

ОБЗОР

**СВЕТОПРОЗРАЧНЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ ФИЛЬТРЫ
С ДИСПЕРГИРОВАННЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

© 2020 г. В. А. Майоров*

*Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
ул. Большая Санкт-Петербургская, 41, Великий Новгород, 173003 Россия***e-mail: Vitaly.Mayorov@novsu.ru*

Поступила в редакцию 04.09.2019 г.

После доработки 14.01.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

Ближнее инфракрасное излучение содержит примерно половину энергии солнечного излучения. После прохождения через окно оно не участвует в естественном освещении и вызывает перегрев помещения. Светопрозрачные инфракрасные фильтры не пропускают это излучение. Экономичный метод изготовления инфракрасных фильтров заключается в использовании диспергированных плазмонных наночастиц, которые ослабляют пропускаемое излучение вследствие локализованного плазмонного резонанса. В результате обобщения данных установлено, что лучшими свойствами по ослаблению ближнего инфракрасного излучения обладают наночастицы моносульфида меди, легированных цезием оксидных вольфрамовых бронз и гексаборида лантана. Приведены характеристики коммерческих образцов, используемых для изготовления светопрозрачных инфракрасных фильтров в виде пленок, пластиковых листов и ламинированных стекол.

Ключевые слова: плазмонные наночастицы, инфракрасный фильтр, ослабление излучения, спектр пропускания

DOI: 10.31857/S0132665120030129

ИНФРАКРАСНЫЕ ФИЛЬТРЫ С НИЗКОЭМИССИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ

На рис. 1 приведен спектр достигающего земной поверхности солнечного излучения [1]. Оно состоит из ультрафиолетового (УФ) с длиной волн в диапазоне $280 < \lambda < 380$ нм, видимого света ($380 < \lambda < 780$ нм) и ближнего инфракрасного (БИК) излучения ($780 < \lambda < 2500$ нм). Их доли в общем потоке солнечной энергии составляют: УФ – 3%, видимый свет – 44%, БИК излучение – 53%. После прохождения через окна БИК не участвует в естественном освещении и вызывает перегрев помещения. Для удаления этой теплоты и сохранения комфортных условий требуются значительные затраты энергии на охлаждение с помощью системы кондиционирования. Поэтому блокирование БИК излучения представляет важную задачу, особенно в теплых климатических зонах.

Падающее на оконное стекло солнечное излучение частично отражается ρ , частично поглощается α , и частично проходит τ сквозь стекло $\alpha + \tau + \rho = 1$. Поглощенное излучение преобразуется в теплоту, которая вызывает повышение температуры стекла и рассеивается в обе стороны конвекцией и тепловым излучением.

Инфракрасный (ИК) фильтр не пропускает УФ и БИК излучения и полностью пропускает видимый свет. Спектр пропускания идеального такого изделия изображен на рис. 1.

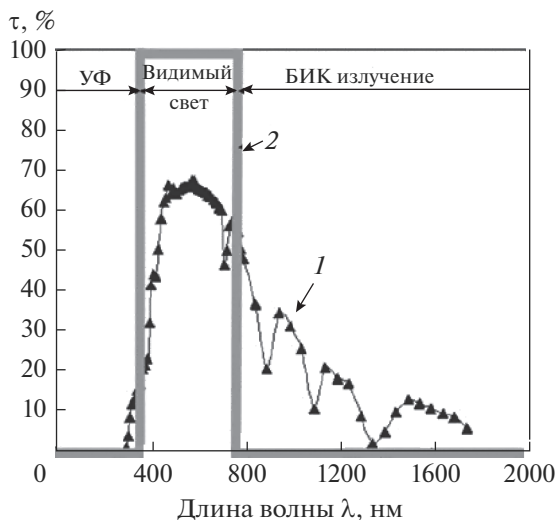


Рис. 1. Относительный спектр солнечного излучения (1) и спектр пропускания идеального фильтра (2) солнечного контроля [1].

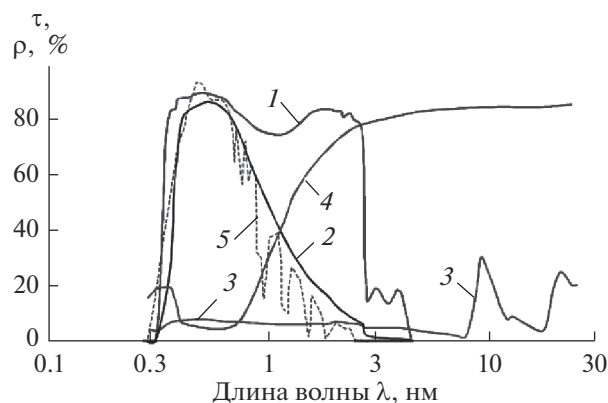


Рис. 2. Спектры пропускания (1, 2) и отражения (3, 4) бесцветного стекла (1, 3) и стекла с мягким низкоэмиссионным покрытием (2, 4) в сравнении со спектром 5 солнечного излучения на земной поверхности [2].

