



**TURUN  
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen  
tiedekunta

## **Epäorgaaniset fotokromiset materiaalit**

Tinja Kylänpää

Kemia

LuK-tutkielma

Laajuus: 6 op

17.2.2025

Turku

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

**Pääaine:** Kemia

**Tekijä:** Tinja Kylänpää

**Otsikko:** Epäorgaaniset fotokromiset materiaalit

**Ohjaaja:** Mika Lastusaari

**Sivumäärä:** 16 sivua

**Päivämäärä:** 17.2.2025

---

### Tiivistelmä

Nykypäivänä tarvitaan luovia keinoja uusien teknologisten sovelluskohteiden kehittämiseen. Epäorgaaniset fotokromiset materiaalit ovat viimeaikoina nousseet esille, kun halutaan suunnitella esimerkiksi uusia sensoreita, laseja tai kuvantamislaitteita. Fotokromismilla tarkoitetaan materiaalin palautuvaa värinmuutosta. Yleensä värinmuutos saadaan aiheutettua altistamalla materiaali suurienenergiselle ärsykkeelle kuten röntgen- tai UV-säteilylle.

Vaikka fotokromismi havaittiin jo kymmeniä vuosia sitten, keskittyivät fotokromisten materiaalien tutkimukset pääosin orgaanisiin yhdisteisiin. Tutkimusten edetessä on kuitenkin pystytty saamaan selville myös epäorgaanisten fotokromisten materiaalien mekanismeja ja parhaita analyysikeinoja. Näiden avulla materiaalien ominaisuuksia voidaan muokata sopimaan useisiin sovelluskohteisiin. Tutkielma syventyy tarkastelemaan nykyisiä sovelluskohteita, mutta myös mahdollisia uusia kehitteillä olevia.

Tällä hetkellä tutkituimpia sovelluskohteita ovat röntgensäteilyn dosimetrit, optinen tiedontalletus ja älykkäät lasit. Tutkimusta suoritetaan myös monitasoisesta hujauksen estosta ja uudelleenkirjoitettavista tietonäytöistä. Fotokromismin lisäksi monien epäorgaanisten fotokromisten materiaalien luminesenssiominaisuutta halutaan hyödyntää käyttökohteissa, mikä tekee oikean materiaalin löytämisestä hankalaa. Useissa materiaaleissa ongelmia tuottaa fotokromismin heikkous, mikä voidaan ratkaista lisäämällä materiaaliin sopivia seosioneja. Tämä saattaa kuitenkin heikentää luminesenssiominaisuutta.

Ongelmista huolimatta epäorgaanisten fotokromisten materiaalien kehitys on ollut nopeaa ja tulee jatkumaan yhä suurempana tulevaisuudessa. Uusia löydöksiä tehdään jatkuvasti ja entistä optimoidumpia materiaaleja saadaan tuotettua. Tästä tutkimusta on hyvä jatkaa keskittymällä väriprosessien parhaisiin aallonpituuksiin.

---

**Avainsanat:** fotokromismi, dosimetri, tiedontallennus, uudelleenkirjoitettavat tietonäytöt, monitasoinen hujauksen esto

## Sisällys

1.	Johdanto.....	1
2.	Fotokromismi .....	1
2.1.	Tenebresenssi ja hackmaniitti .....	2
2.2.	Luminesenssi fotokromisissa materiaaleissa .....	3
3.	Historia.....	4
4.	Toimintaperiaate .....	5
5.	Analyysikeinoja.....	8
5.1.	Optiset spektroskooppiset mittaukset .....	8
5.2.	Elektroni-paramagneettinen resonanssimittaus .....	9
5.3.	Fotoelektronispektroskopia .....	9
5.4.	Mikromorfologinen karakterisointi .....	10
5.5.	Termoluminesenssimittaukset .....	11
6.	Sovellukset.....	12
6.1.	Dosimetri.....	12
6.2.	Tiedontallennus .....	13
6.3.	Rewritable information displays.....	13
6.4.	Monitasoinen huijauksen esto.....	14
7.	Johtopäätökset ja yhteenveto.....	14

## Lyhenneluettelo:

BMS = Barium Magnesium Silicate = Bariummagnesiumsilikaatti

EPR = Electron paramagnetic resonance = Elektronien paramagneettinen resonanssi

IR = Infrared = Infrapuna

NMR = Nuclear magnetic resonance = Ydinmagneettinen resonanssi

UV = Ultravioletti

PL = Photoluminescence = Fotoluminesenssi

PeL = Persistent luminescence = Kestoluminesenssi

SEM = Scanning electron microscope = Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

TEM = Transmission electron microscope = Transmissioelektronimikroskoopi

## 1. Johdanto

Epäorgaaniset fotokromiset materiaalit ovat nopeasti kehittyvä tutkimuksen kohde. Niiden palautuvan värinmuutosominaisuuden eli fotokromismin takia ne ovat muokattavassa moniin erilaisiin sovelluskohteisiin. Tällä hetkellä tutkituimpia ja lupaavimpia sovelluskohteita ovat muun muassa säteilyn dosimetrit ja mittarit [1], [2], [3], [4], tiedontalletus [1], [5], uudelleenkirjoitettavat tietonäytöt [1], [6] ja älyikkunat [1], [4]. Haasteina kuitenkin näissä sovelluskohteissa on oikean materiaalin löytäminen. Materiaalin täytyy olla kestävä ja omata hyvät värinmuutosominaisuudet.

Tämä tutkielma kokoaa viimeisimpiä sovelluksia fotokromisista epäorgaanisista materiaaleista ja pyrkii löytämään ratkaisuja sovelluskohteiden ongelmiin. Tutkielmassa tullaan käymään läpi fotokromismi, siihen liittyvä perusmekanismi ja näiden materiaalien analyysikeinoja. Näiden avulla voidaan pohtia ja saada parempi käsitys siitä, miten näitä sovelluskeinoja voidaan käyttää ja miten ne voidaan saada vielä paremmaksi. Ennen näihin perehtymistä tutkielmassa käydään lyhyesti läpi fotokromismin historiaa.

## 2. Fotokromismi

Fotokromismi on ilmiö, jossa palautuva eli reversiibelimuutos tapahtuu kahden eri kemiallisen tilan välillä. Yleisesti värinmuutos on sähkömagneettisen säteilyn aiheuttama muutos termodynaamisesti stabiilista tilasta A metastabiiliin tilaan B. Useasti värjäytymisprosessi tilasta A tilaan B saadaan valon avulla, kun taas päinvastainen haalenemisprosessi B:stä A:han saadaan tapahtumaan jonkin ärsykkeen avulla, kuten lämmöllä tai valolla [1]. Haalenemisprosessi voi tapahtua myös spontaanisti ilman ärsykeitä, mutta useasti haaleneminen on paljon hitaampaa ilman näitä prosessin aktivaattoreita. Monet fotokromiset materiaalit saadaan tilaan B säteilyttämällä materiaalia ultraviolettii- eli UV-säteilyllä, jolloin materiaali tilassa A absorboi säteilyn aallonpituuksia. Potentiaalivalli erottaa tilat A ja B energeettisesti, minkä takia usein palautumisprosessin käynnistämiseen tilasta B takaisin tilaan A tarvitaan eri aallonpituus. [1], [4], [7]

