜一致。

关键词 YHx:O; 氢化钇; 光致变色; 节能材料

Effect of the Pd Layer on Optical Regulation Properties of the Oxygen Containing Yttrium Hydrides

La, Mao^{a,b} Bao, Shan-Hu^{a,b} Sha, Ren^{*,a}

(^a Department of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010020)

(^b State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract Photochromic materials of oxygen-containing yttrium hydride exhibit reversible switching properties that can find applications in the energy saving windows, optical switching devices. However, the photochromic mechanisms of the oxygen-containing yttrium hydride has been not clarified yet. The optical modulation and durability of the films need to be improved. In this paper, oxygen-containing yttrium hydride films covered with hydrogen catalytic-palladium layers were prepared on a glass substrate by a direct-current (DC) magnetron sputtering methods. Firstly, oxygen-containing yttrium hydride thin films were deposited by DC magnetron sputtering of the Y targets in a 0.4 Pa with argon (purity 6N) and hydrogen (5N) mixed gas. Secondly, a thin film of Pd was deposited on the surface of YHx:O layer. Moreover, the effects of the Pd layer in the optical regulation state, crystal structure, surface microstructure and the content of each element of the oxygen-containing yttrium hydride films were investigated by means of SEM, XRD, and XPS methods. In the initial state, the films showed a transparent state with high transmittance in the visible and near-IR range same with single layer of the YHx:O. After exposure to xenon or visible light, the solar transmittance (T_{sol}) of the films sharply decreased by 37.39%. The result can be found that the coloring process (illumination process) of YHx:O thin films can be promoted and the optical regulation range can be increased after covered with a Pd layer. Investigation of the crystal structure by XRD demonstrates YHx:O covered with Pd, the same crystalline state with the YHx:O thin films has been found. After illumination, all reflection peaks of the YHx:O films slightly moving towards the larger angles with smaller lattice parameter ($\sim 5.30 \text{ \AA}$) due to the deoxidation of YHx:O films. It can be seen from the EDS data that the oxygen contents in the YHx:O film decreases, while the yttrium contents increases, which is consistent with that of the single layer films. The XPS survey scans analysis of the YHx:O and Pd/ YHx:O was also studied. After illumination, all peaks of the single layer slightly moving towards the larger angles. But the double layer have reverse result with above.

Keywords YHx:O; yttrium hydride; photochromic; energy saving materials

1 引言

光致变色材料因其特殊的光学特性在智能窗、光学传感器、光学器材等研究领域有着广泛的应用前景^[1~3]。1867 年 TerMer 首次发现具有光致变色性能的二硝基甲

烷钾盐以来,人们不断研究出了多种有机和无机光致变色材料。有机光致变色材料种类繁多,主要有螺吡喃类、乳精酸酐类、二芳基乙烯类、偶氮苯类等^[4],其变色机理由光致变色材料种类所决定,可分为键的异裂和均裂、质子转移互变异构、顺反异构反应、氧化还原反

* E-mail: 994042048@qq.com

Received August 5, 2018; published September 30, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51272271).

项目受国家自然科学基金(No. 51272271)资助。

应、周环反应等。然而,有机光致变色材料的变色反应速率慢、易老化、变色持续时间短等不足之处^[5]限制了其应用和发展。无机光致变色材料因其稳定性好、不易老化等优点备受关注,但是却被已知的几种材料(过渡金属化合物、金属卤化物)所限制着。

