

Переключаемые зеркала-стекла на гидридах металлов (обзор)

© В.А. Майоров

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
173003 Великий Новгород, Россия

e-mail: Vitaly.Mayorov@novsu.ru

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

В окончательной редакции 22.01.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

В конце XX века было открыто явление изменения оптических свойств от зеркального металлического до прозрачного при гидрировании тонких пленок некоторых хромогенных материалов. Такие устройства получили название „переключаемое зеркало-стекло“. Удивительные свойства новых материалов и возможность создания на их основе умных окон обусловили взрывной рост числа их исследований. Однако недостаточное светопропускание в прозрачном состоянии и ускоренная деградация зеркал при циклических переключениях быстро погасили к ним интерес и резко сократили интенсивность их разработки. Настойчивые двадцатилетние исследования по улучшению оптических свойств и долговечности газо- и электрохромных переключаемых зеркал-стекол позволили довести эти устройства до уровня, близкого к практическому применению. Приведены анализ и обобщение результатов выполненных разработок газо- и электрохромных переключаемых зеркал-стекол и выполнена оценка перспективы коммерческой реализации умных окон на их основе.

Ключевые слова: переключаемые зеркала-стекла, гидриды металлов.

DOI: 10.21883/OS.2020.01.48853.25-19

Введение

Темпы развития индустрии светопрозрачных конструкций в настоящее время можно сравнить с темпами развития таких современных отраслей деятельности человека, как компьютерная техника, информационные технологии и средства коммуникаций. Причина — желание обеспечить комфортные условия в помещениях и сократить потери энергии через окна, которые составляют ~ 40% от общих затрат энергии на содержание зданий. На содержание зданий (отопление, кондиционирование, вентиляция и освещение) затрачивается 30–40% всей энергии, потребляемой человечеством.

Особый интерес вызывают динамические окна, свойства которых могут изменяться в соответствии с изменением погодных условий. Другие названия этих окон — интеллектуальные, переключаемые или умные (smart windows). Подробно история развития исследований, освоения производства и характеристики различных видов коммерческих умных окон изложены в обзорных работах [1,2]. В настоящее время на коммерческой основе выпускаются следующие виды умных окон: электрохромные, термохромные, термотропные и ламинированные стекла с двумя видами полимерных пленок. Это пленки с диспергированными в полимере микрокаплями жидких кристаллов (пленки PDLC — polymer dispersed liquid crystals) и пленки с диспергированными в полимере микрокаплями жидкости с взвешенными частицами (пленки SPD — suspended particles devices).

Из всех видов умных окон лучшими свойствами обладают электрохромные, особенно окна с отдельным регулированием пропускания видимого света и ближнего инфракрасного (БИК) излучения [3,4]. Однако они имеют лучшие, но не идеальные свойства. Регулируемое ослабление проходящих через них БИК излучения и видимого света осуществляется в основном за счет их поглощения, но не отражения. Поглощаемые БИК излучение и видимый свет преобразуются в теплоту, что вызывает повышение температуры стекла (в некоторых случаях до весьма высоких значений ~ 60°C). Часть этой теплоты передается внутрь помещения тепловым излучением и конвекцией. Поэтому для этой цели более эффективны устройства, регулирующие пропускание излучения за счет его отражения — переключаемые зеркала-стекла.

История вопроса

В конце XX века голландские ученые открыли новые хромогенные материалы, тонкие пленки которых могут изменять состояние между зеркальным металлическим и прозрачным полупроводниковым. Такие устройства получили название „переключаемое зеркало-стекло“ (switchable mirror). Удивительные свойства новых материалов и возможность создания на их основе умных окон и других разнообразных устройств обусловили взрывной рост числа исследования их свойств и количества публикаций с описанием результатов. В хо-

де последующего развития событий наблюдаются два отчетливо выраженных периода. В первое десятилетие с 1996 по ~2006 г. в ходе интенсивных исследований этого явления в нескольких странах были выявлены недостаточное светопропускание зеркал-стекол в прозрачном состоянии и их быстрая деградация в ходе циклических переключений. Практическое воплощение таких устройств в умных окнах представлялось туманным. Интерес к этим устройствам быстро ослаб, и исследования были свернуты во всех странах, кроме Японии.

Второй десятилетний период продолжается с 2007 г. В это время только одна группа японских исследователей настойчиво продолжает разработку переключаемых зеркал-стекол с целью доводки их до практической реализации в виде коммерческих умных окон.

Результаты выполненных исследований переключаемых зеркал-стекол и перспективы коммерческой реализации умных окон на их основе излагаются в настоящей работе.

Итоги первого десятилетия разработок

В 1996 г. группа голландских исследователей открыла явление изменения оптических свойств тонких пленок редкоземельных металлов иттрия и лантана при фазовом переходе металл–изолятор [5]. Дигидриды этих металлов (YH_2 , LaH_2) обладают металлическими зеркальными свойствами, тогда как тригидриды (YH_3 , LaH_3) являются полупроводниками и прозрачны в видимой части оптического спектра (рис. 1). Переход из зеркального состояния в прозрачное является обратимым и реализуется при комнатной температуре за счет изменения давления водорода в окружающей газообразной среде. Для иттрия такой переход происходит при составе вблизи $YH_{2.86}$ (рис. 2). В прозрачном состоянии эти материалы имеют характерный цвет: YH_3 — желтоватый, LaH_3 — красный. Было обнаружено, что такими свойствами обладают практически все трехвалентные редкоземельные металлы.

Необходимым условием таких превращений является наличие тонкой пленки покрытия из палладия. Палладий выполняет две функции: защищает слой химически активного материала от кислорода и катализирует диссоциативную адсорбцию и ассоциативную десорбцию молекул водорода:



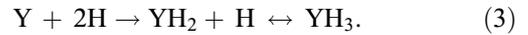
Образующиеся атомы водорода затем диффузией транспортируются внутрь твердого материала. При этом палладий образует гидрид $PdH_{0.6}$



который способствует сквозному транспорту водорода. Важно отметить, что как сам палладий, так и его гидрид являются непрозрачными для света материалами

и при толщинах слоя больше 4–5 nm заметно снижают светопропускание через слой.

С учетом предшествующей диссоциации молекул водорода обратимые реакции гидрирования-дегидрирования иттрия описываются уравнением



Пленки редкоземельных металлов и палладия нанометровой толщины наносят методом вакуумного плазмотронного напыления.

Такие устройства получили название „переключаемое зеркало-стекло“ (switchable mirror). Им быстро определили различные перспективные области применения, в том числе переключаемые зеркала-стекла для умных окон, активный слой в волоконно-оптических сенсорах водорода, адсорбционный детектор водорода.

На внешней поверхности стекла падающее солнечное излучение частично отражается и частично проходит внутрь стекла. При прохождении через стекло излучение испытывает многократные внутренние отражения и частично поглощается, остаток излучения выходит через внутреннюю поверхность. При этом выполняется соотношение

$$\tau + \rho + \alpha = 1,$$

где τ , ρ , α — спектральные коэффициенты пропускания, отражения и поглощения стекла соответственно. Соотношение между величинами τ , ρ , α существенно изменяется в зависимости от длины волны λ падающего излучения.

Энергия солнечного излучения заключена в диапазоне длин волн от 0.3 до 3.5 μm . Весь диапазон солнечного излучения делят на три части:

- ультрафиолетовое излучение с длиной волны в диапазоне $0.3 < \lambda < 0.38 \mu m$, в котором заключено 5% энергии солнечного излучения;
- видимый свет $0.38 < \lambda < 0.78 \mu m$ содержит 40% солнечной энергии;
- БИК излучение $0.78 < \lambda < 3.5 \mu m$ включает 55% солнечной энергии.

Для характеристики стекол часто используют оптические показатели, усредненные по отдельным диапазонам солнечного излучения — ультрафиолет, видимый свет, ближнее и дальнее инфракрасное излучение. При этом применяют соответствующие нижние индексы. Например, τ_{vis} — коэффициент пропускания видимого света, светопропускание, τ_{NIR} — коэффициент пропускания БИК излучения.

Открытие нового явления обусловило всплеск интереса к нему и лавинообразный рост число исследований. В течение нескольких лет были обнаружены и исследованы еще два поколения материалов, обладающих свойством переключаемых зеркал.

Второе поколение составляют сплавы редкоземельных металлов с магнием (Mg-RE). С учетом предшествующей диссоциации молекул водорода реакции

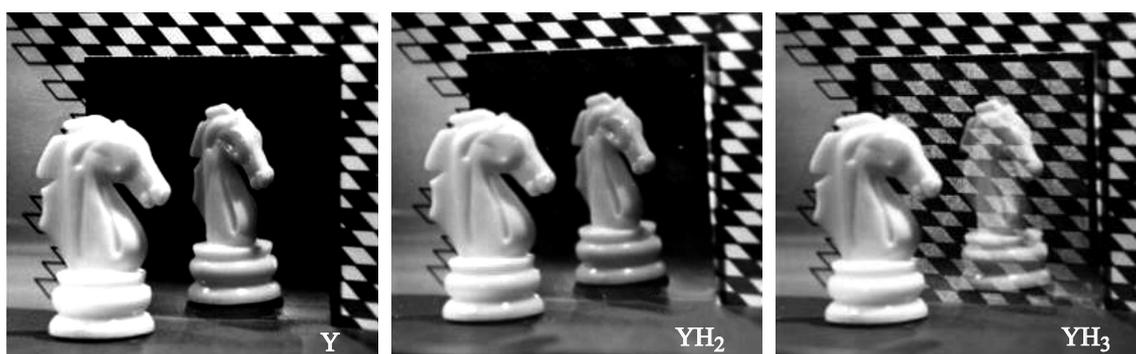
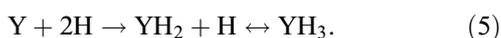
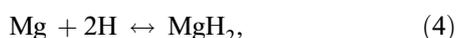


Рис. 1. Изображения на зеркале-стекле с пленкой иттрия в различном фазовом состоянии: Y — металл; YH₂ — дигидрид YH₂; YH₃ — тригидрид [5]. Перед зеркалом-стеклом расположена шахматная фигура (конь), за зеркалом-стеклом — шахматная доска.

гидрирования-дегидрирования таких сплавов описываются уравнениями (на примере сплава Mg-Y)



На рис. 3 приведены оптические свойства сплава магния с гадолинием — первого из выявленных таких материалов. Видимый свет заключен в диапазоне длин волн от 380 до 780 nm. Тригидрид чистого гадолиния не пропускает левую (голубую) часть видимого спектра, и поэтому имеет красно-желтый цвет. При увеличении содержания магния в сплаве спектральная характеристика перемещается влево-вверх, и пленка гидрида сплава пропускает видимый свет во всем его диапазоне — пленка становится оптически нейтральной и не изменяет цвет пропускаемого света. При этом значительно увеличивается величина коэффициента пропускания. Важно также и то, что магний широко распространен и доступен.

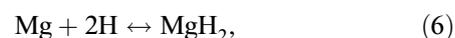
В последующих поколениях переключаемых зеркал-стекел в качестве материала активного слоя-пленки используются сплавы магния с переходными (3-е поколение) или щелочноземельными металлами (4-е), а также соединения магния с оксидами переходных металлов титана TiO₂ и ниобия Nb₂O₅ (5-е). Активный слой во всех вариантах изготавливается вакуумным магнетронным напылением одновременно двух (или более) компонентов при равномерном распределении их атомов по структуре материала. Такие материалы в дальнейшем будем называть сплавами, поскольку сплавы — однородные вещества, независимо от вида входящих в них компонентов (металлы, неметаллы, окислы и т.п.), а также независимо от типа образованной системы (твердые растворы, химические соединения, смеси фаз) и от способа их получения.

Третье поколение переключаемых зеркал-стекел составили сплавы магния с доступными переходными металлами Ni, Co, Mn, Fe, Ti [8,9]. Оптические характеристики всех сплавов зависят от соотношения между содержанием компонентов, и имеется диапазон состава,

в котором светопропускание имеет наибольшую величину. При этом материалы третьего поколения обладают более высокими светопропускательными свойствами по сравнению с материалами обоих предыдущих поколений.

Лучшими оптическими свойствами среди материалов третьего поколения обладают сплавы MgNi_x при 0.1 < x < 0.33 (Mg₁₀Ni–Mg₃Ni) [10].