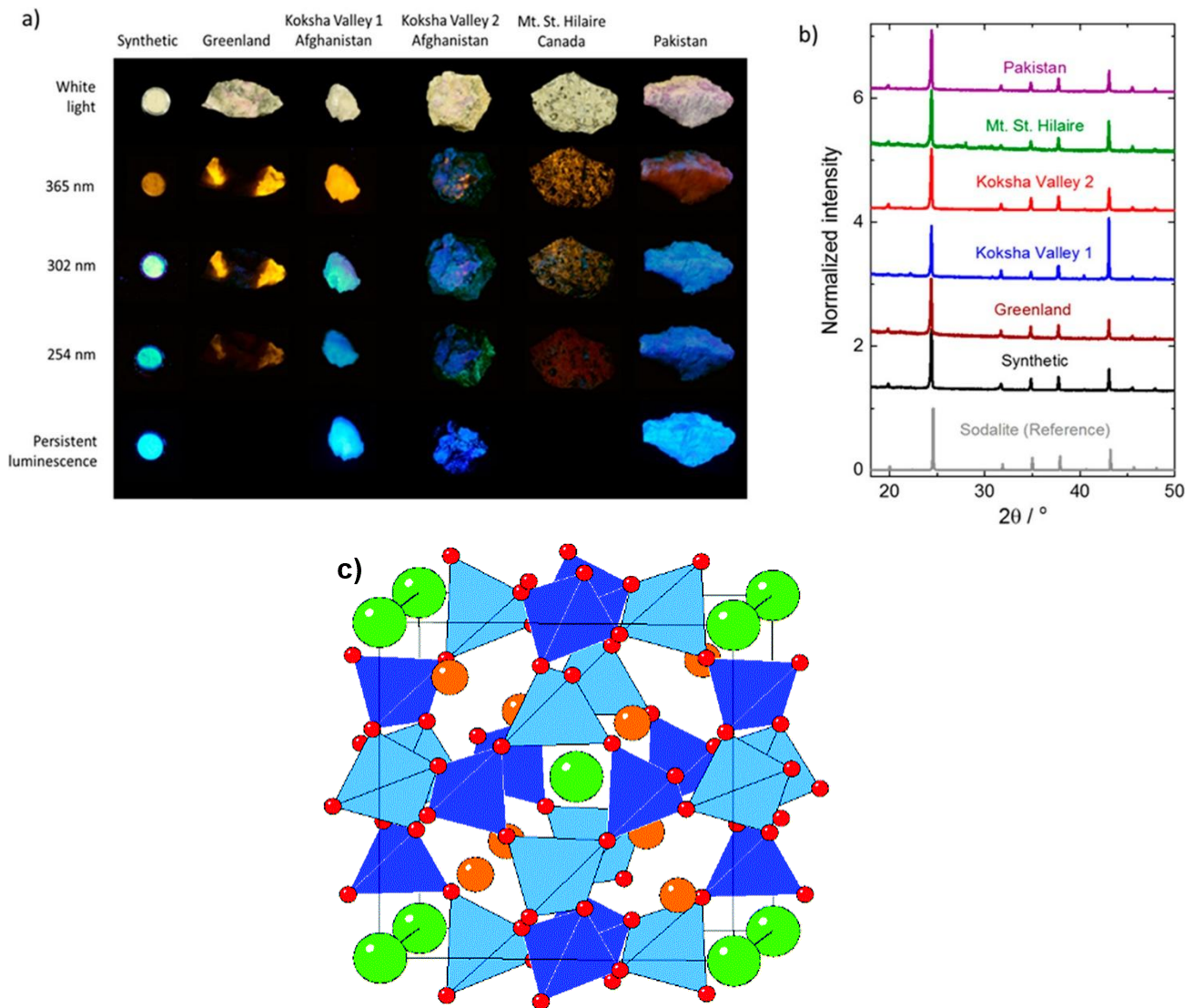
Fotokrominen käyttäytyminen voidaan jakaa kahteen eri luokkaan sen perusteella, tapahtuuko värinmuutos lämmön vai valon avulla. Jos muutos tapahtuu lämmön avulla, kutsutaan fotokromismia T-tyyppin fotokromismiksi. Jos muutos taas tapahtuu valon avulla, kutsutaan tätä P-tyyppin fotokromismiksi [1]. Fotokrominen käyttäytyminen voidaan jakaa vielä positiiviseen ja negatiiviseen fotokromismiin. Positiivisessa fotokromismissa alkutila A on väritön ja muuttunut tila B on värillinen. Negatiivisessa fotokromismissa alkutila A on värillinen ja muuttunut tila B on väritön. Negatiivisessa fotokromisessa muutoksessa fotonin energia on pienempi alkutilassa, kun taas

positiivisessa fotokromismissa päinvastoin. Negatiivisessa fotokromismissa alkutilaan palaaminen vaatii paljon energiaa, minkä takia positiivinen fotokromismi on yleisempää. [1], [7]

Reversiibelin värinmuutoksen lisäksi materiaalin muut fyysiset ominaisuudet saattavat muuttua, kuten sähkönjohtavuus, magneettiset ominaisuudet ja fluoresenssiemissio [1], [4]. Orgaaniset fotokromiset materiaalit ovat tutkitumpia kuin epäorgaaniset fotokromiset materiaalit. Tämä johtuu siitä, että orgaanisten materiaalien synteessissä voidaan helposti hienosäätää ja suunnitella molekyyliä. Näin voidaan saavuttaa yhtä hyvät ominaisuudet orgaanisiin materiaaleihin kuin epäorgaanisiin, mutta muokattavuuden ansiosta orgaanisia molekyyliä voidaan soveltaa helpommin eri käyttökohteissa. Epäorgaanisista fotokromisista materiaaleista tutkituimpia ovat  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  ja seostettu  $\text{TiO}_2$  [3].

## 2.1. Tenebresenssi ja hackmaniitti

Joidenkin mineraalien reversiibelistä fotokromista ominaisuutta voidaan kutsua tenebresenssiksi. Sellaisia ovat mm. hackmanittimineraalit ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{Cl},\text{S}]_2$ , Kuva 1c.), joissa tenebresenssi on violetti UV- tai röntgensäteilylle altistettuna [8]. Hackmaniitin tenebresenssimekanismi taustalla on näkyvän valon absorboituminen värikeskuksiin. Värikeskukset syntyvät, kun elektronit siirtyvät  $\text{S}_2^{2-}$ -ioneilta kloridivakansseihin UV-säteilyn johdosta. Hackmaniitti saadaan palautumaan takaisin alkuperäiseen väriin säteilyttämällä sitä lämmöllä tai valolla, jolloin elektronit voivat siirtyä takaisin disulfidi-ioneille. Luonnon hackmaniiteissa on pieniä määriä epäpuhtauksia, jotka saavat aikaan kestoluminesenssin (persistent luminescence, PeL), joka ei aiheudu kielletyistä siirtymistä. Kuvassa 1a. on eräitä luonnon ja synteettisesti tuotettuja hackmaniitteja, joissa esiintyy kestoluminesenssia. Niistä mitatut diffraktiokuviot kertovat niiden alkuainekoostumuksesta ja sodaliittirakenteesta (Kuva 1b.). Kestoluminesenssi tapahtuu, kun varauksenkuljettajat jäävät loukkuun ja vapautuvat hitaasti loukusta. Kestoluminesenssin lisäksi monet ovat raportoineet, että hackmaniitilla on useita sekunteja kestävä valkoinen jälkiloiste. [4], [8]

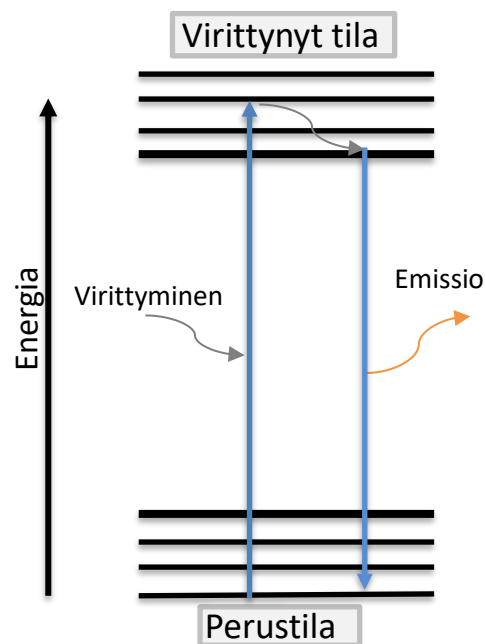


Kuva 1. a) Kuvassa esitetään synteettisen hackmaniitin ja eräiden luonnon hackmaniittien kestoluminesenssi. b) Diffraktiokuvioista voidaan todeta hackmaniitin rakenteen omaavan sodaliittirakenteen. Kuvat a) ja b) kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka julkaissut American Chemical Society [8]. c) Kuvassa esitetään sodaliitin yksikkökopin rakenne, jossa vihreä on Cl-atomi, punainen on happiatomi ja oranssi on Na-atomi. Tumman ja vaalean siniset monitahkot kuvaavat Si- ja Al-atomeja. Kuva c) kopioitu ja mukailtu lähteestä [3]: Reproduced from Ref. [3] with permission from the Royal Society of Chemistry.