早在 1996 年, Huijberts 等^[6-9]发现了稀土化合物可逆的光学特性。储氢功能的稀土金属或镁合金薄膜在其表面镀一层氢化功能的钯或铂等金属薄膜后,在氢气气氛中表现为气致变色或光致变色等独特的特性,可以在金属态和透明态之间可逆变化,在节能窗、光开关、激光防护等领域具有潜在的应用前景^[10-13]。首先制备 Pd/Y 薄膜后将其放置于 0.9×10^5 Pa 的氢气气氛中,金属 Y 吸氢变成金属态 Pd/YHx(Face Center Cubic, $x=1.8$),在该气氛下薄膜继续吸氢后,变成透明态的 YH₃(Hexagonal closed packed structure),证明了金属 Y 在 Pd 的催化作用下不断吸氢,当氢达到饱和状态时薄膜光学性能发生了很大的改变。该发现对后续的稀土氢化物光学特性研究奠定了基础。2007 年, Ohmura 等^[14]在 5.8 GPa 的高压环境下获得了具有光致变色特性的 YH₃ 薄膜,且该薄膜拥有面心立方(fcc)和密排六方(hcp)双重结构。经过实验研究发现,在常压下只能获得密排六方(hcp)结构的 YH₃,该薄膜并不具备光致变色特性。而纯相的 FCC 氢化钪薄膜则大约需要 20 GPa 的氢气压力^[15-17],显然,这个实验条件对于应用型材料过于苛刻,没有实际应用价值。

2011 年, Mongstad 等^[18]利用直流磁控溅射法在常温常压下获得了一种新型光致变色材料-含氧氢化钪(YHx:O),且该薄膜拥有面心立方(fcc)结构。与其他无机光致变色薄膜相比较,其光照前后透光率变化更明显,制备工艺更简单。在光照之前薄膜为淡黄色的半透明状态,透光率在 250~2600 nm 光谱范围内最高达到 90%以上,光照一段时间之后,薄膜由淡黄色变为灰黑色,且可见及近红外区透光率大幅度降低。如果把光照后的薄膜在黑暗处放置一段时间其又可以恢复最初的状态,且这种改变是可逆的。然而,目前该薄膜光学调节能力尚未满足市场需求,因此,提高含氧氢化钪薄膜光学调节能力的研究显得尤为重要。

目前, YHx:O 薄膜光致变色机理仍处于探讨阶段,其晶体结构类似 YH₂,而光学性能却与 YH₃相似。研究者发现在一定比例的氢气和氩气下所制备薄膜内部含有大量氧,且氧的存在对薄膜光致变色特性起到了关键作用^[19-22]。在高真空环境中水蒸气占沉积室全部气体的 97%^[7,23,24],因此猜测氧的来源可能与真空沉积室中的水蒸气有关。含氧氢化钪(YHx:O)与 YH₂相比,薄膜光学间隙(Eg)较宽,并且发现在不同压力下制备获得的薄膜 Eg 有着明显的差距,这可能与薄膜内部氧含量有关^[21]。含氧氢化钪(YHx:O)薄膜在经过光致变色转换后发现部分流动速度较快的氢消失^[25],而这是否能说明

光照过程中的某个反应导致薄膜内部流动氢的逸出还有待讨论。对于其光致变色原理,部分研究者认为当 YHx:O 薄膜受到光子激发后促使 Y 在两种价态之间的跃迁或小极子吸收引起^[26]。为了进一步探究 YHx:O 薄膜光致变色特性,本研究在 YHx:O 表面镀了一层具有氢催化功能的 Pd,研究 Pd 层对 YHx:O 薄膜光学调节能力的影响及双层薄膜的相互作用。

2 结果与讨论

单层的含氧氢化钪(YHx:O)薄膜在光照下的着色和脱色速度慢,需要照射 1 h 以上,而且太阳光调节率不高^[20,22]。当具有氢化与脱氢功能的金属 Pd 覆盖在含氧氢化钪(YHx:O)薄膜表面后受到特定光强的光照时薄膜颜色变化与单层薄膜类似,由起初的淡黄色半透明态变成灰黑色薄膜,且变化明显,如图 1 所示。