С учетом предшествующей диссоциации молекул водорода реакции гидрирования-дегидрирования сплавов Mg–Ni описываются уравнениями



При гидрировании сплава MgNi_x образуется смесь гидридов MgH₂ и Mg₂NiH₄.

На рис. 4 приведены примеры оптических характеристик сплава MgNi_x. Светопропускание гидрированной прозрачной пленки MgNi_x зависит от относительного содержания никеля (рис. 4, a). Лучшие результаты достигаются при 0.1 < x < 0.30 (Mg₁₀Ni–Mg_{3.3}Ni). Нужно отметить, что здесь приведены значения коэффициента пропускания излучения на длине волны λ = 670 nm, при которой этот коэффициент имеет максимальное значение.

Спектральные коэффициенты пропускания и отражения пленки состава Mg₅Ni показаны на рис. 4, b–c. Здесь для сравнения приведены также и коэффициенты пропускания покрытого пленкой Pd стекла, пленки Pd/Mg₂Ni и в четыре раза увеличенные значения пропускательной способности пленки Pd/Mg. Толщина всех Mg–Ni-пленок 40 nm, толщина пленки Pd — 5 nm.

Коэффициент пропускания пленки гидрида MgH₂ в диапазоне видимого света 380–780 nm очень мал (~ 5%), но остается постоянным, поэтому она имеет темносерый цвет. Коэффициент пропускания пленки гидрида Mg₂NiH₄ быстро возрастает по мере увеличения длины волны в диапазоне видимого света. Пленка слабо пропускает левый (голубой) край видимого спектра и имеет красно-коричневый цвет в проходящем свете.

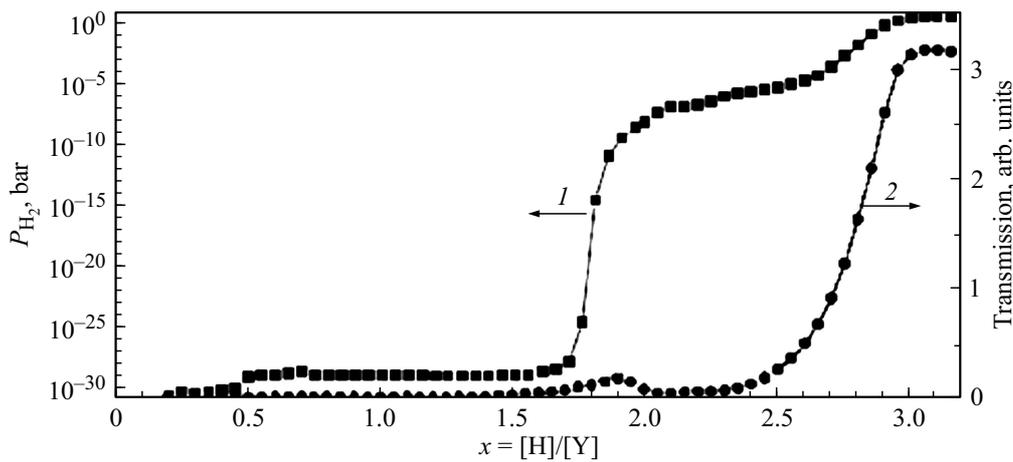


Рис. 2. Изотерма давление водорода–состав YH_x (1) и зависимость пропускания излучения с длиной волны $\lambda = 635$ nm от концентрации водорода в соединении YH_x -пленки иттрия толщиной 300 nm, покрытой слоем палладия толщиной 15 nm (2) [6].

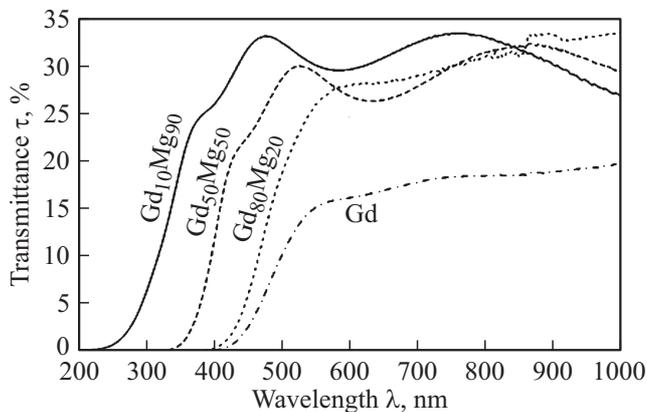


Рис. 3. Спектральные коэффициенты пропускания материалов первого (Gd) и второго (Mg–Gd) поколений переключаемых зеркал-стекол [7]. Активный слой толщиной 200 nm покрыт пленкой палладия толщиной 10 nm и находится в среде водорода при давлении 5 bar.

Пленки гидридов MgH_2 ($MgNi_x$ при $x = 0$) и Mg_2NiH_4 ($MgNi_x$ при $x = 0.50$) имеют невысокие значения коэффициента пропускания: $\tau_{670} = 0.05$ и $\tau_{670} = 0.20$ соответственно (рис. 4, а). Но смеси этих двух гидридов в диапазоне $0.1 < x < 0.30$ обладают значительно более высоким светопропусканием. Соотношение между содержанием гидридов MgH_2 и Mg_2NiH_4 в смеси определяет величину светопропускания и оттенок окраски. Оптимальными свойствами обладает пленка Mg_5Ni ($x = 0.20$), имеющая бледно желтый цвет.

Пленка Pd/Mg_2Ni проявляет резкое изменение оптических свойств при переходе от прозрачного к металлическому состоянию. Коэффициент пропускания видимого света при этом изменяется от 50 до ~ 1 –2%. Это изменение в основном обусловлено изменением отражательной, а не поглощательной способности.

Первые исследования переключаемых зеркал были выполнены с использованием для гидрирования газообразного водорода. В таких опытах при атмосферном давлении периодически меняется состав газообразной среды от чистого воздуха до смеси аргона и 5% водорода по объему. Но практически одновременно с газофазным способом было обнаружено, что гидрирование переключаемых зеркал можно осуществить также с помощью транспорта ионов водорода (протонов) в электрохимической ячейке из жидкостного [11] или твердофазного электролита [12].

Газофазный метод гидрирования отличается простотой исполнения (рис. 5). Поэтому практически все исследования механизма оптического переключения зеркал-стекол были выполнены с использованием газофазного гидрирования.

Но использование метода газофазного гидрирования переключаемых зеркал в приложении к умным окнам чрезвычайно осложняется практической реализацией газоснабжения таких устройств. На начальной стадии исследований до вопросов практической реализации умных окон на основе переключаемых зеркал-стекол было весьма далеко — нужно было сначала выяснить механизм этого явления.

В течение первого десятилетнего периода с 1996 по 2006 г. были выполнены исследования коллективами ученых в разных странах и получены многочисленные разнообразные результаты по механизму процессов гидрирования-дегидрирования различных материалов.

Здесь отметим основные. Была установлена кинетика процессов гидрирования и дегидрирования в различных материалах. Она зависит от вида и состава сплавов. В магний-никелевых сплавах Mg_3Ni – Mg_4Ni образование гидридов при гидрировании начинается на поверхности субстрата-стекла и распространяется послойно в направлении слоя палладия. При дегидрировании зарождение новой фазы — металла — начинается за поверхностью слоя палладия и далее распространяется

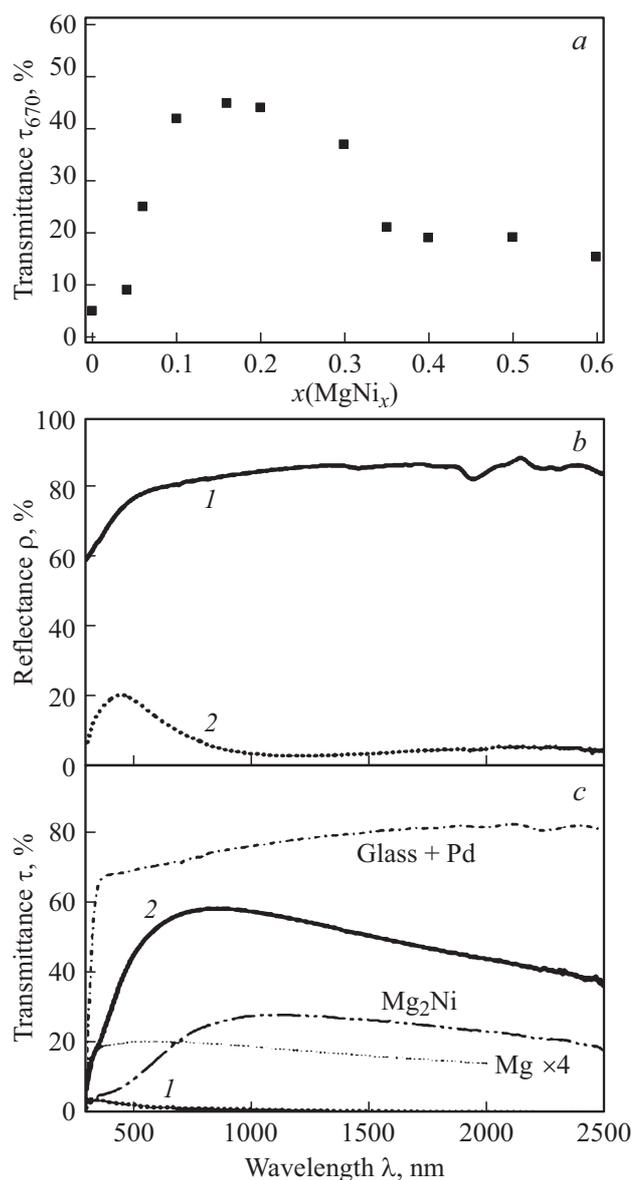


Рис. 4. Оптические характеристики пленки сплавов MgNi_x [10]. Толщина всех Mg–Ni-пленок 40 nm, толщина Pd-пленки 5 nm. *a* — влияние относительной доли x никеля в пленке MgNi_x на коэффициент пропускания τ_{670} излучения с длиной волны 670 nm в прозрачном состоянии; *b*–*c* — спектральные коэффициенты отражения (*b*) и пропускания (*c*) пленки Pd/Mg₅Ni в металлическом зеркальном (*1*) и прозрачном гидридном (*2*) состояниях. Для сравнения на рис. *c* приведены спектральные коэффициенты пропускания покрытого пленкой Pd стекла (Glass + Pd), пленки Pd/Mg₂Ni (Mg₂Ni) и в четыре раза увеличенные значения коэффициентов пропускания пленки Pd/Mg (Mg × 4).

последовательно в направлении стекла-субстрата [13]. В сплавах магния с редкоземельными металлами образование центров кристаллизации и последующий рост гидридов происходят по всему объему слоя.

Было обнаружено, что при циклических переключениях наблюдается быстрая деградация устройства, за-

ключающаяся в увеличении продолжительности смены состояний после переключения и в снижении диапазона изменения светопропускания между состояниями. Основными причинами являются окисление магния [14] и взаимная диффузия палладия и металлов подложки [15]. Довольно быстро для ее устранения было предложено использовать промежуточный защитный слой из оксидов AlO_x [16] или NbO_x [15] между палладием и активным материалом.

В табл. 1 отражена динамика развития исследований газохромных переключаемых зеркал-стекол. Из данных табл. 1 следует, что основные результаты в первое десятилетие получены сотрудниками трех организаций.

Подробно итоги исследований за первый десятилетний период были подведены в обзорной работе [6]. Отмечено, что практическое использование переключаемых зеркал в умных окнах откладывается на неопределенный период вследствие ряда причин:

- слишком мала (< 32%) светопропускаемость переключаемых зеркал-стекол в прозрачном состоянии;
- быстрая деградация свойств при циклических переключениях вследствие окончательно не установленных причин;
- отсутствуют промежуточные состояния между зеркальным и прозрачным.

При таких неутешительных результатах исследования переключаемых зеркал-стекол были быстро свернуты практически везде.