## 2.2. Luminesenssi fotokromisissa materiaaleissa

Luonnon hackmaniittien lisäksi löytyy muitakin materiaaleja, jotka ovat luminoivia fotokromismin ohella. Monissa tämä luminesenssi on fotoluminesenssia eli emissio tapahtuu virityksen aikana tai välittömästi sen jälkeen. Suurienerginen säteily virittää fotonin, mikä näkyy valona [9], [10]. Fotoluminesenssin lisäksi fotokromisissa materiaaleissa tavataan myös kestoluminesenssia. Kestoluminesenssin suurin ero fotoluminesenssiin on emission pituus. Valo on näkyvässä minuutteja virityslähteen poistamisen jälkeen. Näissä materiaaleissa luminesenssi tapahtuu materiaalin sisällä aktivaattorissa tai sen läheisyydessä. Aktivaattoreita voivat olla epäpuhtaudet, vakanssit tai jotkin

muut materiaalin sisäiset virheet. Luminesenssikeskus syntyy, kun aktivaattori absorboi energiaa ja virittyy. Luminesenssikeskus voi muodostua yksin tai yhdessä muiden läheisten atomien kanssa. Viritys purkautuu ja palaa perustilaan joko säteilevästi tai säteilyttömästi. Säteilevä palautuminen nähdään valona. Kuvassa 2. esitetään luminesenssin perusidea. Fotoni virittää perustilan ylemmälle energiatasolle. Viritys purkautuu takaisin perustilaan joko säteilevästi tai ei-säteilevästi. Säteilevä purkautuminen nähdään valona. [9] Monissa sovelluskohteissa fotokromismin lisäksi luminesenssiominaisuus on oleellinen [1].



Kuva 2. PL:n mekaniista yksinkertaistettuna, jossa fotoni virittää perustilan virittyneeseen tilaan. Tämä virittyminen voi purkautua säteilevästi, jota kuvaa oranssi emissio-nuoli tai ei-säteilevästi palaten perustilaan.

### 3. Historia

Ensimmäinen kirjaus fotokromismista ilmestyi vuonna 1867, kun Fritzche huomasi tetraisiiniliuoksen värin muuttuvan oranssista värittömäksi auringon valossa ja palautuvan oranssiksi pimeässä. Sama todettiin myöhemmin, kun ter Meer havaitsi dinitroetaanin kaliumsuolan käyttäytyvän samalla tavalla. Saman ilmiön kohtasi myös Marckwald vuonna 1899, kun hän tutki orgaanisia yhdisteitä valossa. Marckwald oivalsi värinmuutosten olevan uusi ilmiö tutkiessaan naftyyridini- ja naftalenoniyhdisteitä, ja nimesi ilmiön fototrofiaksi (phototropy) [7]. Nykyään tätä termiä käytetään kuvaamaan valon aiheuttamia vuorovaikutuksia biologisissa systeemeissä. Tämän vuoksi vuonna 1950 Hirschberg ehdotti termiä fotokromismi, joka muodostuu kreikan sanoista  $\Phi\omega\varsigma$  (phos) = valo ja  $\chi\rho\omega\mu\alpha$  (chroma) = väri [7], [11]. Fotokromismin tutkimukset keskittyivät pääosin ilmiön

käytännölliseen tai kuvailevaan tutkimukseen vuoteen 1921 asti, mutta sen jälkeen tutkimus on kohdistunut enemmän fotokromisten yhdisteiden mekanismin ymmärtämiseen. Aikaisemmat tutkimukset antoivat kuitenkin paljon tietoa fotokromisten molekyylien synteesistä ja oikean säteilyn valitsemisesta. Lisäksi virittymisnopeuteen, haalenemiseen ja värjäämisyklien määrään kiinnitettiin paljon huomiota, mikä on yhä tänä päivänäkin oleellista sovelluskohteita varten optimoimisessa. [4], [7], [11]

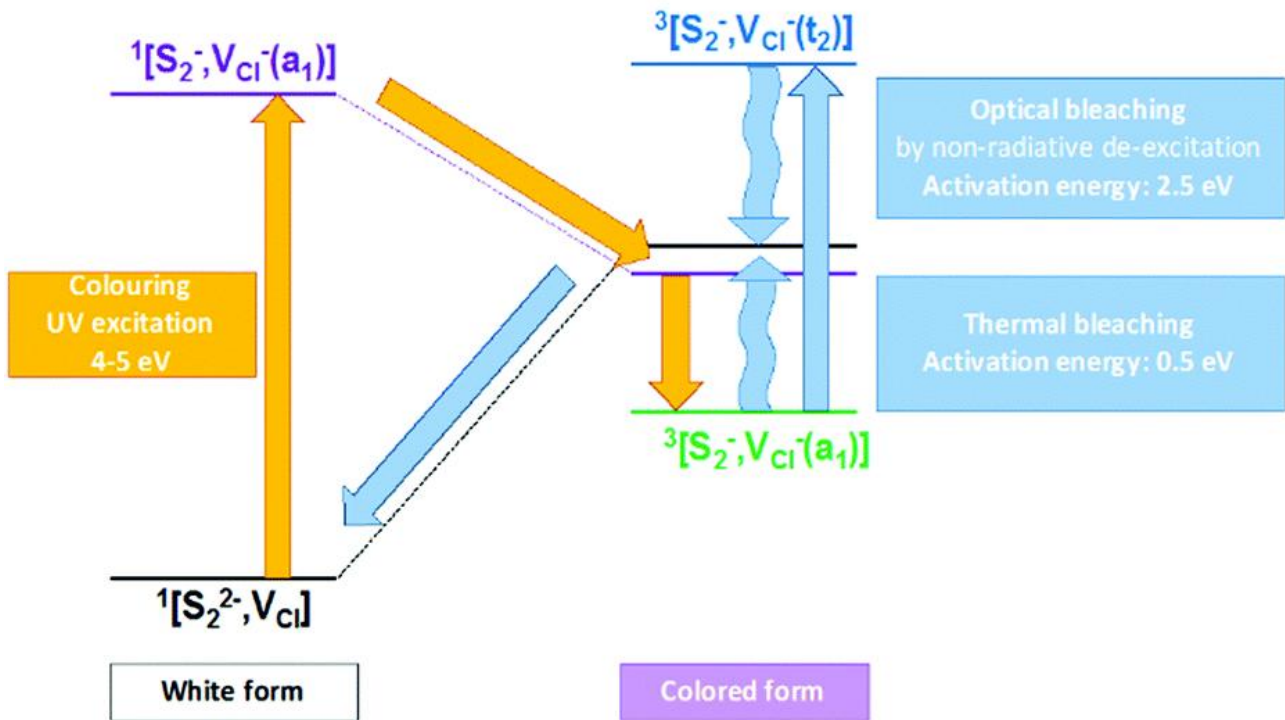
Mekanismin tutkiminen aloitettiin rajoitetusti 1930-luvulla, koska tutkimus oli hidasta ja mielenkiinto fotokromismia kohtaan oli alhainen. Kuitenkin kyseisenä aikakautena mielenkiinnon alhaisuudesta huolimatta fotokromismin mekanismista kiinnostuneita tutkijoita löytyi. Fotokromismin mekanismia tutkivat Harris ja Gheorghiu suorittivat läpimurtoja tutkimuksissaan malakiittivihreästä ja semikarbatsonista. Seuraavina vuosikymmeninä tutkimusten määrä oli kasvanut, ja uusien edistysaskelien avulla saatiin parempi käsitys fotokromismin mekanismin taustasta ja yhdisteiden rakenteesta. Tutkimusta auttoivat erityisesti uudet spektroskopiset analyysikeinot, kuten NMR (nuclear magnetic resonance )-, IR (infrared)-, EPR (electron paramagnetic resonance )- ja röntgensädespektroskopia. Näiden analyysikeinojen avulla mielenkiinto fotokromisia yhdisteitä kohtaan kasvoi, ja voitiin syntetisoida uusia orgaanisia ja epäorgaanisia materiaaleja. Uuden varmemman ja paremman informaation avulla Hirschberg tiiminsä kanssa pystyi syntetisoimaan ensimmäisen biantronin, spiropyraaneja ja patentoimaan ja valmistamaan ensimmäiset fotokromiset aurinkolasit 1960-luvulla. [4], [11]