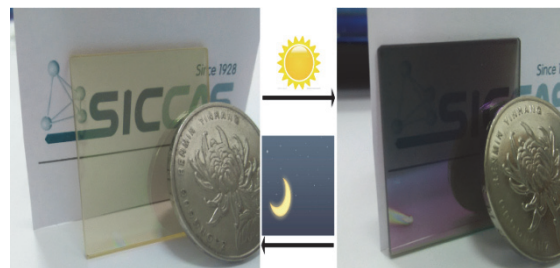


图 1 YHx:O 薄膜光照前后效果图

Figure 1 Photographs of YHx:O film before and after illumination

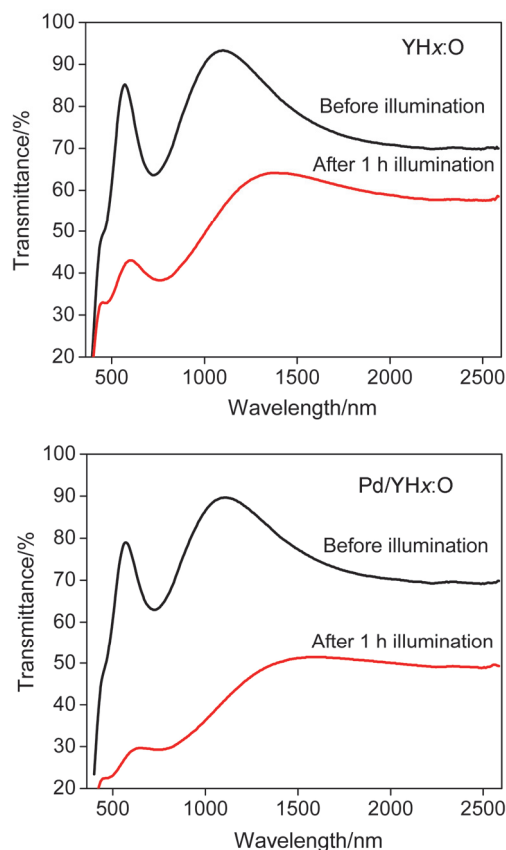
2.1 薄膜光照前后光学性能

随后对 YHx:O 与 Pd/YHx:O 两种薄膜光照前后透光率进行了测试,结果如图 2 所示。为了更准确评估 Pd 层对 YHx:O 薄膜可见及太阳光调节率的影响,基于测量光谱,使用以下方程式获得两种薄膜光照前后积分可见光透过率比(T_{lum} , 400~700 nm)和积分太阳光透过率比(T_{sol} , 350~2600 nm)^[27]:

$$T\rho = \int \psi_{\rho}(\lambda)T(\lambda)d\lambda / \int \psi_{\rho}(\lambda)d\lambda$$

其中, $T(\lambda)$ 是 λ 波长处的透光率,计算可见光区时 ρ 代表 lum, 计算太阳光时 ρ 代表 sol, ψ_{lum} 为人类视觉的标准发光效率函数, ψ_{sol} 来自于太阳辐射光谱,当太阳直射在纬度 37°以上时,其取值为 1.5。

表 1 给出了 YHx:O 和 Pd/YHx:O 薄膜光照前后对可见及太阳光的调节能力。当 YHx:O 单层薄膜镀一层金属 Pd 后,其可见及近红外区透光率有所下降。单层 YHx:O 薄膜在光照后,其 T_{lum} 及 T_{sol} 分别下降了 37.48% 和 28.11%。相比于单层薄膜,光照后的双层薄膜 Pd/YHx:O 可见及太阳光透光率下降幅度更大, T_{lum} 由最初的 72.97%下降到 26.37%,而 T_{sol} 光照后下降了 37.39%。可见,单层薄膜表面镀上一层 Pd 催化层后,其可见及

图2 YH_x:O 及 Pd/YH_x:O 薄膜光照前后透射率图Figure 2 Optical transmittance spectra of the YH_x:O and Pd/YH_x:O films before and after illumination表1 YH_x:O 和 Pd/YH_x:O 薄膜对太阳光及可见光的调节能力Table 1 The optical modulation of the YH_x:O and Pd/YH_x:O thin films in the visible and sunlight