Второе десятилетие

В период после 2006 г. только одна группа японских исследователей из National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) настойчиво продолжает разработку переключаемых зеркал-стекол. Цель этих исследований:

- увеличить светопропускание переключаемых зеркал в прозрачном состоянии;

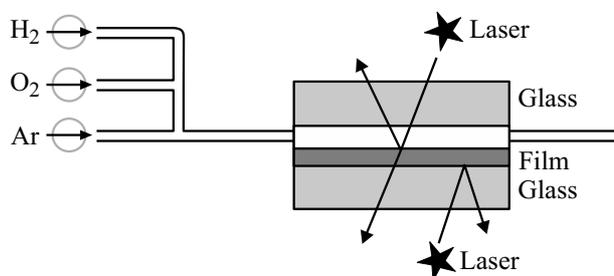


Рис. 5. Экспериментальная установка для исследования кинетики реакции газофазного гидрирования-дегидрирования магний-никелевой пленки [13]. Газовые потоки контролируются вентилями, что позволяет получать газовую смесь заданного состава. Пропускание и отражение от обеих поверхностей пленки лазерного излучения с длиной волны 660 nm измеряется под углом 10° к нормали поверхности.

Таблица 1. Улучшение свойств переключаемых газохромных зеркал-стекол на гидридах металлов по мере применения новых материалов (результаты приведены в хронологическом порядке)

Год	Активный слой	Буферный слой	Катализатор	Покрытие	τ_{vis} , %	Число циклов	Цвет	Организация	Литература
1996	Y ; La	—	Pd	—	—	—	Желтый	I	[5]
1997	Mg–Gd; Mg–Y	—	Pd	—	~ 28	—	Нейтральный	II	[7]
2000	Y, La	AlO_x	Pd	—	—	—	Желтый	I	[16]
2001	Mg–Ni	—	Pd	—	25	—	Желтый	III	[8]
2002	Mg–Fe, Mg–Mn, Mg–Co	—	Pd	—	15–20	—	—	III	[9]
2003	Mg–Ti	—	Pd	—	~ 20	—	Нейтральный	III	[17]
2006	Mg–Ni–Mn	NbO_x	Pd	—	32	50	Желтый	III	[15]
2006	Mg ₄ Ni	Ti	Pd	—	32	450	Желтый	IV	[18]
2008	Mg ₄ Ni	Ti, Nb, V	Pd	—	20–30	400–450	Желтый	IV	[19]
2008	Mg ₄ Ni	—	Pd	PTFE	30	1000	Желтый	IV	[20]
2009	Mg ₄ Ni	Ti	Pd	PTFE	30	1600	Желтый	IV	[21]
2009	Mg–Ca	—	Pd	—	45	—	Нейтральный	IV	[22]
2012	Mg–Ba, Mg–Sr	—	Pd	—	37–45	—	Нейтральный	IV	[23]
2013	Mg–Y	—	Pd	—	~ 30	> 10000	Нейтральный	IV	[24]
2014	Mg ₄ Y ₆	Ta	Pd	—	44	> 10000	Нейтральный	IV	[25]
2014	Mg–Zr–Ni	—	Pd	—	30–37	—	Желтый	IV	[26]
2015	Mg ₄ Y ₆	Ta	Pd	TiO₂	68	—	нейтральный	IV	[27]
2015	Mg ₄ Ni	—	Pd₉Ni₁	—	40	175	Желтый	V	[28]
2017	Mg ₁ Y ₃	—	Pd	PTFE	48	1600	Нейтральный	V	[29]
2018	Mg ₄ Y ₆	Ta	Pd_(1-x)Ru_x , 0.2 ≤ x ≤ 0.4	—	48	15 000	Нейтральный	IV	[30]
2018	(1-x)Mg-xTiO₂ , 0.05 ≤ x ≤ 0.15	—	Pd	—	38	> 100	Нейтральный	China	[31]
2019	(1-x)Mg-xNb₂O₅ , 0.01 < x < 0.04	—	Pd	FC	46	> 100	Нейтральный	China	[32]

Примечание. 1. Впервые примененные материалы и наиболее значительные результаты выделены жирным шрифтом.

2. I — Vrije Universiteit, Netherlands; II — Philips Research Laboratories, Netherlands; III — Lawrence Berkeley National Laboratory (LBL), USA; IV — National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan; V — Shanghai Institute of Ceramics, China.

3. PTFE — политетрафторэтилен (фторопласт).

4. FC — фторуглерод.

— увеличить ресурс переключений зеркал до числа не менее 10000, что соответствует одному переключению в день в течение примерно 30 лет;

— довести характеристики переключаемых зеркал-стекол как газохромных, так и электрохромных с твердым электролитом до уровня, соответствующего возможности практической реализации в виде коммерческих умных окон.

Результаты разработок группы AIST за истекшее десятилетие опубликованы в большом количестве (> 70) статей и (~ 10) патентов.

В самые последние годы к разработке проблемы подключились китайские специалисты.

Переключаемые газохромные зеркала-зеркала

Основные достижения сотрудников группы AIST в разработке газохромных переключаемых зеркал-стекол приведены в табл. 1.

Четвертое поколение материалов.

В ходе исследований было установлено, что способностью менять состояние с металлического зеркального на прозрачное полупроводниковое обладают также сплавы магния с щелочно-земельными металлами, кальцием Ca, барием Ba и стронцием Sr [22,23]. Это четвертое поколение таких материалов. Оптические характеристики этих сплавов также зависят от соотношения между содержанием компонентов.

На рис. 6, *a-c* приведены оптические свойства пленок сплава Mg_(1-x)Ca_x. Наиболее высокое светопропускание достигается при молярной доле кальция в сплаве 0.035 < x < 0.075 (рис. 6, *a*).

На рис. 6, *b-c* изображены спектральные оптические характеристики сплава Mg_{0.94}Ca_{0.06}. Для сравнения также указаны спектральные пропускательные характеристики двух сплавов третьего поколения Mg₆Ni и Mg_{0.88}Ti_{0.12}. Все эти сплавы обладают лучшими светопропускательными свойствами в своей группе. Пропускательная характеристика Mg_{0.94}Ca_{0.06} в отмеченном диапазоне 380–780 nm видимого света плоская

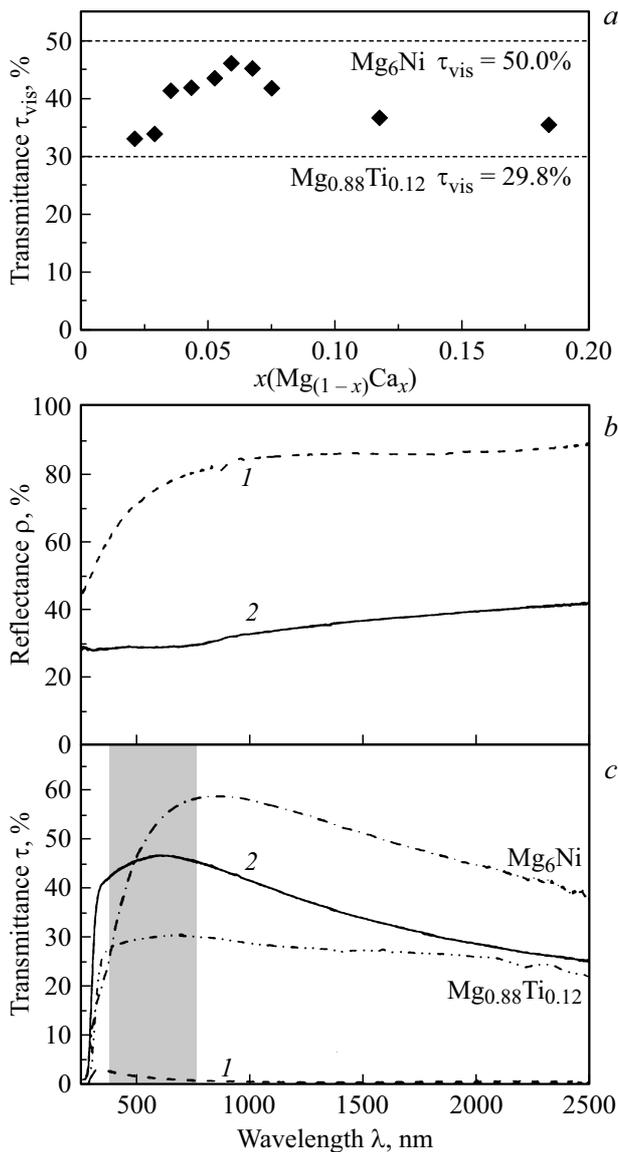


Рис. 6. Оптические характеристики пленки $Mg_{(1-x)}Ca_x$ [22]. Толщина активного слоя Mg–Ca 60 nm, толщина Pd-пленки 6 nm. *a* — влияние молярной доли x кальция в сплаве $Mg_{(1-x)}Ca_x$ на светопропускание τ_{vis} в прозрачном состоянии. *b-c* — спектральные коэффициенты отражения (*b*) и пропускания (*c*) пленки Pd/ $Mg_{0.94}Ca_{0.06}$ в металлическом зеркальном (штриховые линии 1) и гидридном прозрачном (сплошные линии 2) состояниях. На рис. *c* также приведены для сравнения лучшие пропускательные характеристики в прозрачном состоянии пленок из сплавов третьего поколения Mg–Ni и Mg–Ti.

и имеет величину $\tau_{vis} = 46\%$. Это значит, что пленка этого материала оптически нейтральна и не искажает пропускаемый свет. Пропускательные характеристики гидрида Mg_6Ni выше в диапазоне от 500 до 2500 nm, но пропускание света резко снижается на левом, голубом крае видимого спектра. Это значит, что пленка этого материала не является оптически нейтральной и придает блекло-желтый оттенок проходящему сквозь нее свету.

Желтоватый оттенок не желателен для окон, и это является серьезным препятствием для практического применения такого материала в качестве переключаемого зеркала-стекла для умных окон. Пропускательная характеристика гидрида $Mg_{0.88}Ti_{0.12}$ также плоская в диапазоне видимого света, но ее значение $\tau_{vis} = 30\%$ значительно меньше $\tau_{vis} = 46\%$ — аналогичной характеристики $Mg_{0.94}Ca_{0.06}$.

Выявление и устранение причин деградации и повышение долговечности переключаемых зеркал-стекла

В ходе циклических переключений зеркала-стекла быстро деградируют. На рис. 7 представлен пример таких данных. Длительность цикла составляет 330 s. В течение первых 30 s при атмосферном давлении подается смесь аргона и 4% водорода, затем в течение 300 s — воздух. Переход от металлического состояния к прозрачному происходит очень быстро в течение 3 s. Переход от прозрачного к зеркальному происходит медленнее (~ 100 s) вследствие более медленной диффузии водорода сквозь гидрид MgH_2 . В первых циклах модуляция светопропускания (изменение светопропускания при переключении от прозрачного к зеркальному состоянию) $\Delta\tau_{vis} = \tau_{vis}^+ - \tau_{vis}^- > 35\%$. Но модуляции быстро убывает при циклических переключениях и снижается до 10% от начального значения после 170 циклов. С увеличением толщины слоя Pd скорость снижения модуляции несколько уменьшается, но при этом уменьшается светопропускание. Для слоя Pd толщиной 1 nm образец теряет прозрачность после 10-го переключения.

Основные причины деградации:

- диффузия Mg и Pd между слоями, что влечет за собой сплавление с палладием, окисление Mg и образование слоя гидрида MgH_2 , препятствующего диффузии водорода;
- разрушение слоя Pd вследствие различного изменения объема Pd и активного слоя магниевого сплава.

Приведенные в табл. 1 данные наглядно показывают развитие исследований по увеличению циклической стабильности переключаемых зеркал. Циклическая стабильность (неизменность оптических свойств в ходе повторяющихся циклических переключений) является необходимым свойством переключаемых зеркал-стекол, так как определяет максимальный срок их службы. Из расчета одно переключение в сутки при тридцатилетнем сроке эксплуатации оптические свойства не должны ухудшаться более чем на 10% после 11000 переключений.

Вначале были выполнены исследования по использованию буферного промежуточного металлического слоя. Были использованы металлы Ti, Nb, V. Слой этих металлов толщиной 2 nm позволил примерно в три раза (от 50 до 450) увеличить число переключений без наступления заметной деградации. Лучшими свойствами из этих трех металлов обладает Ti [18,19].