Fotokromismitutkimuksen kehitys eteni nopeasti, etenkin orgaanisten molekyylien osalta, mutta ongelmia tuottivat orgaanisten molekyylien valoherkkyys. Huono valonkestävyys johti koko molekyylin tuhoutumiseen, mikä teki käyttökohteisiin soveltamisesta hankalaa. Myöhemmin 1980-luvulla spirooksatsiinien kestävyyttä saatiin paranneltua, mikä avasi paljon eri mahdollisuuksia fotokromisille materiaaleille. [11]

#### **4. Toimintaperiaate**

Epäorgaanisissa materiaaleissa fotokromismi määräytyy varaustenkuljettajien ja niiden luomien värikeskuksien mukaisesti [1], [12]. Usein fotokromismiprosessiin liittyy kolme vaihetta: itse värjäytyminen, absorptio ja värin haaleneminen. Alimpaan virittyneeseen värittömään tilaan päästään, kun näytettä säteilytetään oikealla aallonpituudella. Tällöin muodostuu värillinen säteilemätön ja virittymätön perustila. Värillisen tilaan päästyä perustilan ja virittyneen tilan lokalisoituneet elektronisen tilan siirtymät voivat absorboida valon tiettyjä aallonpituuksia. Jos elektroninen transitio vastaa näkyvän valon aluetta, nähdään materiaalissa värinmuutos. Fotonin

absorption jälkeen systeemi voi ei-säteilevästi palata värittömään perustilaan, mikä ilmenee värin haalenemisena. Energiavalleista riippuen, joissakin materiaaleissa siirtymä takaisin värittömään tilaan on melkein mahdotonta. Tällaisissa tilanteissa systeemiin täytyy tuoda tarpeeksi energiaa esimerkiksi lämmön avulla, mikä efektiivisesti haalentaa materiaalin [1]. Aikaisemmin mainitun mineraalin, hackmaniitin värinmuutos perustuu näihin värikeskuksiin (kuva 3.) [3].



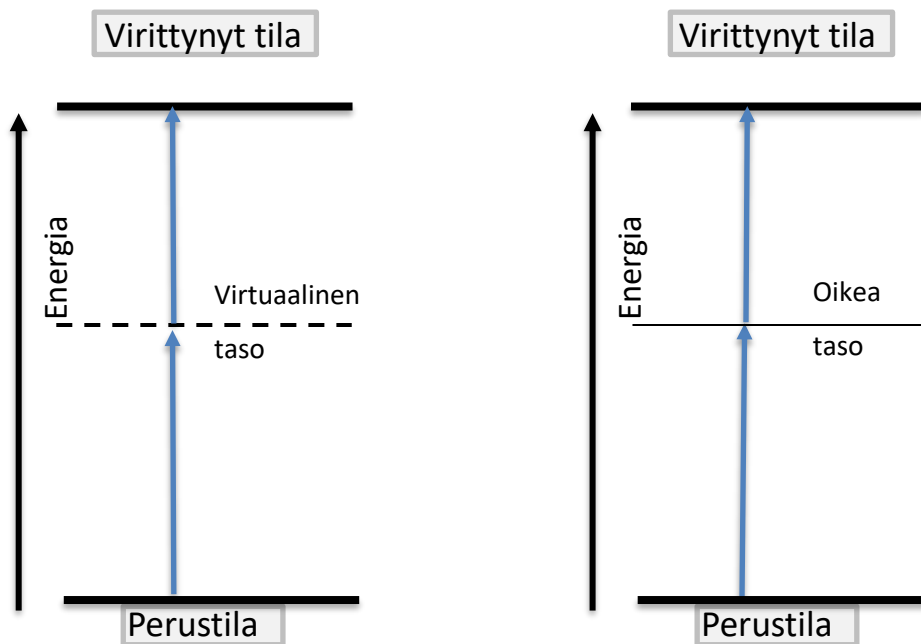
Kuva 3. Kuvassa keltaisilla nuolilla esitetään sodaliittirakenteen värikeskuksen syntyminen. Sinisillä nuolilla taas esitetään rakenteen värikeskuksen purkautuminen valon tai lämmön avulla. Kuva kopioitu ja mukailtu lähteestä [3]: Reproduced from Ref. [3] with permission from the Royal Society of Chemistry.

Toinen yleinen mekanismi epäorgaanisissa fotokromisissa materiaaleissa on redox-reaktion tapahtuminen. Reaktio voidaan jaotella kahteen toimintatapaan: ulkoiseen ja sisäiseen. Ulkoisessa toimintatavassa fotokromismi saadaan aikaiseksi ulkoisen ärsykkeen avulla, kuten säteilytyksen ja adsorbenttien reaktion kautta. Näiden ärsykkeiden takia saattaa syntyä uusia absorboivia lajeja. Tämä ei kuitenkaan ole toimiva malli kaikissa materiaaleissa kuten  $\text{WO}_3$ :ssa.  $\text{WO}_3$ :n tapauksessa valolle säteilytetyt elektronit muuttavat  $\text{W}^{6+}$ -tilan  $\text{W}^{5+}$ -tilaan samalla, kun fotogeneroidut aukot reagoivat materiaalin pinnalla olevan veden kanssa synnyttäen  $\text{H}^+$ -ioneja. Toinen toimintatapa on sisäinen redox-malli, jossa reaktio on itse materiaalin sisällä. Reaktiossa varaus siirtyy kahden eri alkuaineen välillä. Sisäinen redox-reaktio tapahtuu esimerkiksi  $\text{PbWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ - ja  $\text{PbWO}_4$ -materiaaleissa. [12]

Fotokromisia materiaaleja tarkasteltaessa on oleellista tietää materiaalin aallonpituusriippuvuus värjäytymis- ja haalenemisprosesseissa, sillä fotokromismireaktion tehokkuuteen aallonpituuden vaikutus on suuri [1]. Värjäytymis- ja haalenemisprosessien aallonpituuksien efektiivisyyttä voidaan tarkastella säteilyttämällä täysin väritöntä tai värillistä näytettä tietyllä aallonpituudella tietyn aikaa. Vertaamalla eri aallonpituuksia ja niiden aiheuttamia värimuutoksia, saadaan selville eri aallonpituuksien efektiivisyys. Tyypillisesti eri aallonpituuksien efektiivisyys värjäamisessä ja haalentamisessa määräytyy materiaalin värittömän ja värillisen tilan absorptio-ominaisuuksien mukaan. [1]

Paras aallonpituus värjäamisessä ja haalentamisessa voidaan valita säteilyttämällä täysin väritöntä tai täysin värillistä näytettä eri aallonpituuksilla tarpeeksi pitkään [1]. Värjäytymisprosessi saadaan aikaan vain, kun aallonpituus on tiettyä raja-aallonpituutta lyhempi. Haalenemisprosessi saadaan taas, kun aallonpituus on tiettyä raja-aallonpituutta pidempi. Useimmat positiivisen fotokromismin materiaalit käyttäytyvät näin. Värimuutoksia vastaavia aallonpituuksia kutsutaan raja-aallonpituuksiksi, jotka aiheuttavat fotokromisen luonteen. Nämä raja-aallonpituudet pääasiassa määräytyvät materiaalin tyypin mukaan. Joissakin materiaaleissa transition tapahtumisen edellytyksenä on johtavuusvyön virittyminen, kuten metallioksidoissa. Joissakin materiaaleissa taas johtavuus- ja valenssivyön välistä siltaa ei tarvita. Tällaisia ovat mm. pysyvät oksidit ja harvinaisilla maametalleilla seostetut yhdisteet. [1]