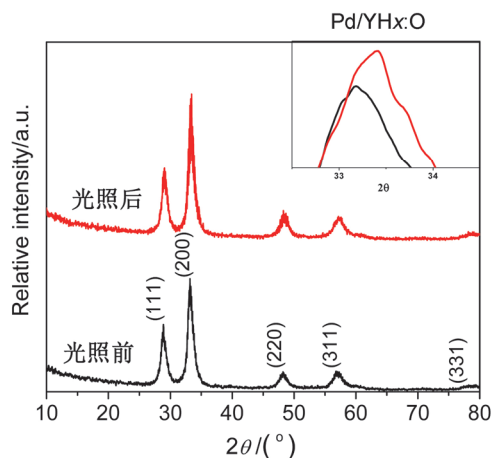
样品	对比条件	T_B	T_A	$\Delta T\%(T_B - T_A)$
YH _x :O	$T_{lum}(\%)$	77.21	39.73	37.48
	$T_{sol}(\%)$	71.95	43.84	28.11
Pd/YH _x :O	$T_{lum}(\%)$	72.97	26.37	46.60
	$T_{sol}(\%)$	69.74	32.35	37.39

T_B 指的是薄膜光照前的状态; T_A 是薄膜光照后的状态; T_{lum} 是可见光透过率; T_{sol} 是太阳光透过率。

太阳光调节能力均增加 10% 左右。如果薄膜光致变色可逆变化是由一种相反的化学或物理变化所引起, 那么 Pd 层应对双层薄膜着色及褪色过程都起到促进作用。然而, 从实验结果得知, 在相同条件下, Pd 层对 YH_x:O 薄膜恢复过程促进效果并不显著。可见, Pd 层只对 YH_x:O 薄膜着色过程有促进作用。由前人研究结果得知^[21,22], 当 YH_x:O 薄膜被光照射一段时间后发现部分流动速度较快的氢消失。因此认为, 无论是单层薄膜或双层薄膜在受到光照作用变成着色态过程中氢是参与的, 而且在双层薄膜着色过程中具有氢催化功能的 Pd 层促进了薄膜的光致着色过程。

2.2 薄膜光照前后晶体结构

为了进一步探索 Pd 层对含氢氧化钇薄膜光致变色可逆转换的影响, 通过 X 射线衍射测试对薄膜晶体结构及光照前后的改变进行了研究, 结果如图 3 所示。

图3 Pd/YH_x:O 薄膜光照前后 XRD 图Figure 3 XRD patterns of Pd/YH_x:O film before and after illumination

Pd/YH_x:O 薄膜光照前晶体结构是一种类似于 YH₂($Fm\bar{3}m$) 的晶体结构, 然而所制备薄膜相比于 YH₂(5.26 Å) 拥有更大的晶格参数(5.35 Å), 这可能与薄膜内部大量氧有关^[28]。从图中可知, 薄膜光照前后晶体结构包含 YH₂ 的(111)、(200)、(220)、(311)、(331)衍射峰, 择优取向为(200)。相比于标准卡片中的衍射峰, Pd/YH_x:O 薄膜衍射峰向小角度偏移, 光照后薄膜晶体结构并没有发生明显的改变, 而是衍射峰向大角度方向偏移, 晶格常数由原来的 5.35 Å 缩小成 5.30 Å, 这个结果可能是光照后薄膜晶格收缩(0.3%~0.4%)所导致^[29], 并且双层薄膜光照前后晶体变化与单层 YH_x:O 薄膜光照前后结果基本保持一致。无论光照前后, 该图中无法观察到金属 Pd 的衍射峰, 原因是 Pd 层厚度太薄, 仅为 2~3 nm。