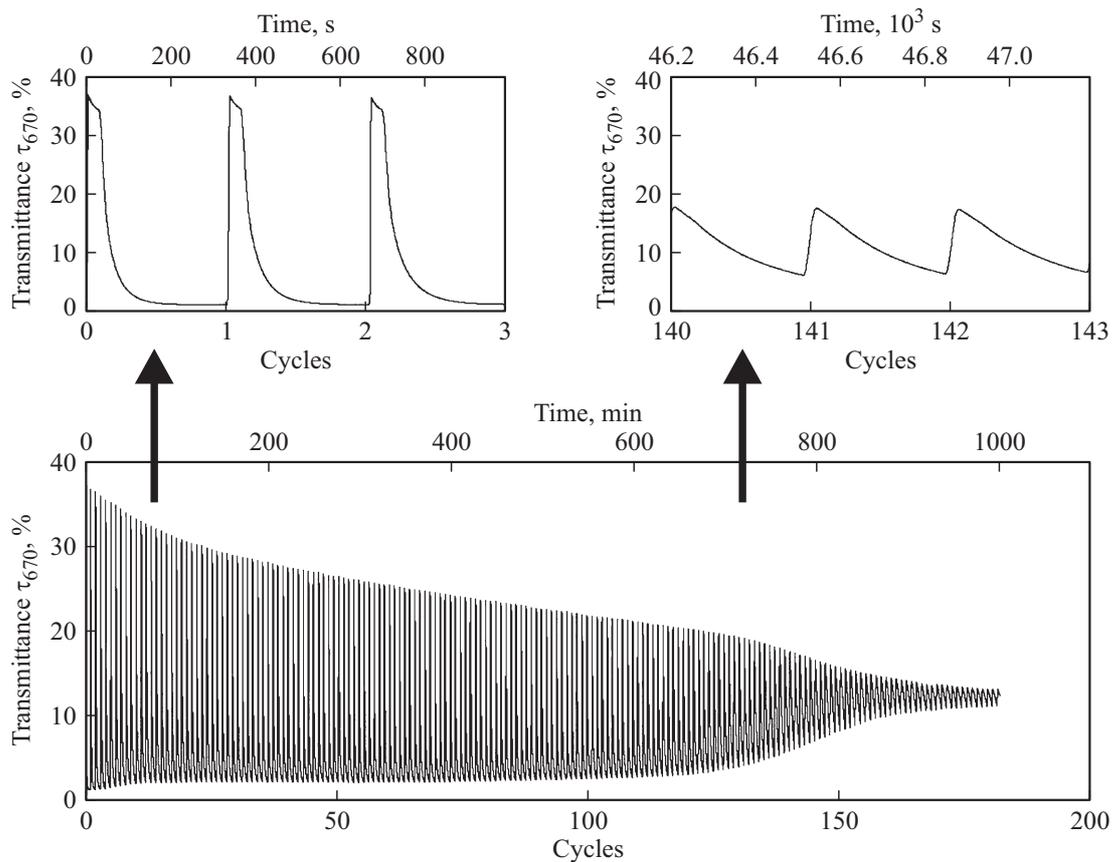


Рис. 7. Изменение коэффициента пропускания излучения с длиной волны $\lambda = 670$ nm пленки Pd/Mg₄Ni (Pd — 4 nm, Mg₄Ni — 40 nm) в ходе циклических переключений [33].

Далее было использовано нанесенное на внешнюю поверхность палладия покрытие из политетрафторэтилена (PTFE), которое предохраняет Mg от окисления. Слой этого материала толщиной 900 nm позволил увеличить число циклов до 1000 [20]. Сочетание буферного слоя из Ti толщиной 2 nm и внешнего слоя толщиной 900 nm из PTFE позволило увеличить число переключений до ~ 1600 [21]. Структура переключаемого зеркала описывается формулой стекло/Mg₄Ni/Ti/Pd/PTFE.

Применение буферного металлического и внешнего фторопластового слоев не защитили слой палладия от разрушения. Тщательные исследования позволили установить, что причиной является деформации пленки Pd вследствие различного объемного расширения материалов пленки и активного слоя при переключениях [33–35]. Причем образование многочисленных вздутий-кратеров диаметров ~ 40 nm в пленке палладия отчетливо наблюдается на полученных с помощью электронного микроскопа фотоснимках.

В табл. 2 приведены данные по относительному изменению объемов Pd и металлов активного слоя при фазовых переходах гидрирования-дегидрирования.

При фазовых переходах гидрирования-дегидрирования относительное изменение объема катализатора Pd \leftrightarrow PdH_{0.6} составляет 10%, а относительное изменение

Таблица 2. Относительное изменение объема при фазовых переходах гидрирования-дегидрирования

Фазовый переход	Относительное изменение объема, %	Литература
Pd \leftrightarrow PdH _{0.6}	~ 10	[35]
Y \leftrightarrow YH ₃	17	[35,36]
YH ₂ \leftrightarrow YH ₃	10	[35,36]
GdMg \leftrightarrow GdMgH ₂	6	[37]
GdMgH ₂ \leftrightarrow GdMgH ₅	15	[37]
Mg \leftrightarrow MgH ₂	32	[8,35]
Mg ₂ Ni \leftrightarrow Mg ₂ NiH ₄	29	[8,35]

объема компонентов магний-никелевого сплава при переходах Mg \leftrightarrow MgH₂ и Mg₂Ni \leftrightarrow Mg₂NiH₄ в обоих случаях равно 32%. Поэтому периодические деформации, вызываемые различием изменения объемов слоев катализатора и активного слоя, приводят к разрушению более тонкого слоя палладия. При циклических процессах гидрирования-дегидрирования покрытого слоем палладия Mg–Y-сплава фазовый переход Y \leftrightarrow YH₂ имеет место только при первом переключении. При последующих переключениях имеет место переход YH₂ \leftrightarrow YH₃ с отно-

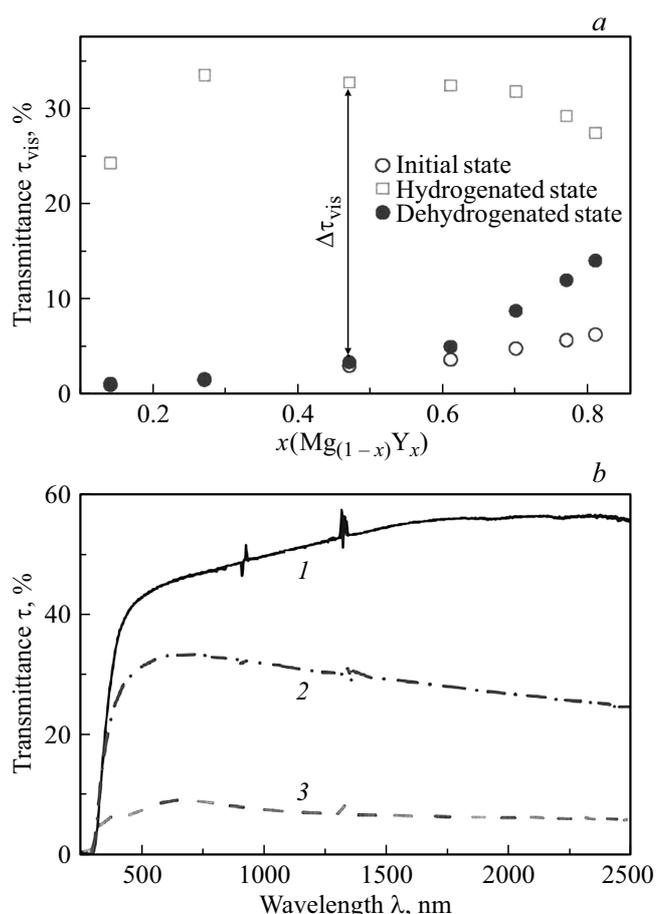


Рис. 8. Оптические характеристики Mg–Y-пленки. Толщина активного слоя Mg–Y 40 nm, толщина Pd-пленки 7.5 nm. *a* — влияние молярной доли x иттрия в сплаве $Mg_{(1-x)}Y_x$ на светопропускание τ_{vis} в исходном зеркальном (\circ) состоянии, после гидрирования в прозрачном (\square) и после дегидрирования в зеркальном состоянии (\bullet) [24]. *b* — спектральные коэффициенты пропускания в прозрачном состоянии переключаемых зеркал-стекло: 1 — стекло/ Mg_4Y_6 /Ta/Pd; 2 — стекло/ Mg_4Y_6 /Pd; 3 — стекло/ Mg_4Y_6 /Ta/Pd в зеркальном состоянии [25].

сительным изменением объема 10%, равным изменению объема катализатора. Поэтому при увеличении содержания Y в составе сплава Mg–Y относительное изменение объема такого материала также приближается к величине 10%, равной аналогичной величине катализатора. Покрываемые палладием пленки Mg–Y-сплава с высоким содержанием иттрия не должны разрушаться при многократных переключениях. Такие зеркала не деградируют после более 10000 переключений [24].

Светопропускание переключаемых зеркал-стекло с Mg–Y-пленкой зависит от соотношения компонентов в сплаве и изменяется в диапазоне $\tau_{vis} = 28\text{--}32\%$ (рис. 8, *a*). Дополнительное увеличение светопропускания и долговечности переключаемых зеркал из Mg–Y-сплава может быть достигнуто применением буферного металлического слоя. Такой слой позволяет уменьшить толщину слоя палладия. Из большого выбора металлов

(Ti, Nb, V, Ta) лучшими свойствами обладает тантал Ta [25]. По сравнению с остальными металлами он имеет наименьшее ослабление видимого света и самую высокую плотность. Каждый промежуточный слой снижает пропускание видимого света. Плотность Ta и коэффициент диффузии водорода выше, чем у Pd.

Пример данных для переключаемого зеркала с оптимизированным составом Mg–Y-сплава и буферным слоем приведен на рис. 8, *b* и 9. Применение слоя Ta толщиной 2 nm полностью исключило диффузию между Pd и магниевым сплавом, что значительно увеличило циклическую стабильность устройства. Кроме того, использование слоя Ta толщиной 2 nm позволило снизить толщину слоя палладия с 7.5 до 3 nm и тем самым увеличить светопропускание τ_{vis} от 32 до 44%. Модуляция светопропускания $\Delta\tau_{vis} \sim 35\%$ при циклических переключениях зеркала с буферным слоем Ta более чем в два раза превышает аналогичную характеристику $\Delta\tau_{vis} \sim 15\%$ зеркала без такого слоя. Интересно отметить, что эксперимент с циклическим переключением зеркала в количестве 10000 циклов продолжается непрерывно около полугода [25].

Улучшение эксплуатационных характеристик переключаемых газохромных зеркал-стекло

Для оценки эффективности умных окон на основе переключаемых зеркал-стекло был изготовлен опытный образец газохромного стеклопакета оконного размера 0.8×1.2 m (рис. 10). Светопропускание стеклопакета

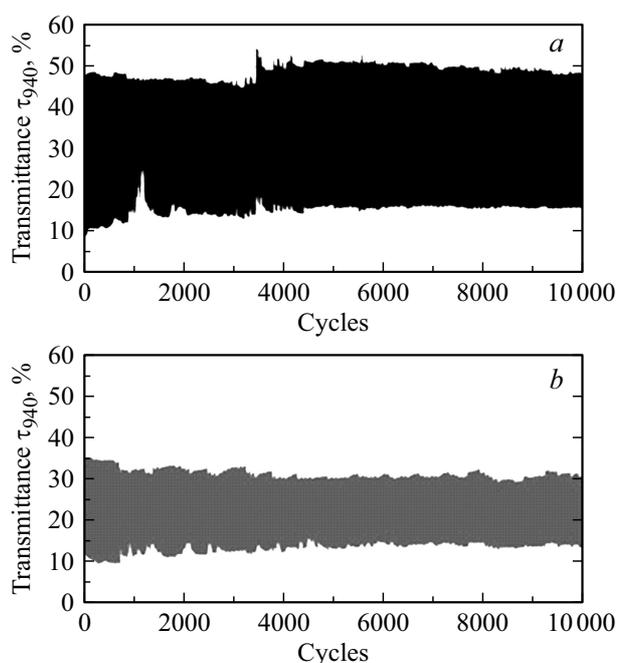


Рис. 9. Изменение коэффициента пропускания излучения на длине волны $\lambda = 940$ nm в ходе циклических переключений зеркал-стекло: *a* — стекло/ Mg_4Y_6 /Ta/Pd; *b* — стекло/ Mg_4Y_6 /Pd [25].