Monesti värjäämiskäyrän ja haalenemiskäyrän aallonpituudet asettuvat päällekkäin. Kyseisellä alueella säteilyttäessä materiaali värjäytyy sekä haalentuu samanaikaisesti. Kilpailevat tilat saavuttavat kuitenkin tasapainopisteen, kun säteilytystä jatketaan tarpeeksi pitkään [1]. Monesti fotokromisissa systeemeissä transiitot värittömän ja värillisen tilan välillä ovat yhden fotonin absorptioita, mutta tietyissä olosuhteissa kahden fotonin absorptio on myös mahdollinen. Kahden fotonin absorptiossa tapahtuvat samanaikainen kahden fotonin absorptio ja vaiheittainen kahden fotonin absorptio. Näiden kahden välinen ero on se, että samanaikainen kaksifotoninen absorptio tapahtuu virtuaalisen tason kautta, kun taas vaiheittainen kaksifotoninen absorptio tapahtuu oikealla tasolla. Kuvassa 4 esitetään yksinkertaisesti kaksifotoninen absorptio virtuaalitason ja todellisen tason kautta. Virtuaalinen taso ei ole oikea taso, mutta virittyminen voi silti tapahtua sen kautta. [1]



Kuva 4. Kuvassa esitetty lähteen [1] perusteella yksinkertaistettumalli kaksi-fotonisesta absorptiosta, jossa esitetään virtuaalisen tason ja oikean tason ero.

## 5. Analyysikeinoja

Uuden fotokromisen materiaalin mekanismi ja suoriutuminen fotokromisena materiaalina halutaan tietää, minkä takia näiden materiaalien analysoimiseen käytetään monia eri menetelmiä. Käytetyimmät menetelmät ovat optiset mittaukset ja termoluminesenssimittaukset, fotoelektroni- ja EPR-spektroskopia, mutta käytössä on myös monia muita keinoja, kuten mikromorfologista karakterisaatiota.

### 5.1. Optiset spektroskooppiset mittaukset

Käytetyimmät ja hyödyllisimmät optiset mittausten menetelmät fotokromisille materiaaleille ovat optinen absorptio-, transmittanssi- ja diffuusirefleksispektroskopia. Käytössä on myös muita menetelmiä näytteestä riippuen. Transmittanssimittausta käytetään, kun näyte on läpinäkyvää kideäistä materiaalia. Jos näyte on läpinäkymätöntä tai jauhetta, käytetty menetelmä on diffuusirefleksispektroskopia. Optiset mittaukset ovat hyödyllisiä, koska niiden avulla saadaan paljon tietoa värillisen näytteen absorptiovyöstä, värikontrastista, kineettisistä värjäys- ja haalenemisprosesseista, värjäämisykleistä ja fotokromisuuden pysyvyydestä [1]. Erityisesti transmittanssin ja diffuusirefleksin avulla saadaan tietoa värikontrastista ennen näytteen värjäämistä ja sen jälkeen. Kineettisissä prosesseissa näyte saturoidaan värjäämällä tai haalennetaan

kokonaan, minkä jälkeen mittaukset suoritetaan tietyllä valonlähteellä eri altistusajoin. Tuloksista saadaan selville värjäamis- tai haalenemisnopeus. Värjämissykyistä saadaan tietoa toistamalla näytteen värjääminen ja haaleneminen. Toistojen välissä näytteestä voidaan mitata optinen spektri [1]. Materiaalin pysyvyys saadaan värjäämällä näyte, minkä jälkeen mittaukset suoritetaan eri pituisina. Tuloksista saadaan selville, kuinka paljon ja nopeasti materiaalin väri haalenee. Optiset spektroskooppiset mittaukset antavat siis paljon tietoa materiaalista, mutta heikkouksiakin löytyy. Heikkoutena optisissa mittauksissa on se, että käytössä olevat menetelmät saattavat vaikuttaa fotokromisesti herkkien materiaalien fotokromiseen tilaan, esimerkiksi muuttamalla tarvittavan aktivaatioenergian tai haalenemisenergian [3].

## **5.2. Elektroni-paramagneettinen resonanssimittaus**

In situ elektroni-paramagneettinen resonanssimittaus tutkii kemiallisten lajien pariutumattomia elektroneja. Perimmäinen ajatus EPR-spektroskopiassa perustuu systeemin, jossa on yksi tai enemmän pariutumattomia elektroneja, jotka absorboivat elektromagneettista säteilyä [1]. EPR-tekniikka on käytössä enemmän orgaanisten materiaalien tutkimisessa, mutta epäorgaanisista materiaaleista voidaan tutkia värikeskuksia ja eräiden ionien valenssitiloja. Tämän analyysimenetelmän vahvuuksia ovat sen herkkyys ja informaation määrä lokaalisista rakenteista ja dynaamisista prosesseista [13]. Heikkoutena tässä menetelmässä kuitenkin on se, että yleensä vain pieni osa rakennevirheistä tai ioneista on mukana reaktiossa, joka rajaa EPR-signaalin muutosta fotokromisissa prosesseissa. EPR-tekniikan avulla on vaikea saada kvantitatiivista tietoa, jos taustakohina on suurta. Tämän takia EPR-mittauksia käytetään useasti antamaan kvalitatiivista tietoa [1].

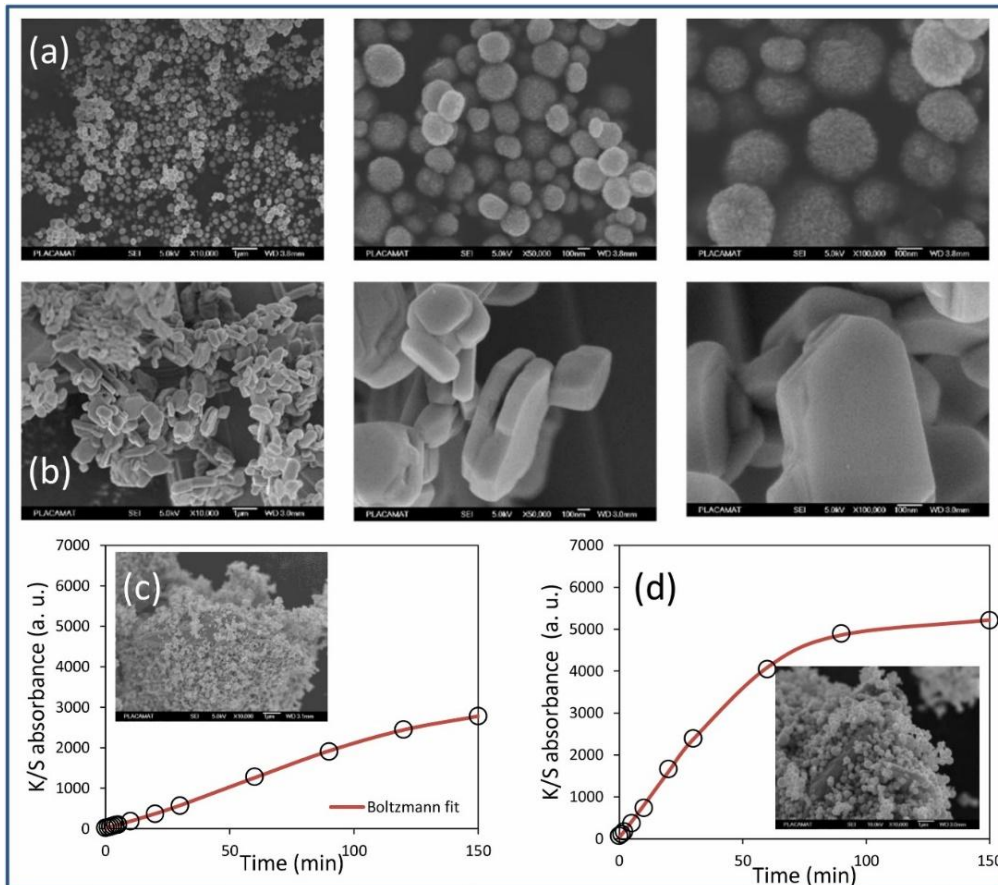
## **5.3. Fotoelektronispektroskopia**

Fotoelektronispektroskopia perustuu röntgensäteellä irtoaviin fotoelektroneihin, josta lyhenne XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) pohjautuu. XPS-tekniikalla voidaan tutkia materiaalin pinnan ominaisuuksia 10 nm:n syvyydeltä. Menetelmän avulla saadaan tietoa materiaalin pinnalla olevista alkuaineista ja niiden kemiallisesta tilasta. XPS-tekniikalla voidaan identifioida ja arvioida rakenteen happivakanssien määrää ja tiettyjen ionien valenssitilaa, jotka ovat oleellisia fotokromisia ominaisuuksia tarkasteltaessa. Monesti XPS-tekniikkaa käytetään fotokromisimien happivakanssien oleellisuuden tutkimiseen pysyvissä oksideissa. Tämän tekniikan havaitsemisherkkyys tai -tarkkuus ei kuitenkaan ole paras, minkä takia XPS-spektrejä on tärkeä tulkita kriittisesti. Etenkin