2.3 薄膜光照前后表面微观结构变化

利用扫描电子显微镜观察了 Pd/YH_x:O 薄膜光照前后表面形貌及微观结构的变化。如图 4 所示, 光照前薄膜表面由许多大约为 30~50 nm 的颗粒组成, 光照后其表面结构并没有发生明显的变化。随后采用 EDS 能谱仪分析了薄膜表面各个元素含量随光致变色过程的改变。具体数据如表 2 所示, 光照后 Pd/YH_x:O 薄膜内部金属 Y 含量由之前的 54.45% 增加到了 62.11%, 而氧含量从 44.24% 减少到 36.66%, 说明随着光致变色作用, 部分氧会逸出薄膜表面, 从而生成了更多的金属 Y。YH_x:O 薄膜表面镀一层金属 Pd 的薄膜, 不仅提高太阳光调节率, 而且 Pd/YH_x:O 膜层之间的氢转移机理与 WO₃/YH_x:O 膜层的机理相同^[30], YH_x:O 膜层中的氢转移到外层的 Pd 或 WO₃ 层中加快了光致变色的进程。

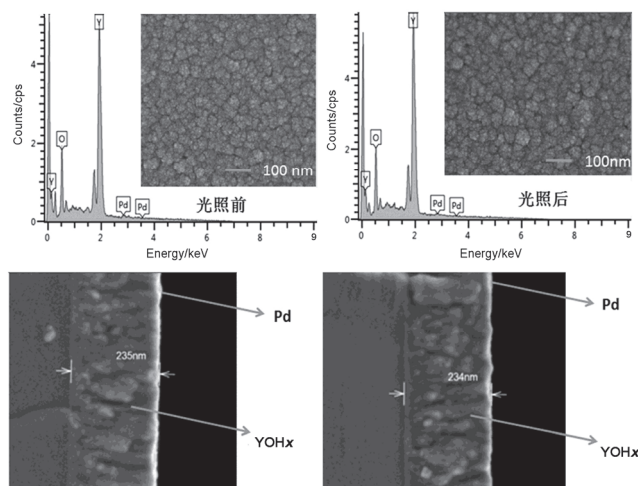


图4 Pd/YHxO 薄膜光照前后 SEM 图

Figure 4 Surface morphologies of Pd/YHxO film before and after illumination

表2 Pd/YHxO 薄膜光照前后 EDS 能谱原子百分比变化

Table 2 The EDS atomic percentage analysis of the Pd/YHxO thin film before and after illumination

元素	Y	O	Pd
原子百分比(光照前)	54.45	44.24	1.31
原子百分比(光照后)	62.11	36.66	1.29

为了进一步研究薄膜表面微观结构变化,对两种薄膜进行了 XPS 测试. 测试之前,为了获得相对精确值,使用 Ar^+ 离子轰击薄膜表面原子,轰击时间为 10 s,以避免长时间的 Ar^+ 离子轰击导致表面引起化学变化. 如图 5(a)所示,对比光照前后单层 YHxO 薄膜 Y-3d_{5/2} 结合能谱,发现光照后结合能集体向大角度方向偏移. 该结果与 Mongstad 等^[22]的研究结果相一致. 而 Pd/YHxO 双层薄膜分析中发现,光照后结合能位置集体向小角度方向移动,如图 5(b)所示. 两种薄膜光照前后具体结合能位置变化数据如表 3 所示. 到目前为止含氧氢化钇薄膜的光致变色机理还没有准确的解释,一种解释认为光致变色过程氧和氢都起着很重要的作用^[22],同样用 NMR 方法也观察到了光致变色过程中有氢在流动^[25].

3 结论

本论文中,通过直流磁控溅射法制备了具有光致变色性能的双层 Pd/YHxO 薄膜,研究 Pd 层对 YHxO 薄膜光照前后可见及近红外区透光率、晶体结构以及表面元素含量改变的影响.