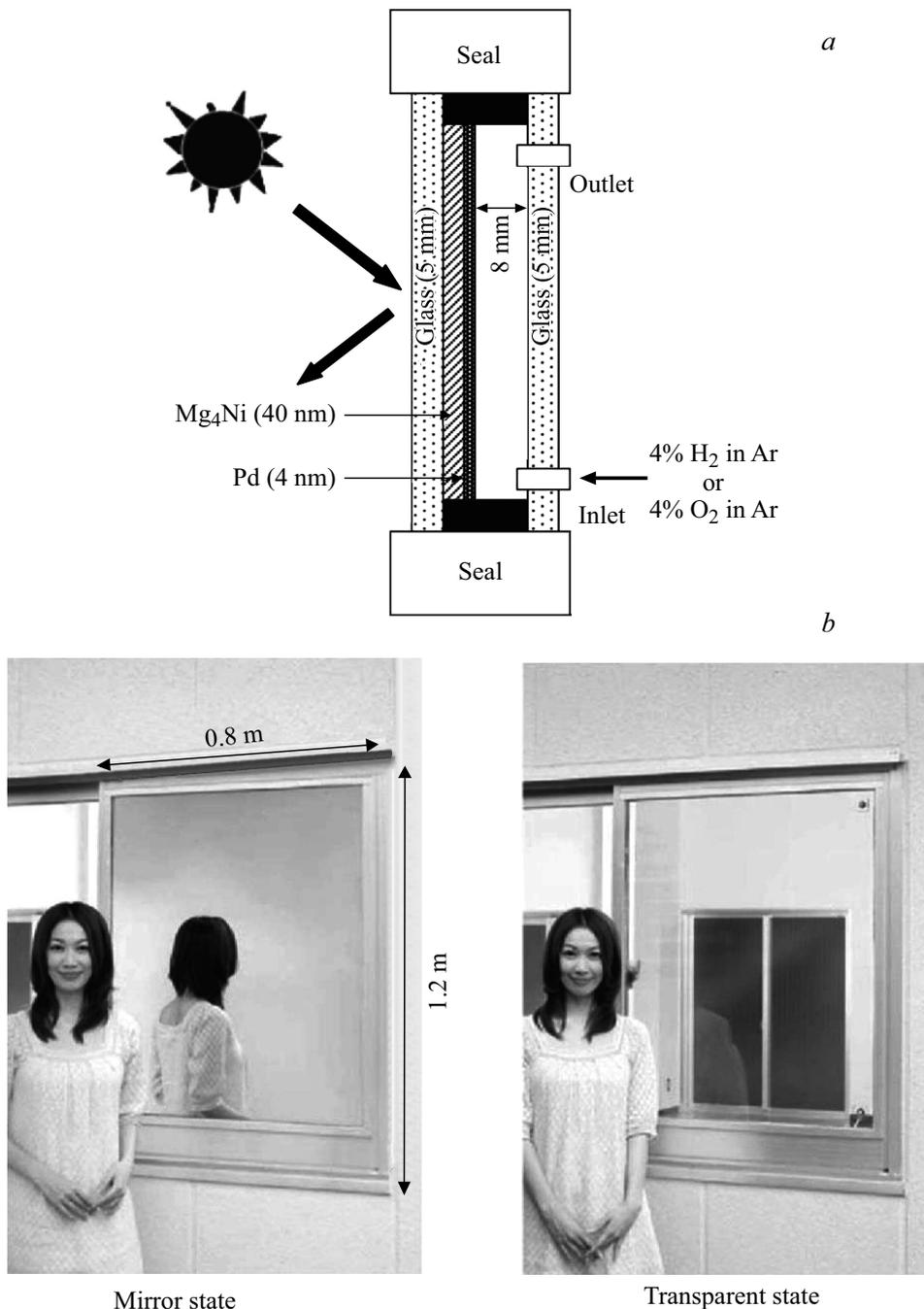


Рис. 10. Экспериментальный образец стеклопакета с переключаемым газохромным зеркалом-стеклом [38]: *a* — схема стеклопакета; *b* — фотографии стеклопакета в зеркальном и прозрачном состояниях.

в прозрачном состоянии $\tau_{\text{vis}}^+ = 32\%$, в зеркальном состоянии $\tau_{\text{vis}}^- = 4\%$. Умный и обычный однокамерный стеклопакет были установлены в одинаковые помещения. В солнечный летний день за счет переключения умного стеклопакета в зеркальное состояние экономия энергии на кондиционирование для поддержания одинаковой температуры в помещениях достигала 34%. Однако в солнечный зимний день вследствие пониженного пропускания солнечной энергии через такое окно необходимы дополнительные затраты на отопление.

При этом дополнительные затраты на отопление в зимний период для помещения с таким окном превышают экономию энергии на кондиционирование в летний период. Для достижения положительного годового эффекта необходимы переключаемые окна со светопропусканием в прозрачном состоянии не менее 70% [38].

Увеличение светопропускания переключаемых зеркал-стекло достигнуто за счет использования просветляющего покрытия. Структура переключаемого зеркала-

TiO ₂	60 nm
PdH _{1-x}	3 nm
Ta	2 nm
Mg _{0.4} Y _{0.6} H _x	50 nm
Glass	1 mm

Рис. 11. Структура переключаемого газохромного зеркала-стекла с просветляющим покрытием [27].

стекла с просветляющим покрытием изображена на рис. 11. Просветляющее покрытие из диоксида титана TiO₂ толщиной 60 nm нанесено с использованием испарения под действием пучка электронов. За счет применения просветляющего покрытия светопропускание достигло величины $\tau_{\text{vis}}^+ = 68\%$ в прозрачном состоянии и $\tau_{\text{vis}}^- = 4\%$ в зеркальном. При этом достигается другой положительный эффект — резко снижается отражательная способность зеркала от внутренней поверхности внутрь помещения. Стекла с такими значениями светопропускания можно использовать в коммерческих стеклопакетах.

Но для коммерческой реализации необходимо решить еще две проблемы:

- газоснабжение;
- промежуточные состояния.

В изображенном на рис. 10 стеклопакете с переключаемым газохромным зеркалом-стеклом размером 1×1 m при расстоянии между стеклами 5 mm объем газа внутри стеклопакета равен 5 l. Проблема периодической замены этого газового объема для переключения состояния зеркала-стекла делает невозможной практическую реализацию такого устройства. Особенно в том случае, когда газовая смесь содержит взрывоопасный водород.

Ситуация меняется, если использовать переключаемое зеркало на гибкой пластиковой основе. Такие гибкие переключаемые электрохромные зеркала на пленке PTFE разработаны ранее [39]. Если переключаемое зеркало изготовить не на стекле, но на гибкой прозрачной пластиковой пленке и положить это изделие стороной с металлической активной пленкой на стекло, то между стеклом и активным слоем при наличии многочисленных точек контакта остается зазор около 0.1 mm. Объем заполняющего этот зазор газа равен 100 ml [40]. Конструкция такого устройства изображена на рис. 12.

При температуре воздуха 30°C и относительной влажности 50% содержание водяных паров в воздухе составляет 2% по объему. Необходимый для гидрирования активного слоя зеркала водород можно получить

электролизом водяных паров по реакции [11]



Реакция электролиза идет на поверхности катализатора — палладия. Образующиеся атомы водорода диффундируют сквозь палладий и абсорбируются с образованием гидридов. Количество водяных паров, содержащихся в газовом зазоре толщиной 0.1 mm, достаточно для гидрирования активной металлической пленки. Для электролиза водяных паров нужно к полимерной пленке приложить постоянное напряжение 3 V. Фотография опытного образца размером 26×37 cm приведена на рис. 13.

Гибкое переключаемое газохромное зеркало-стекло может быть нанесено на стекло произвольной искривленной формы, в том числе на автомобильное стекло. Это существенно расширяет область его применения.

Разработчики позаботились даже о том, чтобы в зеркальном состоянии зеркало давало бы рассеянное, но не зеркальное отражение при просмотре изнутри. Для это поверхность, на которую наносится активный металлический слой, изготавливается шероховатой [41]. При просмотре изнутри отраженное от зеркала изображение получается размытым. Но не сообщается, не получается ли таким же размытым изображение при просмотре изнутри через зеркало в прозрачном его состоянии. Это нежелательно и недопустимо.

Значительное улучшение циклической стабильности (до 15000 переключений) переключаемых зеркал-стекло достигнуто при использовании двухкомпонентного катализатора состава палладий-рутений Pd_(1-x)Ru_x при $0.2 \leq x \leq 0.4$ [30]. Это обусловлено тем, что слой комбинированного катализатора более эффективно предотвращает окисление защитного слоя Ta и слоя активного материала Mg₄Y₆. Кроме того, двухкомпонентный катализатор значительно сокращает продолжительность цикла переключения зеркала. Для зеркала-стекла с

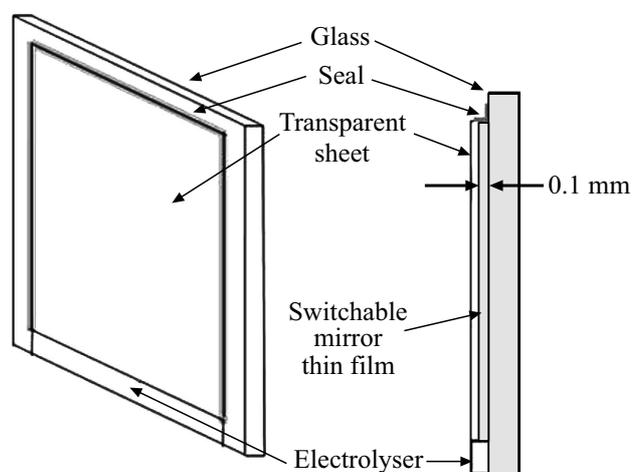


Рис. 12. Переключаемое газохромное зеркало-стекло с электролизным генерированием водорода из присутствующих в воздухе водяных паров [40].

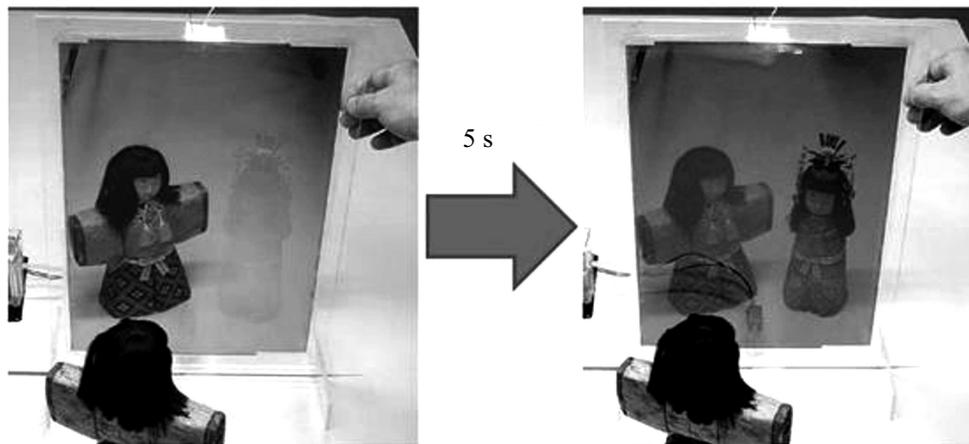


Рис. 13. Гибкое газохромное зеркало-стекло с электролизным генерированием водорода из присутствующих в воздухе водяных паров переключается при подключении электрической батареи [40].

палладиевым катализатором продолжительность процессов гидрирования/дегидрирования составляет около 3 и 600 с соответственно — величины отличаются примерно в 200 раз. Для устройства с комбинированным Pd-Ru-катализатором продолжительность этих процессов составляет примерно 10 и 150 с соответственно. При этом общее время цикла сокращается в 2–3 раза. Помимо отмеченных свойств, рутений примерно в 10 раз дешевле палладия.

Пятое поколение материалов

Широкое поле для исследований открывается после публикации первых обнадеживающих результатов по включению оксидов переходных металлов титана и ниобия (TiO_2 и Nb_2O_5) в состав основанного на магнии активного слоя [31,32]. Эти составы открывают пятое поколение переключаемых зеркал-стекол.