bulkkikeramiikkaa analysoidessa tulokset saattavat olla epäluotettavia. Toisaalta materiaalille, joissa kiinnostuksen kohde on jokin materiaalin pääalkuaine, tulokset ovat parempia. [1]

#### **5.4. Mikromorfologinen karakterisointi**

Mikromorfologisessa karakterisoinnissa saadaan tietoa rakenteen sidoksista ja pinnoista, pyyhkäisyelektronimikroskoopin (SEM) tai transmissioelektronimikroskoopin (TEM) avulla. Kuten kuvassa 5 havainnollistetaan, tällä menetelmällä saadaan lähikuvia rakenteesta. Elektronimikroskoopeissa käytetään elektroneja, koska niillä on paljon lyhyempi aallonpituus verrattuna fotoneihin. Yleensä valomikroskooppi rajoittuu valon aallonpituuksiin, mutta elektronien avulla materiaalia voidaan tutkia atomitasolla [14]. Mikromorfologista muutosta ei havaita useimmissa fotokromisissa prosesseissa. Muutos voidaan kuitenkin havaita fotonisissa kiteissä ja puolijohteissa, joissa on metallinanopartikkeleita. Näiden puolijohteiden fotokrominen väri määräytyy metallipartikkelien koon ja muodon mukaan. Nämä kaksi tekijää vaikuttavat pinnan plasmoniresonanssitaajuuteen [1]. Fotonisissa kiteissä mikromorfologinen tutkimus on hyödyllistä, koska kiteen rakenteen väri määräytyy Braggin diffraktiolain mukaan. Järjestäytyneen rakenteen karakteristinen pituus vaikuttaa Braggin diffraktiolakiin, mikä taas vaikuttaa väriin. Mikromorfologisella karakterisaatiolla saadaan silloin hyödyllistä tietoa fotonisten kiteisten yhdisteiden ominaisuuksista [1].



Kuva 5. Kuvassa a) on esitetty ZnAlO-oxidin ja b) MoO<sub>3</sub>-oxidin SEM-kuvat. Kuvissa c) ja d) esitetty näiden materiaalien K/S absorbanssimittauksen tulokset ajan funktiona. Kuva kopioitu lähteestä [4] : Reprinted from Optical Materials: X, 12, Y. Badour, V. Jubera, I. Andron, C. Frayret, M. Gaudon, Photochromism in inorganic crystallised compounds, Copyright (2021), with permission from Elsevier.

## 5.5. Termoluminesenssimittaukset

Termoluminesenssi on optinen ilmiö, jossa kiinteä materiaali tuottaa valoa lämmittämällä. Yksin lämmittämällä ei saada aikaan valoa, vaan oleellista menetelmässä on näytteen altistaminen UV-säteilylle, jolloin elektronit voivat virittyä loukkuihin [1], [13]. Elektronien virityksen jälkeen näyte voidaan lämmittää, mikä laukaisee valontuoton. Menetelmän perusta on siis varaustenkuljettajien vangitseminen, jotka syntyvät ulkoisen lähteen, kuten UV-säteilyn, altistuksessa. Materiaalia lämmitettäessä vangitut varauksen kuljettajat ja elektronien ja loukkujen rekombinaatiot vapautuvat luminesenssikeskuksessa. Yleensä rekombinaatioprosessissa varauksenkuljettajat siirtyvät johtavuus- tai valenssivyön yli, mutta lokaaliset siirtymät ovat myös mahdollisia. Termoluminesenssin loisteen maksimi mitataan loukun syvyyden mukaan, minkä avulla voidaan tehdä johtopäätöksiä materiaalin fotokromismista [1]. Ilmiön valontuotto tapahtuu fotoluminesenssin avulla. Termoluminesenssi on erityisen käytetty kokeellisena tekniikkana säteilydosimetriassa, arkeologiassa ja spektroskooppisessa tutkimuksessa [1], [13].

## 6. Sovellukset

Epäorgaaniset fotokromiset materiaalit ovat olleet erityisesti kiinnostuksen kohteena niiden hyvien sovelluskohteiden takia. Yleisimpiä käyttökohteita on teknologisissa sovelluksissa, kuten sensoreissa, energiassa, katalyyseissa ja biokuvantamisessa [1]. Tutkimuksen edetessä lupaavia käyttökohteita optoelektronikassa ovat myös optinen aaltoputki, säteilydosimetri ja suojalasit. Monien fotokromisten materiaalien ominaisuuksia täytyy vielä muokata, jotta niitä pystyttäisiin soveltamaan näissä kohteissa. Paranneltavia ominaisuuksia ovat mm. värin kontrasti, vasteaika, värjäytymissyklien määrä ja pysyvyys. [1], [5], [6]

### 6.1. Dosimetri

Dosimetrejä sovelletaan laajalti mittamaan säteilyn tarkka kumulatiivinen määrä, jolloin voidaan välttää saamasta liian suuri säteilyannos. Suurienergisien röntgensäteilyn tarkka annosmäärä on tärkeä tietää, sillä liiallinen altistuminen voi johtaa moniin riskeihin, kuten ihosyöpään, unihäiriöihin tai lääkeaineen vaurioitumiseen [1]. Oikeissa määrissä röntgensäteilyä voidaan käyttää lääketieteellisessä diagnostiikassa, ydinlaitoksissa, fotodynaamisessa hoidossa, sterilisaatioissa ja röntgenkuvantamisessa. Fotokromiset dosimetrit ovat hyvin sovellettavia, sillä ne pystyvät säilyttämään säteilyn annosmäärän, joka voidaan muuttaa luettavaan muotoon valon tai lämmön avulla. Tämän talletuskyvyn ansiosta saadaan tarkkaa tietoa kumulatiivisesta annosmäärästä. Valodosimetrit ovat lupaavia sovelluksissa, joissa valoa aistitaan jatkuvasti, sillä ne ovat pitkäikäisiä, uudelleenkäytettäviä ja käteviä [1].

Edellä mainittu fotokrominen materiaali hackmaniitti on yksi hyvä esimerkki fotokromisesta materiaalista, jota on sovellettu dosimetreihin. Vuonna 2018 [3] tutkittiin, miten hackmaniitti suoriutuisi UV-annoksen mittarina. Hackmaniitti on pysyvä, elektroniselta rakenteeltaan vakaa ja synteesiltään yksinkertainen, jotka ovat lupaavia ominaisuuksia dosimetrin suunnittelussa. Tutkimusprojektissa ratkaistiin kaksi ongelmaa: tenebresenssiominaisuuden hienosäätäminen ja tarvittavan lämpöenergian aktivointimäärän varmistaminen. Suurimmaksi ongelmaksi koitui hackmaniitin haaleneminen valolla, sillä hackmaniitin haaleneminen alussa on nopeinta. Haasteena oli siis hackmaniitin liian nopea haaleneminen, eli käytännössä altistusmäärä täytyisi lukea nopeasti. Tulos voidaan tallettaa, mutta se vaatii materiaalin siirtämisen pimeään tilaan. Tutkimuksen tulokseksi saatiin, että hackmaniitti pystyy toimimaan UV-annoksen mittarina, mutta tutkimusta aiheesta täytyisi jatkaa [3].