Выясним, что следует сделать с бесцветным стеклом для приближения его свойств к идеальному фильтру БИК излучения. Бесцветное флоат-стекло — основа для изготовления всех остальных видов стекол. Его спектральные характеристики изображены на рис. 2 — кривые 1 и 3 [2]. Оно хорошо пропускает все солнечное излучение, кроме части ультрафиолетового.

Для стекол часто используют оптические характеристики, усредненные по отдельным диапазонам солнечного излучения (ультрафиолет, видимый свет, ближнее и дальнее инфракрасное излучение) или по всему диапазону солнечного излучения. При этом используют соответствующие нижние индексы. Например, коэффициент пропускания: УФ излучения $\tau_{\text{УФ}}$, видимого света $\tau_{\text{вид}}$, БИК излучения $\tau_{\text{БИК}}$ и всего солнечного излуче-

ния τ_c . Для бесцветного флот-стекла толщиной 3 мм усредненные по всему диапазону солнечного излучения коэффициенты имеют значения: $\tau_c = 0.837$, $\rho_c = 0.075$, $\alpha_c = 0.088$.

Снижение пропускания БИК излучения стеклом достигается с помощью мягкого низкоэмиссионного покрытия, которое наносят на флот-стекло вакуумным магнетронным напылением [2–4]. Основу низкоэмиссионного покрытия составляет трехслойная структура, состоящего из слоя серебра, размещенного между двумя слоями содержащих свободные электроны оксидов. Эффект спектрального пропускания видимой и ближней инфракрасной частей солнечного излучения достигается за счет явления интерференции электромагнитных волн, вызванного наличием свободных электронов в этих трех слоях. Дополнительные слои наносят для защиты слоя серебра от окисления, улучшения образования серебряной пленки, повышения оптических свойств, стабильности и механической стойкости покрытия [3, 4]. В конечном итоге покрытие обычно состоит из 5–6 слоев с одним слоем серебра толщиной 10–15 нм при общей толщине покрытия 50–80 нм.

Покрытие с одним слоем серебра называется теплозащитным и его в однокамерном стеклопакете помещают на 3-ю поверхность – на внутреннюю поверхность внутреннего стекла. Спектры пропускания и отражения такого покрытия изображены в виде кривых 2 и 4 на рис. 2.

Низкоэмиссионное покрытие с одним слоем серебра практически полностью отражает тепловое излучение $2.5 < \lambda < 50$ мкм. Тем самым сокращаются потери теплоты излучением из помещения через окно в холодный зимний период. Но такое покрытие достаточно хорошо пропускает в помещение БИК излучение с длиной волны $780 < \lambda < 2500$ нм.

Для уменьшения поступления через окно солнечного БИК излучения на стекло наносят спектрально-селективное солнцезащитное низкоэмиссионное покрытие. Его изготавливают нанесением дополнительных второго и третьего слоев серебра вместе со вспомогательными слоями. При увеличении числа слоев серебра увеличивается отражение БИК излучения (рис. 3), а спектр пропускания приближается к прямоугольному спектру идеального ИК фильтра [5]. При этом каждый слой серебра снижает пропускание видимого света на 5–7%. Отдельная серебряная пленка без дополнительных слоев не пропускает видимый свет и для стекла с одной серебряной пленкой точка *a* – точка пересечения кривых 1 и 3 – находилась бы в области УФ-излучения слева от диапазона видимого света.

Нужно отметить, что промышленная технология вакуумного магнетронного напыления низкоэмиссионных покрытий на стекла оконного формата отработана сравнительно недавно – в 1990-е гг. [2–4].

Эту технологию использовали для изготовления спектрально-селективных полимерных пленок. Такие пленки наклеивают на оконные и автомобильные стекла. Прозрачная полимерная пленка обычно имеет толщину 75 мкм и выполняется из политэтилентерефталата, полиэфира или арамидной ткани (кевлар). Оптические свойства спектрально-селективных стекол и пленок с низкоэмиссионным покрытием аналогичного состава примерно одинаковы, так же как и их стоимости. Для пленок, наклеенных на бесцветное стекло толщиной 3 мм, основные оптические характеристики приведены в табл. 1. Все пленки отражают примерно половину солнечной энергии ($\rho_c \sim 50\%$) в основном за счет отражения БИК излучения [6].

Стекла и пленки со спектрально-селективным солнцезащитным покрытием обладают свойствами ИК-фильтров, но имеются серьезные недостатки: высокая стоимость (см. табл. 1), не пропускают (отражают) электромагнитное излучение с длиной волны больше 1 мкм. В этот диапазон попадают радиоволны. В настоящее время, когда практически каждый человек пользуется мобильным устройством, экранирование радиосвязи окнами является серьезным недостатком.