Диоксид титана доступен и обладает химической стойкостью и инертностью. Причина значительного улучшения оптических и структурных характеристик переключаемого зеркала-стекла с активным слоем из магния с оксидами переходных металлов заключается в том, что TiO_2 и Nb_2O_5 являются катализаторами реакции магния с водородом и значительно улучшают кинетику сорбции/десорбции водорода в матрице Mg.

Основные оптические свойства переключаемого зеркала-стекла с активным слоем $(1-x)\text{Mg}-x\text{TiO}_2$ приведены на рис. 14. На рис. 14, *a* показано влияние молярной доли TiO_2 на коэффициент пропускания переключаемого зеркала-стекла в исходном зеркальном и прозрачном состояниях, а также в зеркальном состоянии после первого цикла гидрирования/дегидрирования. Наилучшие результаты по оптическим свойствам и циклической стабильности получены при $0.05 \leq x \leq 0.15$. При увеличении молярной доли TiO_2 более 0.25 устройство становится полупрозрачным в обоих состояниях

вследствие прозрачности пленки нанометровой толщины из диоксида титана.

Лучшими оптическими свойствами обладает активный слой состава $0.9\text{Mg}-0.1\text{TiO}_2$ (рис. 14, *b*). В диапазоне длин волн видимого света коэффициент пропускания изменяется незначительно, поэтому проходящий сквозь такой слой свет не меняет спектрального состава. Модуляция светопропускания этого устройства $\Delta\tau_{\text{vis}} = 36.1\%$. В ходе циклических испытаний после 100 переключений динамический диапазон уменьшился на 3%. При отсутствии защитного слоя между катализатором и активным материалом поверхность раздела между этими материалами осталась четко выраженной, и не обнаружено проявления взаимной диффузии Mg и Pd. Кроме того, диоксид титана снижает деформационные и структурные изменения материалов активного слоя и слоя палладия. Оптические свойства переключаемого зеркала-стекла значительно улучшаются при замене диоксида TiO_2 оксидом Nb_2O_5 . При изготовлении активного слоя из сплава состава $0.99\text{Mg}-0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$ модуляция светопропускания возрастает до $\Delta\tau_{\text{vis}} = 42.9\%$ [32].

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что разработка переключаемого газохромного зеркала-стекла близка к стадии практической реализации в виде коммерческого продукта.

Осталось решить последнюю проблему — обеспечить несколько промежуточных состояний.

Переключаемое газохромное зеркало-стекло имеет только два состояния: прозрачное и зеркальное. Достигнутые значения светопропускания в этих состояниях $\tau_{\text{vis}}^+ = 70$ и $\tau_{\text{vis}}^- = 8\%$. При переключении из прозрачного в зеркальное состояние даже при солнечном освещении в помещении станет слишком темно. Поэтому необходимо несколько промежуточных состояний со светопропусканием между 8 и 70%.

Но как это обеспечить практически — вот вопрос. Вполне возможно, что промежуточные состояния тео-

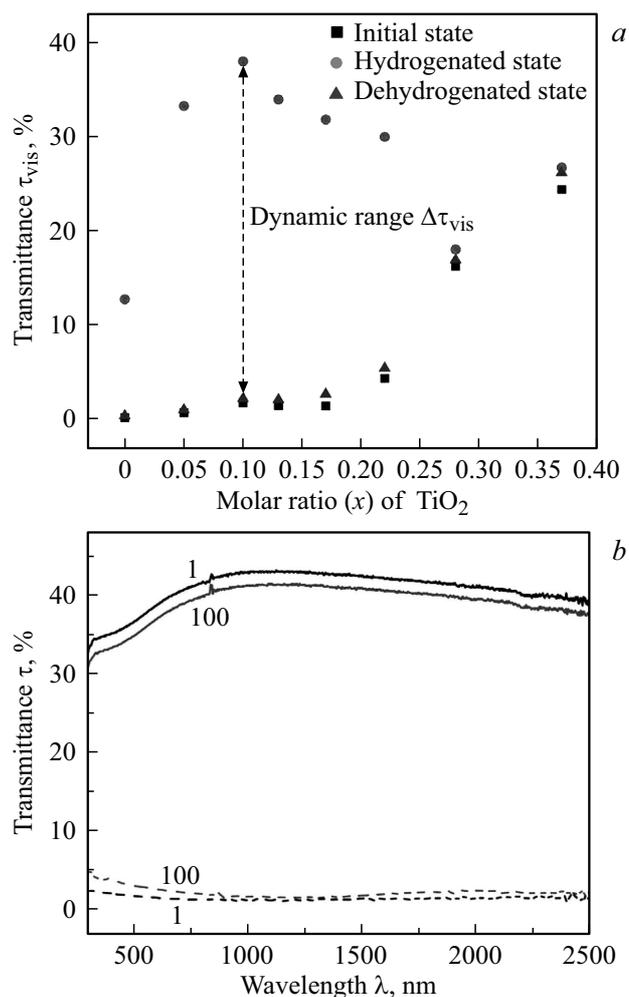


Рис. 14. Оптические характеристики пленки активного материала $(1-x)Mg-xTiO_2$ толщиной 50 nm, покрытой пленкой Pd толщиной 5 nm [31]: *a* — влияние молярной доли x диоксида титана в составе $(1-x)Mg-xTiO_2$ на светопропускание τ_{vis} в исходном зеркальном состоянии (■), после гидрирования в прозрачном (●) и после дегидрирования в зеркальном состоянии (▲); *b* — спектральные коэффициенты пропускания пленки с оптимальным составом $0,9Mg_{-0,1}TiO_2$ активного слоя в зеркальном (штриховые линии) и прозрачном (сплошные линии) состояниях в 1-м цикле гидрирования/дегидрирования (1) и после 100 таких циклических переключений (100).

ретически можно обеспечить при очень тонком регулировании концентрации подводимого водорода, и реализовать это можно именно только при электролизе. Однако до сих пор не зафиксировано ни одного промежуточного состояния переключаемых газохромных зеркал, кроме самых первых результатов на рис. 2.

Переключаемые электрохромные зеркала-стекла с твердым электролитом

Сразу после обнаружения явления газохромного переключения зеркал-стекла на гидридах металлов было

предложено для переключения использовать электрохимические ячейки с жидкостным [11] и твердым [12] электролитом. Для практического применения в умных окнах можно использовать электрохимические ячейки только с твердым электролитом — переключаемые электрохромные зеркала-стекла с твердым электролитом.

В изображенном на рис. 15 первом образце такого устройства в качестве активного материала использовали магний-гадолиниевый сплав. Устройство содержит стекло с прозрачным электропроводящим покрытием ИТО (ITO — IndiumTinOxide — легированный оловом оксид индия $In_2O_3:Sn$), оптический переключатель — слой Mg–Gd-сплава, слой палладия Pd — инжектор протонов, твердый электролит из гидрата оксида циркония $ZrO_2 \cdot H_2O$ — проводник протонов, источник протонов из электрохромного триоксида вольфрама H_xWO_3 и ИТО — покрытие. Источник протонов H_xWO_3 является дополнительным к активному слою электрохромным материалом, переключаемым из прозрачного состояния в голубое при инжекции в него протонов.

В нейтральном отключенном состоянии устройство находится в зеркальном металлическом состоянии. Под действием подаваемого на активный Mg–Gd-слой отрицательного напряжения $-3V$ протоны из источника протонов H_xWO_3 инжектируются в Mg–Gd-слой. Этот слой становится прозрачным и одновременно становится прозрачным источник протонов слой WO_3 . В этом состоянии все слои устройства прозрачны, кроме слоя гидрида палладия. При переключении из зеркального в прозрачное состояние светопропускание возрастает от 0 до $\sim 20\%$.

Концентрация атомов водорода в активном переключаемом слое регулируется подаваемым напряжением, что дает возможность создавать промежуточные оптические состояния между зеркальным и прозрачным. Одно такое промежуточное состояние при напряжении $-2V$ было реализовано.

Исследование этого устройства подтвердило возможность реализации переключаемого зеркала-стекла с

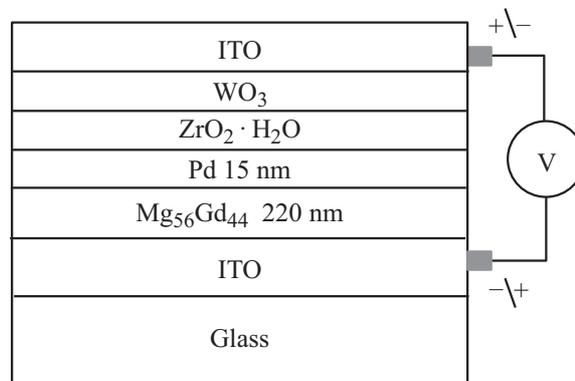


Рис. 15. Схема электрохромного переключаемого зеркала-стекла с твердым электролитом [12]. При отрицательном напряжении $-3V$ на активном слое Mg–Gd все слои прозрачны, кроме слоя гидрида палладия $PdH_{0,6}$.

твердым электролитом. Причем такое устройство имеет примерно такие же оптические свойства и обладает также и всеми недостатками, что и разработанные к тому времени аналогичные газохромные устройства. Но создавать зеркала с твердым электролитом значительно сложнее вследствие наличия дополнительных слоев. Поэтому дальнейшие разработки переключаемых зеркал с твердым электролитом были отложены до лучших времен, пока не будут достигнуты удовлетворительные результаты с газохромными переключаемыми зеркалами. Но поскольку в первое десятилетие такие результаты достигнуты не были, поэтому к исследованию переключаемых зеркал с твердым электролитом больше не возвращались.

Второй десятилетний период продолжается с 2007 г. В это время только одна группа японских исследователей из National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) настойчиво продолжает разработку переключаемых зеркал-стекол с целью доводки их до практической реализации в виде коммерческих умных окон. Поскольку в это время считается, что основным типом переключаемых зеркал для таких окон могут быть только зеркала-стекла с твердым электролитом, то, уделяя основное внимание улучшению оптических свойств и долговечности газохромных переключаемых зеркал-стекол, эти исследователи периодически проверяют вновь полученные результаты на переключаемых электрохромных зеркалах с твердым электролитом.

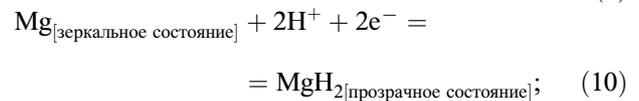
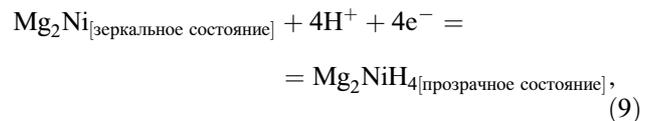
В табл. 3 приведены основные достижения в разработке переключаемых электрохромных зеркал-стекол с твердым электролитом.

В работе [42] приведены результаты исследования переключаемого зеркала-стекла с твердым электролитом, многослойная структура которого описывается формулой $Mg_4Ni/Pd/Ta_2O_5/H_xWO_3/ITO/стекло$. Отдельные слои выполняют функции: слой Mg_4Ni толщиной 40 nm — переключаемое зеркало, Pd (4 nm) — инжектор протонов; Ta_2O_5 (400 nm) — твердый электролит, проводник протонов; H_xWO_3 (500 nm) — источник протонов — переключаемый электрохромный поглощающий слой; ITO — прозрачное электропроводящее покрытие.

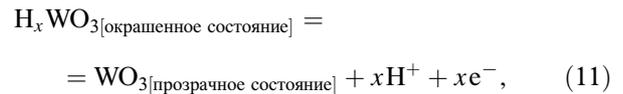
При изготовлении устройства использовали готовое стекло со слоями ITO и WO_3 . Затем вакуумным магнетронным напылением наносили последовательно все остальные слои. При этом перед нанесением слоя Pd в слой WO_3 через слой Ta_2O_5 инжестировали протоны методом пропитывания серной кислотой концентрации 0.5 M.

При отсутствии напряжения устройство находится в зеркальном состоянии. При подаче отрицательного напряжения на активный слой Mg_4Ni относительно ITO-покрытия протоны перемещаются из источника протонов слоя H_xWO_3 в активный слой Mg_4Ni , в котором образуются гидриды MgH_2 и Mg_2NiH_4 . В результате этого активный слой и слой H_xWO_3 и, следовательно, все устройство переходят в прозрачное состояние. Переключение в прозрачное состояние описывается следующими

реакциями: на катоде в активном слое



и на аноде, в слое H_xWO_3



где обычно $0.05 < x < 0.4$.