Myöhemmin vuonna 2021 [2] tutkimusta samasta aihepiiristä jatkettiin ja todettiin hackmaniitin voivan toimia myös röntgenannoksen mittarina. Tutkimuksissa saatiin selville, että röntgensäteillä aiheutettua fotokromismia hackmaniitissa voidaan soveltaa dosimetreissä. Koska ominaisuus aktivoituu myös UV-säteilystä, täytyy materiaali suojata UV-säteilyltä, jotta saataisiin tarkka röntgensäteilyn annos. Tämä sovelluskohde on käyttökelpoisiin suurissa säteilymäärissä kuten sterilisaatiossa tai teollisessa kuvantamisessa [2].

## 6.2. Tiedontallennus

Tiedontallennus perustuu kiinteän tilan ja magneettiseen tiedontalletusteknologiaan. Fotokromisten materiaalien reversiibeliä värinmuutosta voidaan hyödyntää tiedon tallentamisessa, mikä olisi halvempaa ja kapasiteetiltaan ja luotettavuudeltaan parempaa [5]. Toiminta voisi pohjautua binääriseen numerojärjestelmään värinmuutoksen perusteella. Käytännön kannalta täytyy kuitenkin miettiä, millaiset materiaalit sopisivat tiedontalletukseen. Materiaalit, jotka ovat täysin epäorgaanisia ja kemiallisesti sekä lämmön suhteen stabiileja ja jotka näyttävät tiedon ilman materiaalin tuhoutumista ovat käytännöllisiä tässä sovelluskohteessa [1]. Monia tutkimuksia aiheesta on suoritettu. Vuonna 2021 Yang [5] ryhmänsä kanssa tutki, kuinka hyvin barium-magnesiumsilikaatti (BMS) seostettuna eri metalleilla toimisi optisena tallennustilana. Tutkimuksessaan he hyödynsivät BMS:n hyviä fotokromisia ja luminesenssimodulaation ominaisuuksia. He seostivat BMS:ää kolmella eri metallilla:  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$ . Tutkimuksen tuloksena he saivat selville, että parhaimpana dopanttina toimi  $Mn^{2+}$ . Keraamisessa BMS: $Mn^{2+}$ :ssa fotokrominen ja luminesenssimodulaatin kestävyys ja stabiilisuus olivat erinomaiset ja ohittivat muut materiaalit ominaisuuksiltaan. Toiminnaltaan BMS: $Mn^{2+}$  on lupaava materiaali erilaisissa optisissa laitteissa.

## 6.3. Uudelleenkirjoitettavat tietonäytöt

Monissa sovelluskohteissa vasteaikaa ja värin kontrastia pidetään kahtena tärkeimpänä ominaisuutena, kun pohditaan materiaalin käyttökohteita. Yksi lupaava kohde on uudelleenkirjoitettavat tietonäytöt [15]. Erityisesti tähän käyttökohteeseen materiaalin tehokkaan palautumisen, vasteajan ja värin kontrastin täytyy olla erinomaiset. Näiden lisäksi materiaalin fysikaalisen ja kemiallisen stabiilisuuden täytyy olla vahva [1]. Vaikka materiaalin halutaan palautuvan mahdollisimman täydellisesti, teknisten sovellusten kannalta suuren alueen haaleneminen nopeasti on oleellisempaa. Tällä hetkellä optisiin laitteisiin sopivimmat ja tutkituimman epäorgaaniset fotokromiset materiaalit ovat siirtymämetallien oksidit ( $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ), pysyvät

oksidit (BMS,  $\text{SrY}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) ja ferrosähköiset yhdisteet ( $(\text{K}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{NbO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ). Laajasta tutkimuksesta huolimatta siirtymämetallien hidasta vasteaikaa, huonoa palautumista ja heikkoa kemiallisesta kestävyyttä ei ole pystytty ratkaisemaan. Vahvat oksidit ja ferrosähköiset yhdisteet ovat ominaisuuksiltaan parempia, mutta niiden heikkoutena on värikontrastin jääminen usein pieneksi. Vuonna 2021 tehdyssä tutkimuksessa Yang [15] raportoi  $\text{Eu}^{3+}$ -seostetun kaliumniobiumoksidin ( $(\text{K}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{NbO}_3$ , (KNN)) vasteajan olevan yksi sekunti. Tämän lisäksi  $\text{Eu}^{3+}$ -seostetun KNN:n reflektanssiero oli 39,2 %. Myöhemmin kuitenkin Tang et al. [6] saivat  $\text{Pr}^{3+}$ -seostetun BMS:n reflektanssieron paranneltua 77,1 %:iin.

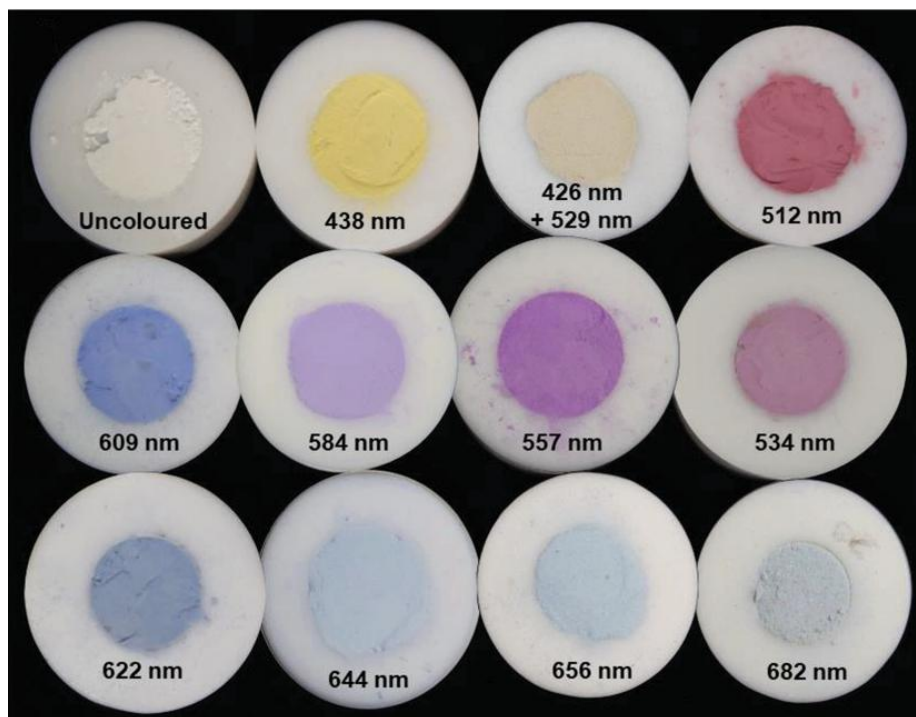
#### 6.4. Monitasoinen huijauksen esto

Nykypäivänä tarvitaan yhä parempia keinoja suojautua huijauksia vastaan, minkä takia viime vuosina on kehitelty monitasoisia huijauksen estoa fotokromismin avulla [1]. Tutkimuksessaan Zhou et al. [16] parantelivat  $\text{Sb}^{3+}$ - ja  $\text{Mn}^{2+}$ -seostettuja  $\text{CsCdCl}_3$  materiaaleja, koska materiaalin fotokromismi ja kestoluminesenssi ovat hyvin muokattavissa. Tutkimusta kyseisestä materiaalista on tehty aikaisemminkin, mutta ominaisuuksissa oli puutteita.  $\text{Sb}^{3+}$ -seostettu  $\text{CsCdCl}_3$  materiaali tuotti hyviä tuloksia. Materiaalin väri voidaan poistaa nopeasti valkoisella valolla, mikä on ideaalinen ominaisuus huijauksen estossa. Tässä sovelluskohteessa molemmat fotokromismi ja kestoluminesenssi ovat tärkeässä asemassa, koska ympäristön kirkkaudesta riippuen väri muuttuu. Syntetisoidussa materiaalissa hyvää oli myös sen ominaisuus muuttaa emission väriä riippuen säteilytysajasta. Materiaalien suunnittelussa on kuitenkin ollut haasteita. On vaikea saada seostettua materiaaleja oikein ilman, että synteesissä käytetty lämpötila on korkea ja synteesiolosuhteet vaikeat. Ilman täsmällisiä dopantteja materiaaleja on vaikea muokata ja moduloida [16].