当 YHxO 单层薄膜镀一层金属 Pd 后,在受到特定光强的光照作用时其可见及近红外区透光率下降更明显,促进着色态的进程. 单层薄膜在光照后, T_{sol} 下降了 28.11%,而具有 Pd 层的双层薄膜 T_{sol} 下降了 37.39%,而可见光调节范围也增加了 10%左右. 通过研究发现, Pd 层的覆盖只对含氧氢化钇薄膜光致着色过程起到了促

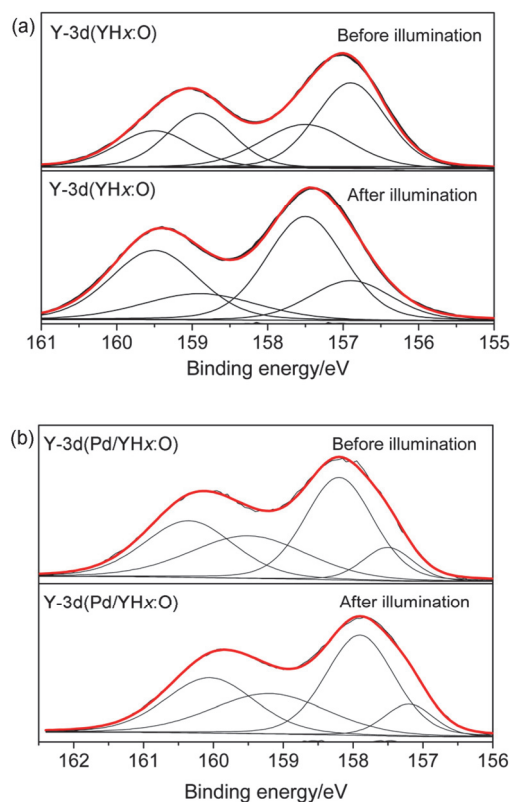


图5 YHxO 和 Pd/YHxO 薄膜光照前后 XPS 深度分析对比图

Figure 5 Representative fitted Y-3d core level spectra comparison of the YHxO and Pd/YHxO films before and after illumination

表3 YHxO 和 Pd/YHxO 薄膜光照前后 Y-3d 的 XPS 曲线拟合分析数据图

Table 3 Overview of XPS fitted parameters for the Y-3d signals before and after illumination by xenon lamp

样品	YHxO	Pd/YHxO
Y-3d _{5/2} peak(±0.1)-Bf	156.75	157.50
	157.40	157.19
Y-3d _{5/2} peak(±0.1)-Af	156.96	158.20
	157.59	157.89

Bf 表示为光照前, Af 表示为光照后.

进作用,而对其恢复过程并不明显. 因 Pd 层具有氢化与脱氢催化功能,所以认为无论是单层薄膜或双层薄膜在受到光照作用变成着色态过程中氢是参与的,而且在双层薄膜着色过程中具有氢催化功能的 Pd 层促进了薄膜的光致变色作用, YHxO 薄膜中的部分 H 通过 Pd 层移出. 因 Pd 层太薄,双层薄膜的晶体结构与单层薄膜基本一致,其结构依然是类似于 $\text{YH}_2(\text{Fm}\bar{3}\text{m})$, 且拥有更大的晶体常数(5.35 Å). 光照后, Pd/YHxO 薄膜衍射峰一致地向大角度方向移动, 晶格常数由原来的 5.35 Å 缩小成 5.30 Å, 该结果可能与薄膜在光照后其晶格收缩 0.3%~0.4% 有关. 从 EDS 能谱仪分析结果得知,光照后双层薄膜内部金属 Y 含量增多,而氧含量则相应减少. 因此认为,在单层(YHxO)薄膜或双层(Pd/YHxO)光致

变色过程中, 氧与氢是部分参与的. 对比单层和双层薄膜 XPS 深度分析图得知, 光照前后两种薄膜峰位移动并不一致, 基于含氢氧化钇薄膜光致变色尚处于探讨阶段, 对于此结果的原因还需进一步探讨.