Во всех последующих работах авторы использовали такую же технологию изготовления изделий и примерно такие же толщины слоев. В готовом изделии слой переключаемого зеркала Mg_4Ni оказался снаружи и подвержен воздействию окружающего воздуха.

После 2000 циклических переключений отмечено значительное ухудшение оптических свойств. Выявлены две причины:

- разрушение наружной поверхности слоя Mg_4Ni вследствие деформаций, вызванных различием в объеме расширении слоев Mg_4Ni и Pd,
- диффузия Ni и Pd в слой твердого электролита Ta_2O_5 .

В следующем изделии $Mg_4Ni/Pd/Al/Ta_2O_5/H_xWO_3/ITO/стекло$ для устранения диффузии Ni и Pd в слой твердого электролита Ta_2O_5 между слоями Ta_2O_5 и Pd был размещен буферный слой алюминия толщиной 2 nm [43]. Слой алюминия хорошо пропускает протоны. Применение буферного слоя позволило продлить число переключений зеркала до более 5000 без заметного ухудшения оптических свойств. При этом светопропускание в прозрачном состоянии после 3000 переключений остается практически неизменным $\sim 40\%$, но в зеркальном состоянии светопропускание постепенно возрастает от 0 до $\sim 10\%$. Причиной этого является окисление магния в поверхностном слое за счет кислорода атмосферного воздуха. Для предотвращения поступления кислорода из воздуха предложено использовать поверхностное прозрачное покрытие.

Магниево-никелевый сплав в переключаемом зеркале в прозрачном состоянии придает желтоватый оттенок проходящему свету. Это является существенным препятствием для использования переключаемых зеркал такого состава в умных окнах. В работе [44] приведены результаты исследования переключаемого зеркала с твердым электролитом с использованием Mg–Ti-сплава в активном слое. Лучшими оптическими свойствами обладает сплав состава $Mg_{88}Ti_{12}$. Такое зеркало в прозрачном состоянии оптически нейтрально и не придает оттенка проходящему через него свету. Поэтому авторы считают такой сплав наиболее подходящим для практического

Таблица 3. Улучшение свойств переключаемых электрохромных зеркал-стекол на гидридах металлов с твердым электролитом по мере применения новых материалов (результаты приведены в хронологическом порядке)

Год	Защитный слой	Активный слой	Инжектор протонов	Буферный слой	Твердый электролит	Источник протонов	Прозрачное покрытие	τ_{vis} , %	Число циклов	Организация	Литература
1999	—	Mg ₅₆ Gd ₄₄	Pd	—	ZrO ₂ ·H ₂ O	H _x WO ₃	ITO	~ 20	—	III	[12]
2007	—	Mg ₄ Ni	Pd	—	Ta ₂ O ₅	H _x WO ₃	ITO	~ 40	2000	IV	[42]
2007	—	Mg ₄ Ni	Pd	Al	Ta ₂ O ₅	H _x WO ₃	ITO	~ 40	5000	IV	[43]
2008	—	Mg ₈₈ Ti ₁₂	Pd	—	Ta ₂ O ₅	H _x WO ₃	ITO	~ 36	1000	IV	[44]
2010	—	Mg ₄ Ni	Pd ₉₂ Ag ₈	Al	Ta ₂ O ₅	H _x WO ₃	ITO	~ 40	500	IV	[45]
2014	—	Mg–Zr–Ni	Pd	Al	Ta ₂ O ₅	H _x WO ₃	ITO	30–43	—	IV	[26]
2014	ППП	Mg ₄ Ni	Pd	Al	Ta ₂ O ₅	H _x WO ₃	ITO	~ 50	—	IV	[46,47]

Примечание. 1. Впервые примененные материалы и наиболее значительные результаты выделены жирным шрифтом.

2. III — Lawrence Berkeley National Laboratory (LBL), USA; IV — National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.

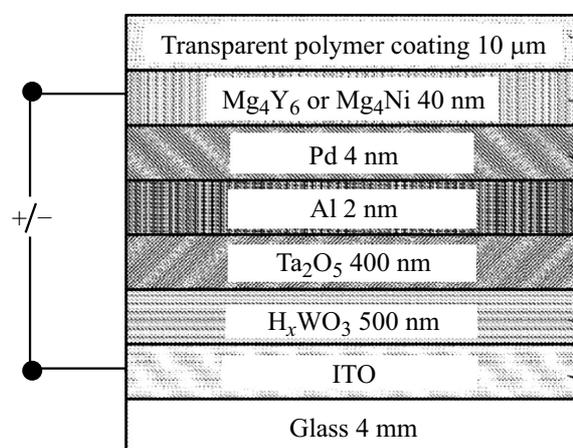
3. ППП — прозрачное полимерное покрытие - полимерный защитный слой из ПВХ, политетрафторэтилена, полициклоолефина или фотополимеризуемого полимера, которое препятствует окислению Mg в активном слое и значительно продлевает срок службы при повышенных температуре и влажности.

использования. Однако после 1000 переключений отмечено значительное ухудшение оптических свойств. Причины те же, что и в ранее исследованном образце [42].

Особо следует отметить результаты исследования влияния состава и толщины инжектирующего протоны слоя Pd на оптические свойства переключаемого зеркала-стекла с твердым электролитом [45]. Дело в том, что в одной из первых работ по исследованию газохромных переключаемых зеркал [16] было высказано предположение о том, что в переключаемых зеркалах с твердым электролитом слой каталитического Pd не нужен и может быть опущен, поскольку ионы водорода имеются в твердом электролите. Уменьшение толщины слоя Pd от 8 до 0 nm увеличивает светопропускание переключаемого зеркала в прозрачном состоянии, но при этом очень быстро сокращается долговечность зеркала. Без слоя Pd зеркало перестает переключаться после нескольких циклов. Оптимальная толщина слоя Pd равна 4 nm. Было установлено, что добавление к палладию серебра в концентрации около 8% не ухудшает свойства слоя, но позволяет заменить часть ценного Pd на серебро.

Последним исследованным этапом по улучшению свойств переключаемых зеркал-стекол с твердым электролитом является применение прозрачных полимерных покрытий на внешней поверхности. Такие покрытия предохраняют Mg в поверхностном слое от окисления кислородом атмосферного воздуха. Результаты исследования переключаемых зеркал-стекол с полимерным покрытием приведены в работах [46,47]. Структура таких устройств изображена на рис. 16. Толщина всех слоев без стекла около 10 μm. Некоторые результаты изображены на рис. 17 и 18.

На рис. 17 показано изменение оптических свойств устройства при изменении напряжения от –5 до +5 V. Переключение осуществляется очень быстро. При подаче напряжения –5 V на активный слой в момент времени $t = 5$ s его светопропускание изменяется от

**Рис. 16.** Структура переключаемого электрохромного зеркала-стекла с твердым электролитом [47].

0.1% в зеркальном состоянии до ~ 52% в прозрачном в течение 25 s. При подаче напряжения противоположной полярности при $t = 65$ s устройство переключается от прозрачного к зеркальному состоянию в пределах 20 s. Добавление прозрачного полимерного покрытия увеличивает диапазоны изменения как пропускательной, так и отражательной способностей устройства.

На рис. 18 показаны спектральные пропускательная и отражательная характеристики устройства в зеркальном и прозрачном состояниях. Устройство обладает высокой пропускательной способностью в диапазоне видимого света от 380 до 780 nm. Но имеет характерную для сплава Mg₄Ni уменьшенную пропускательную способность на левом краю (от 380 до 500 nm) этого диапазона, что придает желтоватый оттенок проходящему через него свету.

Как пропускательная τ , так и особенно отражательная ρ характеристики в прозрачном состоянии имеют волнообразный характер. Аналогичный вид эти ха-

рактические характеристики имеют и в других работах [12,26,44]. У газохромных зеркал-стекел нет таких волнообразных колебаний оптических характеристик (рис. 3, 4, 6 и 8). Необходимо отметить также, что в электрохромном переключаемом зеркале-стекле с твердым электролитом имеется ИТО-покрытие, и поэтому оптические свойства всего устройства в прозрачном состоянии в диапазоне длин волн $\lambda > 1000$ нм определяются оптическими свойствами ИТО-покрытия. При увеличении длины волны в диапазоне $1000 < \lambda < 3000$ нм коэффициент пропускания ИТО-покрытия τ быстро уменьшается от ~ 75 до $\sim 3\%$, а коэффициент отражения ρ быстро возрастает от ~ 10 до $\sim 75\%$. Поэтому в прозрачном состоянии в этом диапазоне длин волн изменение оптических характеристик τ , ρ всего устройства должно соответствовать монотонному изменению характеристик ИТО-покрытия.

Особенно существенное влияние полимерное покрытие оказывает на способность длительное время сохранять зеркалом свои свойства в условиях увеличенной до

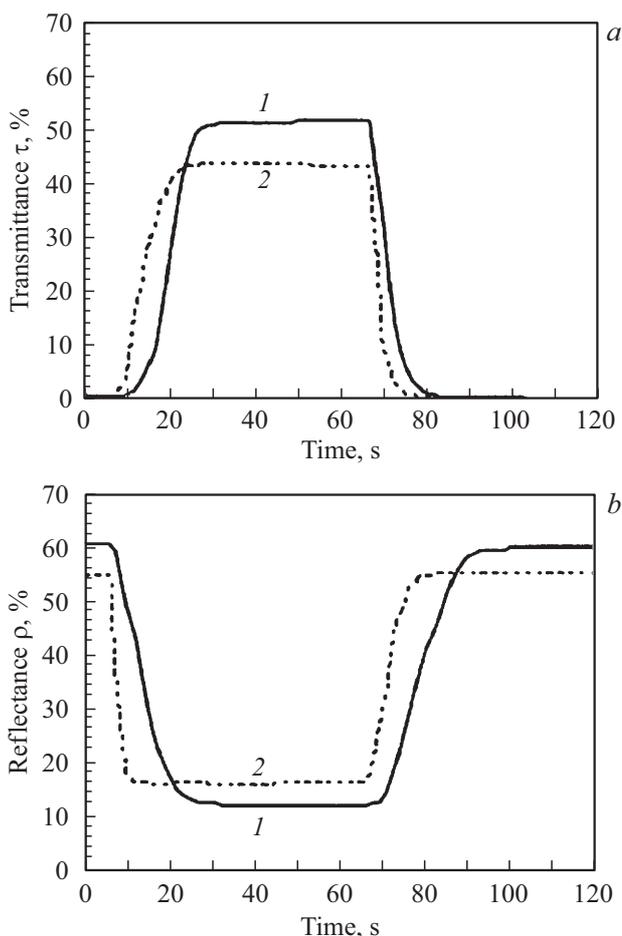


Рис. 17. Влияние прозрачного полимерного покрытия на изменение пропускания (а) и отражения (б) излучения с длиной волны $\lambda = 670$ нм электрохромного переключаемого зеркала-стекла с твердым электролитом при переключении напряжения на устройстве от -5 до $+5$ В [47]: 1 — зеркало-стекло с полимерным прозрачным покрытием; 2 — зеркало-стекло без такого покрытия.