### 7. Johtopäätökset ja yhteenveto

Vaikka fotokromismilla on pitkä historia, vasta viime vuosien varrella kiinnostus ja tieto aiheesta on kasvanut. Eri materiaalien mekanismien tutustumisen myötä on voitu kehittää yhä parempia ja optimoidumpia materiaaleja. Olennaista näistä materiaaleista on selvittää niiden rakenne, jonka avulla voidaan määrittää materiaalin toimivuus ja mahdolliset ongelmat. Näin on voitu laajentaa analyysikeinoja ja sovelluskohteita. Yksi yleisimmistä sovelluskohteista fotokromisille materiaaleille on erilaiset lasit, kuten silmälasit. Uuden tutkimuksen avulla on voitu laajentaa tutkimusta muun muassa dosimetreistä, tiedon talletuksesta ja huijauksen estoista. Lisäkehittelyä näihin tutkimuskohteisiin kuitenkin tarvitaan vielä.

Lisäkehittelyn ohella halutaan keksiä uusia ja parempia sovelluskohteita, minkä takia kehitellään röntgensäteilyn virittämään epäorgaanista fotokromista materiaalia [1]. Tällaista materiaalia voidaan hyödyntää esimerkiksi kuvantamisessa. Muita mahdollisia tutkimuskohteita ovat läpinäkyvät epäorgaaniset fotokromiset materiaalit. Jauheisen materiaalin alkutila on ei-läpinäkyvä, mutta altistuessaan säteilylle muuttuu materiaali läpinäkyväksi lasiksi tai kiteeksi. Ongelmana läpinäkyvissä epäorgaanisissa fotokromisissa materiaaleissa on niiden synteesi. Tällaiset materiaalit vaativat korkean sintrauslämpötilan, mikä usein johtaa moniin ei-haluttuihin faaseihin [1]. Monien epäorgaanisten materiaalien fotokromismi on valkoisesta pinkkiin tai valkoisesta harmaaseen. Halutaan saavuttaa sama värimonipuolisuus epäorgaanisissa materiaaleissa, mikä orgaanisissa materiaaleissa on. Monia materiaaleja ei pystytä muokkaamaan siten, että vain fotokromismin väri muuttuisi ja muut ominaisuudet pysyisivät erinomaisina. Yksi materiaali, sodaliitti on noussut esille. Materiaalin väri muuttuu helposti vain muuttamalla dopantteja ja stoikiometria (kuva 6.) [1], [17].



Kuva 6. Kuvassa eri värisiä sodaliitteja. Kuva kopioitu ja mukailtu lähteestä [17]: Adv Funct Materials, Volume: 33, Issue: 42, First published: 21 June 2023, DOI: (10.1002/adfm.202303398).

Nykyisillä tutkimuksilla tullaan saamaan läpimurtoja ja uusia ideoita, miten epäorgaanisia fotokromisia materiaaleja voisi käyttää. Monissa materiaaleissa on samoja ongelmia, mutta yhtä oikeaa ratkaisua ei ole vielä löytynyt. Tutkimusta on siis hyvä jatkaa pitäen mielessä nämä ongelmat ja heikkoudet. Mahdollisia ratkaisuja ongelmiin eri synteesisämenetelmien kokeileminen ja materiaalin seostaminen eri dopanteilla. Materiaalin ominaisuuksiin kuitenkin vaikuttaa hyvin pienetkin asiat.

Älykkäitä materiaaleja, kuten fotokromisia materiaaleja voidaan käyttää monella alalla, minkä takia niiden tarve on kasvanut. Näiden materiaalien edistysaskeleet edistävät luovat mahdollisuuksia menestyksikkäille läpimurroille muuallakin.

## Viitteet

- [1] J. Du, Z. Yang, H. Lin, and D. Poelman, "Inorganic photochromic materials: Recent advances, mechanism, and emerging applications," *Responsive Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 1–22, May 2024, doi: 10.1002/rpm.20240004.
- [2] S. Vuori *et al.*, "Detection of X-ray doses with color-changing hackmanites: Mechanism and application," *Adv Opt Mater*, vol. 9, no. 20, pp. 1–13, Oct. 2021, doi: 10.1002/adom.202100762.
- [3] I. Norrbo *et al.*, "Solar UV index and UV dose determination with photochromic hackmanites: From the assessment of the fundamental properties to the device," *Mater Horiz*, vol. 5, no. 3, pp. 569–576, May 2018, doi: 10.1039/c8mh00308d.
- [4] Y. Badour, V. Jubera, I. Andron, C. Frayret, and M. Gaudon, "Photochromism in inorganic crystallised compounds," *Optical Materials: X*, vol. 12, pp. 1–25, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.omx.2021.100110.
- [5] Z. Yang *et al.*, "Designing photochromic materials with large luminescence modulation and strong photochromic efficiency for dual-mode rewritable optical storage," *Adv Opt Mater*, vol. 9, no. 20, pp. 1–10, Oct. 2021, doi: 10.1002/adom.202100669.
- [6] W. Tang *et al.*, "Rapid high contrast reversible coloration of  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Pr}^{3+}$  photochromic materials for rewritable light-printing," *J Mater Chem C Mater*, vol. 10, no. 48, pp. 18375–18384, Dec. 2022, doi: 10.1039/d2tc04137e.
- [7] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, "Chapter 1- General Introduction," in *Photochromism: Molecules and systems*, 1st ed., 2003, ch. 1, pp. 1–14.
- [8] C. Agamah *et al.*, "Hackmanite-the natural glow-in-the-dark material," *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 20, pp. 8895–8905, Oct. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02554.
- [9] I. Norrbo, "Synthetic hackmanites and their optical properties from theory to applications," Doctoral thesis, University of Turku, 2019.
- [10] S. Vuori, "Reversible photochromism of synthetic hackmanites in radiation detection and quantification," Doctoral Dissertation, University of Turku, 2023.
- [11] H. Tian and J. Zhang, "Introduction: Organic Photochromic Molecules," in *Photochromic materials: Preparation properties and applications*, 2016, ch. 1, pp. 5–8.
- [12] D. Li *et al.*, "A 20-year review of inorganic photochromic materials: Design consideration, synthesis methods, classifications, optical properties, mechanism models, and emerging applications," *Laser Photon Rev*, vol. 18, pp. 1–36, Nov. 2024, doi: 10.1002/lpor.202400742.
- [13] Y. Pan and M. J. Nilges, "Electron paramagnetic resonance spectroscopy: Basic principles, experimental techniques and applications to Earth and planetary sciences," in *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Materials Sciences*, De Gruyter, 2014, pp. 175–690. doi: 10.2138/rmg.2014.78.16.
- [14] A. Mayeen, L. K. Shaji, A. K. Nair, and N. Kalarikkal, "Morphological characterization of nanomaterials," in *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, Elsevier, 2018, pp. 335–364. doi: 10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2.

- [15] Z. Yang, J. Du, L. I. D. J. Martin, D. Van der Heggen, and D. Poelman, “Highly responsive photochromic ceramics for high-contrast rewritable information displays,” *Laser Photon Rev*, vol. 15, no. 4, pp. 1–8, Apr. 2021, doi: 10.1002/lpor.202000525.
- [16] X. Zhou, S. Zhang, K. Han, J. Jin, Y. Sun, and Z. Xia, “Heterovalent doping in CsCdCl<sub>3</sub> enabled tunable multimode luminescence and photochromism toward multilevel anti-counterfeiting,” *Adv Opt Mater*, vol. 12, no. 11, pp. 1–7, Apr. 2024, doi: 10.1002/adom.202302429.
- [17] H. C. Byron *et al.*, “Highly tuneable photochromic sodalites for dosimetry, security marking and imaging,” *Adv Funct Mater*, vol. 33, no. 42, pp. 1–15, Oct. 2023, doi: 10.1002/adfm.202303398.