4 实验部分

4.1 薄膜制备

Pd/YHxO 薄膜制备采用直流磁控溅射镀膜设备 (MSP-3200 全自动磁控溅射镀膜仪), 以纯 Y 二英寸钼 (纯度>99.95%)、纯 Pd 二英寸钼 (纯度>99.99%) 为溅射靶材. 以 Si(100) 单晶硅片和普通 BK7 玻璃为基底, 在一定比例下的 Ar (纯度为 99.9999%) 和 H₂ (99.999%) 的气氛中制备一系列 YHxO 薄膜. 制备薄膜时将清洗过的基片送入沉积室内, 沉积室本底真空度达 10⁻⁵ 数量级以上, 调节样品台转速为 15 r/min; 通入一定比例的高纯氩气和氢气, 流量为 Ar:H₂ (50:5), 调节沉积压力为 0.4 Pa, 待腔体内压力稳定后开始溅射沉积. 首先调节 Y 的功率为 50 W, 溅射时间为 3000 s, YHxO 薄膜厚度 235 nm; 接着沉积催化层, Pd 的溅射功率为 15 W, 溅射时间为 10 s.

4.2 薄膜表征

本文中使用的发光源为 PLS-SXE 300(UV) 氙灯. 光致变色调光镜薄膜材料可以通过多种表征手段来研究其结构、组分、物理性质等. 本实验采用日本理学 (Rigaku) 生产的 Ultima IV 组合式多功能 X 射线衍射仪对制备的薄膜样品进行物相分析. 工作条件为: Cu 靶 (K α , $\lambda=0.15406$ nm), 测试工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描角度范围为 10°~80°, 扫描步长 0.02, 薄膜测试掠射角为 1.5°. 薄膜光学性能通过紫外-可见-近红外分光光度计 (HITACHI U-4100) 进行表征. 测试光波长范围为 350~2600 nm, 扫描速度 600 nm/min. 采用 SU8220 场发射扫描电子显微镜观察薄膜表面和断面形貌以及薄膜厚度, 检测室压强优于 2×10⁻⁸ Pa. 采用显微电子探针 (EDS) 探测元素成分分布含量. XPS 测试采用多功能光电子能谱仪 (XPS) 分析薄膜表面元素含量和价带结构, 激发源为 Al-K α (光子能量 1476.6 V) 射线, 检测室压强优于 2×10⁻⁸ Pa, 对所有测量值都由污染碳的 C 1s (285.0 V) 校正.