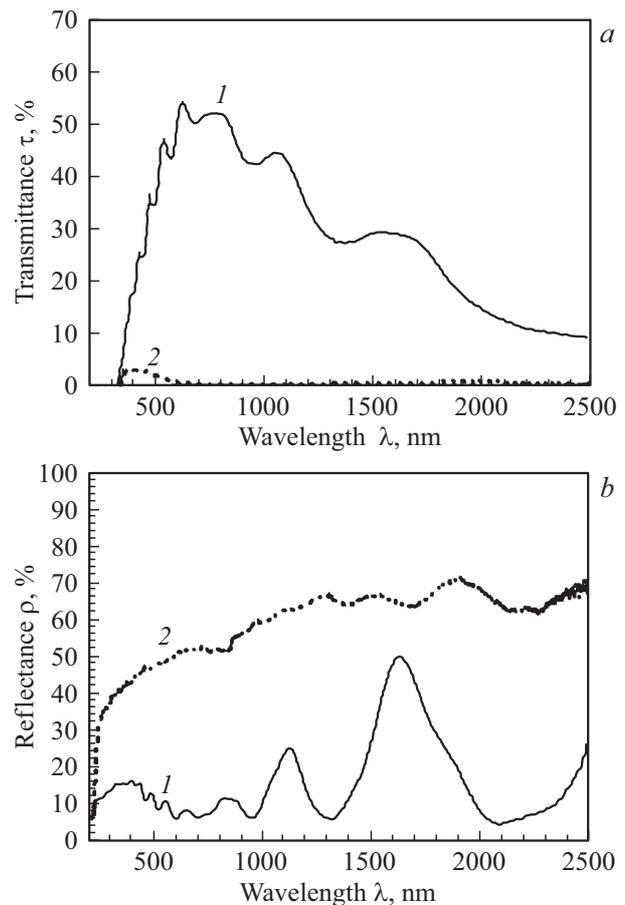


Рис. 18. Спектральные коэффициенты пропускания (а) и отражения (б) электрохромного переключаемого зеркала-стекла с твердым электролитом и прозрачным полимерным покрытием в прозрачном (1) и зеркальном (2) состояниях [47].

40°C температуры и увеличенной до 80% относительной влажности воздуха.

Приведенные в табл. 3 характеристики электрохромных переключаемых зеркал-стекел не удовлетворяют требованиям для практической реализации в умных окнах:

- они должны сохранять свои оптические свойства в течение не менее 10000 переключений;
- наличие желтого оттенка в пропускаемом свете;
- недостаточно светопропускание — оно не превышает 50%.

Необходимо отметить также, что ни в одном из исследованных японскими разработчиками устройств не были реализованы промежуточные между зеркальным и прозрачным состояниями переключаемых зеркал-стекел.

Первые два из указанных недостатков в газохромных переключаемых зеркалах-стеклах были устранены в результате использования в качестве материала для активного слоя магний-иттриевого сплава Mg_4Y_6 . Повышение светопропускания до $\sim 70\%$ было достигнуто

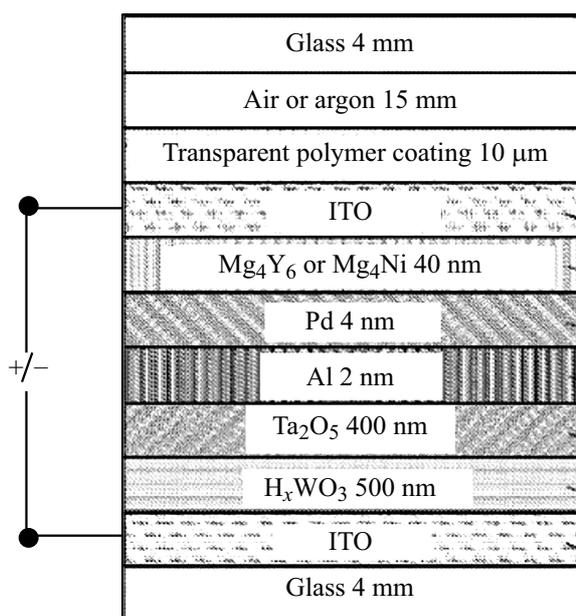


Рис. 19. Структура стеклопакета с переключаемым электрохромным зеркалом-стеклом с твердым электролитом [47].

добавлением просветляющего покрытия диоксида титана TiO_2 толщиной 60 нм.

Предлагаемая конструкция стеклопакета для умного окна с переключаемым электрохромным зеркалом-стеклом с твердым электролитом приведена на рис. 19. Нужно отметить, что здесь отсутствует просветляющее покрытие.

Можно надеяться, что применение всех новых материалов и технических решений, исследованных при разработке газохромных переключаемых зеркал-стекла, в конструкции переключаемого электрохромного зеркала-стекла с твердым электролитом позволит довести характеристики таких изделий до уровня, соответствующего практической реализации в умных окнах. Причем за счет тонкой регулировки напряжения можно обеспечить промежуточные состояния между зеркальным и прозрачным. Для коммерческой реализации таких окон определяющим фактором будет только их стоимость.

Список литературы

- [1] Майоров В.А. // Светопрозрачные конструкции. 2016. № 1. С. 21–35.
- [2] Майоров В.А. // Светопрозрачные конструкции. 2016. № 2. С. 8–20.
- [3] Майоров В.А. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 4. С. 559–573. doi 10.21883/OS.2018.04.45759.240-17
- [4] Майоров В.А. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. № 4. С. 495–514. doi 10.21883/OS.2019.04.47521.264-18
- [5] Huiberts J.N., Griessen R., Rector J.H., Wijngaarden R.J., Dekker J.P., deGroot D.G., Koeman N.J. // Nature. 1996. V. 380. P. 231–234. doi 10.1038/380231a0
- [6] Griessen R., Giebels I.A.M.E., Dam B. Optical Properties of Metal-hydrides: Switchable Mirrors. 2004. 75 p. http://www.nat.vu.nl/en/Images/ReviewSwitchableMirrors10AUG04_tcm208-85550.pdf
- [7] van der Sluis P., Ouwerkerk M., Duine P.A. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 3356–3358. doi 10.1063/1.119169
- [8] Richardson T.J., Slack J.L., Armitage R.D., Kosteki R., Farangis B., Rubin M.D. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 3047–3049. doi 10.1063/1.1371959
- [9] Richardson T.J., Slack J.L., Farangis B., Rubin M.D. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 1349–1351. doi 10.1063/1.1454218
- [10] Yoshimura K., Yamada Y., Okada M. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 4709–4711. doi 10.1063/1.1530378
- [11] Notten P.H.L., Kremers M., Griessen R. // J. Electrochem. Society. 1996. V. 143. P. 3348–3353. doi 10.1149/1.1837210
- [12] Armitage R., Rubin M., Richardson T., O'Brien N., Chen Y. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 1863–1865. doi 10.1063/1.124853
- [13] Ell J., Georg A., Arntzen M., Gombert A., Graf W., Wittwer V. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2007. V. 91. P. 503–517. doi 10.1016/j.solmat.2006.05.012
- [14] Borgschulte A., Gremaud R., de Man S., Westervaal R.J., Rector J.H., Dam B., Griessen R. // Appl. Surface Sci. 2006. V. 253. P. 1417–1423. doi 10.1016/j.apsusc.2006.02.017
- [15] Slack J.L., Locke J.C. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006. V. 90. P. 485–490. doi 10.1016/j.solmat.2005.02.015
- [16] van Gogh A.T.M., van der Molen S.J., Kerssemakers J.W.J., Koeman N.J., Griessen R. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 815–817. doi 10.1063/1.1306643
- [17] Farangis B., Nachimuthu P., Richardson T.J., Slack J.L., Meyer B.K., Perera R.C.C., Rubin M.D. // Solid State Ionics. 2003. V. 165. P. 309–314. doi 10.1016/j.ssi.2003.08.041
- [18] Bao S., Yamada Y., Okada M., Yoshimura K. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. L588–L590. doi 10.1143/JJAP.45.L588
- [19] Bao S., Tajima K., Yamada Y., Okada M., Yoshimura K. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. V. 92. P. 216–223. doi 10.1016/j.solmat.2007.02.023
- [20] Bao S., Tajima K., Yamada Y., Okada M., Yoshimura K. // Materials Transactions. 2008. V. 49. P. 1919–1921. doi 10.2320/matertrans.MRP2008117
- [21] Bao S., Yamada Y., Tajima K., Okada M., Yoshimura K. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2009. V. 93. P. 1642–1646. doi 10.1016/j.solmat.2009.05.002
- [22] Yamada Y., Bao S., Tajima K., Okada M., Yoshimura K. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 191910–1–191910–3. doi 10.1063/1.3138130
- [23] Yamada Y., Sasaki H., Tajima K., Okada M., Yoshimura K. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. V. 99. P. 73–75. doi 10.1016/j.solmat.2011.04.016
- [24] Yamada Y., Miura M., Tajima K., Okada M., Yoshimura K. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2013. V. 117. P. 396–399. doi 10.1016/j.solmat.2013.06.050
- [25] Yamada Y., Miura M., Tajima K., Okada M., Yoshimura K. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2014. V. 125. P. 133–137. doi 10.1016/j.solmat.2014.02.031
- [26] Tajima K., Yamada Y., Yoshimura K. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2014. V. 126. P. 227–236. doi 10.1016/j.solmat.2013.07.016
- [27] Yamada Y., Kitamura S., Miura M., Yoshimura K. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2015. V. 141. P. 337–340. doi 10.1016/j.solmat.2015.06.006

- [28] Zhang X.-L., Bao S.-H., Xin Y.-C., Cao X., Jin P. // *Frontiers of Materials Science*. 2015. V. 9. P. 227–233. doi 10.1007/s11706-015-0300-1
- [29] La M., Zhou H., Li N., Xin Y., Sha R., Bao S., Jin P. // *Appl. Surface Science*. 2017. V. 403. P. 23–28. doi 10.1016/j.apsusc.2017.01.106
- [30] Yamada Y., Ohura M., Yoshimura K. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018. V. 183. P. 48–51. doi 10.1016/j.solmat.2018.04.007
- [31] Liu Y., Chen J., Peng L., Han J., Deng N., Ding W., Chen W. // *Materials and Design*. 2018. V. 144. P. 256–262. doi 10.1016/j.matdes.2018.02.023
- [32] Liu Y., Chen J., Peng L., Deng N., Ding W. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 15205–15217. doi 10.1016/j.ijhydene.2019.04.099
- [33] Yoshimura K., Yamada Y., Bao S., Tajima K., Okada M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2007. V. 46. P. 4260–4264. doi 10.1143/JJAP.46.4260
- [34] Yoshimura K., Tajima K., Yamada Y., Okada M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49. P. 075701–1–075701–4. doi 10.1143/JJAP.49.075701
- [35] Yamada Y., Miura M., Tajima K., Okada M., Yoshimura K. // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2014. V. 126. P. 237–240. doi 10.1016/j.solmat.2013.06.041
- [36] van der Molen S.J., Nagengast D.G., van Gogh A.T.M., Kalkman J., Kooij E.S., Rector J.H., Griessen R. // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. P. 235116–1–235116–8. doi 10.1103/PhysRevB.63.235116
- [37] Janner A.-M., van der Sluis P., Mercier V. // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. P. 2173–2178. doi 10.1016/S0013-4686(01)00371-1
- [38] Yoshimura K., Yamada Y., Bao S., Tajima K., Okada M. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009. V. 93. P. 2138–2142. doi 10.1016/j.solmat.2009.03.023
- [39] Tajima K., Yamada Y., Bao S., Okada M., Yoshimura K. // *Surface & Coatings Technology*. 2008. V. 202. P. 5633–5636. doi 10.1016/j.surfcoat.2008.06.098
- [40] Development of a Switchable Mirror Sheet Using a New Gasochromic Method. Translation of AIST press release on January 23, 2013. http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2013/20130304/20130304.html
- [41] Yamada Y., Bao S., Tajima K., Okada M., Yoshimura K., Roos A. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008. V. 92. P. 1617–1620. doi 10.1016/j.solmat.2008.07.011
- [42] Tajima K., Yamada Y., Bao S., Okada M., Yoshimura K. // *Electrochem. and Solid-State Letters*. 2007. V. 10. P. J52–J54. doi 10.1149/1.2430568
- [43] Tajima K., Yamada Y., Bao S., Okada M., Yoshimura K. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 051908–1–051908–3. doi 10.1063/1.2761842
- [44] Tajima K., Yamada Y., Bao S., Okada M., Yoshimura K. // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 013512–1–013512–5. doi 10.1063/1.2829816
- [45] Tajima K., Yamada Y., Okada M., Yoshimura K. // *Thin Solid Films*. 2010. V. 519. P. 934–937. doi 10.1016/j.tsf.2010.09.021
- [46] Tajima K., Hotta H., Yamada Y., Okada M., Yoshimura K. // *Vacuum*. 2013. V. 87. P. 155–159. doi 10.1016/j.vacuum.2012.08.003
- [47] Tajima K., Yamada Y., Yoshimura K. All-solid-state Reflective Dimming Electrochromic Element Sealed with Protective Layer and Dimming Member Comprising the Same. Patent US 8773746 B2. 2014.