References

- [1] Yang, S. H.; Yan, S. J.; Yang, J.; Zhang, C.; Han, G. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 425 (in Chinese). (杨素华, 闫素君, 杨静, 张策, 韩国英, 有机化学, **2018**, 38, 425.)
- [2] Chen, Y.; Meng, J. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1869 (in Chinese). (陈勇, 孟继本, 有机化学, **2016**, 36, 1869.)
- [3] Chen, P.; Wang, Y. Y.; Zhang, Y. M.; Zhang, X. A. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 669 (in Chinese). (陈鹏, 王宇洋, 张宇模, 张晓安, 化学学报, **2016**, 74, 669.)
- [4] Shen, Q. Y.; Lu, C. H.; Xu, Z. Z. *Mater. Rev.* **2005**, 19, 31 (in Chinese). (沈庆月, 陆春华, 许仲梓, 材料导报, **2005**, 19, 31.)
- [5] Jiao, G. H.; Yang, H.; Yu, A. M.; Zhang, Y. *Ceramics* **2014**, 7, 49 (in Chinese). (焦国豪, 杨辉, 余爱民, 张勇, 陶瓷, **2014**, 7, 49.)
- [6] Huiberts, J. N.; Rector, J. H.; Wijngaarden, R. J.; Jetten, S.; Groot, D.; Dam, B.; Koeman, N. J.; Griessen, R.; Hjørvarsson, B.; Olafsson, S.; Cho, Y. S. *J. Alloys Compd.* **1996**, 239, 158.
- [7] Huiberts, J. N.; Griessen, R.; Rector, J. H.; Wijngaarden, R. J.; Dekker, J. P.; Groot, D. G.; Koeman, N. J. *Nature* **1996**, 380, 231.
- [8] Griessen, R.; Huiberts, J. N.; Kremers, M.; Gogh, A. T. M.; Koeman, N. J.; Dekker, J. P.; Notten, P. H. L. *J. Alloys Compd.* **1997**, 253, 44.
- [9] Huiberts, J. N.; Griessen, R.; Wijngaarden, R. J.; Kremers, M.; VanHaesendonck, C. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 3724.
- [10] La, M.; Zhou, H. J.; Li, N.; Xin, Y. C.; Sha, R.; Bao, S. H.; Jin, P. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 403, 23.
- [11] Bao, S. H.; Zhang, X. L.; Jin, P.; Yoshimura, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, 54, 045501.
- [12] Zhang, X. L.; Bao, S. H.; Xin, Y. C.; Cao, X.; Jin, P. *Front. Mater. Sci.* **2015**, 9, 227.
- [13] Bao, S. H.; Yamada, Y.; Tajima, K.; Jin, P.; Okada, M.; Yoshimura, K. *J. Alloys Compd.* **2012**, 513, 495.
- [14] Ohmura, A.; Machida, A.; Watanuki, T.; Aoki, K.; Nakano, S.; Takemura, K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 151904.
- [15] Wijngaarden, R. J.; Huiberts, J.; Nagengast, D.; Rector, J.; Griessen, R.; Hanfland, M.; Zontone, F. J. *Alloys Compd.* **2000**, 308, 44.
- [16] Palasyuk, T.; Tkacz, M. *Solid State Commun.* **2005**, 133, 477.
- [17] Machida, A.; Ohmura, A.; Watanuki, T.; Ikeda, T.; Aoki, K.; Nakano, S.; Takemura, K. *Solid State Commun.* **2006**, 138, 436.
- [18] Mongstad, T.; Platzer-Björkman, C.; Mæhlen, J. P.; Holt, A.; Mæhlen, J. P.; Hauback, B. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2011**, 95, 3596.
- [19] Pishtshev, A.; Karazhanov, S. Z. *Solid State Commun.* **2014**, 194, 39.
- [20] Montero, J.; Martinsen, F.; Lelis, M.; Karazhanov, S. Z.; Hauback, B.; Marstein, E. *arXiv preprint arXiv:161008263*, **2016**.
- [21] Mongstad, T.; Platzer-Björkman, C.; Mæhlen, J. P.; Hauback, B. C.; Karazhanov, S. Z.; Cousin, F. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 191604.
- [22] Mongstad, T.; Thøgersen, A.; Subrahmanyam, A.; Karazhanov, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2014**, 128, 270.
- [23] Yamada, Y.; Miura, M.; Tajima, K.; Okada, M.; Yoshimura, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2013**, 117, 396.
- [24] You, C. C.; Mongstad, T.; Mæhlen, J. P.; Karazhanov, S. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 031910.
- [25] Chandran, C. V.; Schreuders, H.; Dam, B.; Janssen, J. W. G.; Bart, J.; Kentgens, A. P. M.; van Bentum, P. J. M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 22935.
- [26] Su, L.; Zhang, L.; Fang, J.; Xu, M. H.; Lu, Z. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1999**, 58, 133.
- [27] Li, W. J.; Ji, S. D.; Qian, K.; Jin, P. *Ceram. Int.* **2015**, 41, 5049.
- [28] Mongstad, T.; Platzer-Björkman, C.; Karazhanov, S. Z.; Holt, A.; Mæhlen, J.; Hauback, B. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, S812.
- [29] Mæhlen, J. P.; Mongstad, T. T.; You, C. C.; Karazhanov, S. *J. Alloys Compd.* **2013**, 580, S119.
- [30] La, M.; Li, N.; Sha, R.; Bao, S. H.; Jin, P. *Scr. Mater.* **2018**, 142, 36.

(Cheng, F.)