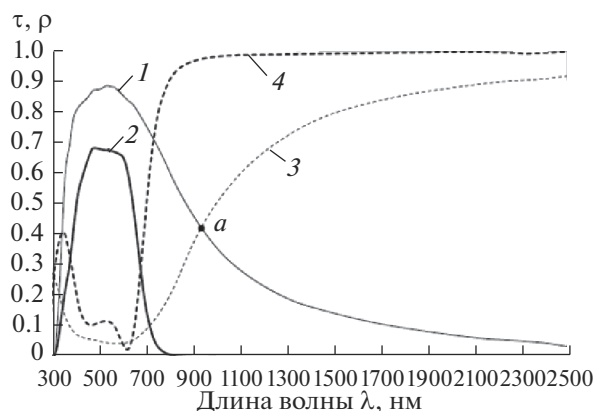


Рис. 3. Спектры пропускания (1, 2) и отражения (3, 4) низкоэмиссионных стекол с одним (1, 3) и тремя (2, 4) слоями серебра производства компании *Saint Gobain* [5].

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Начало XXI в. ознаменовалось успехами в развитии технологии изготовления наночастиц (частицы размером 5–100 нм) и диагностической техники для исследования их свойств. Были выявлены удивительные оптические свойства наночастиц (НЧ), а именно, их способность селективно взаимодействовать со светом, которая изменяется в зависимости от диапазона излучения и размеров НЧ [7]. Появилась возможность изготавливать материалы, которые могут выборочно ослаблять нужные части спектра падающего излучения.

Первые работы, посвященные изучению плазмонных колебаний в НЧ, опубликованы в начале XX в. К началу XXI в. сформировался раздел науки – наноплазмоника [8]. Свойства оптических явлений в металлических НЧ определяются в результате решения уравнений Максвелла с соответствующими граничными условиями на поверхности раздела. Такие решения, полученные еще в начале XX в., применимы для описания плазмонных явлений в сферических НЧ или на границе раздела “металл–диэлектрик” [8].

В металлах имеются свободные электроны, которые образуют электронный газ (облако) высокой плотности. Плотность электронов в золоте (Au) – 5.9×10^{22} , в серебре (Ag) – 5.76×10^{22} и меди (Cu) – 8.45×10^{22} электронов в кубическом сантиметре (см^3).

Таблица 1. Характеристики спектрально-селективных пленок с низкоэмиссионным покрытием [6]. Цена указана по состоянию на июль 2014 г.

Пленка	LX 70	ClearView ICE 60	Prestige 70	e-Lite 70	EnerLogic 70
Фирма-изготовитель, страна	Solar Gard, USA	Smart Films, USA	3M, USA	Hanita Coating RCA Ltd, Israel	MEP Llummar, USA
$\tau_{\text{вид}}, \%$	72	64	69	66	70
$\rho_{\text{вид}}, \%$	9	16	9	15	8
$\rho_{\text{с}}, \%$	55	58	50	52	49
Цена, \$ м ²	165	141	154	126.5	194

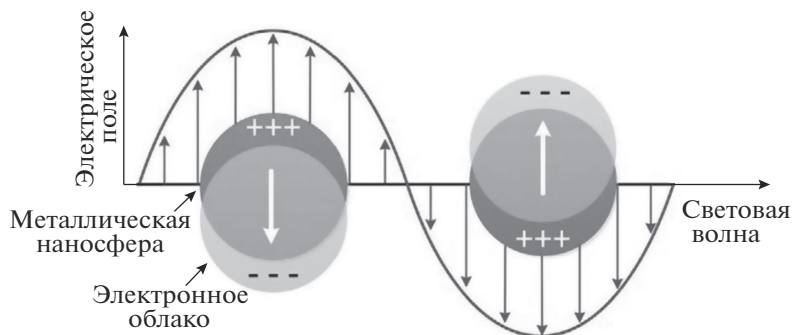


Рис. 4. Схема локализованного плазмона в металлических сферических наночастицах. Переменное электрическое поле световой волны периодически вытесняет облако свободных электронов к поверхности НЧ, которые затем испытывают восстанавливающее воздействие со стороны кристаллической решетки положительно заряженных ионов.

В НЧ металлов свободные электроны могут совершать коллективные колебания под воздействием внешнего электромагнитного поля.

Частота собственных коллективных колебаний свободных электронов за счет электростатических сил называется плазменной частотой ω_p или частотой объемного плазмона и определяется из соотношения:

$$\omega_p = (ne^2/m^* \epsilon_0)^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь n – концентрация свободных электронов, e – заряд электрона; m^* – эффективная масса электрона внутри НЧ; ϵ_0 – проницаемость вакуума.

Свет с частотой ниже плазменной от металлической поверхности отражается, потому что электроны в металле экранируют электрическое поле световой электромагнитной волны. В большинстве металлов плазменная частота находится в УФ области спектра, делая их отражающими (блестящими) в видимом диапазоне, а также непрозрачными для теплового и БИК излучения, и для радиоволн.

Локализованный плазмон – коллективное возбуждение колебаний электронного газа и электромагнитного поля в металлических НЧ (рис. 4). Локализованный плазмон возможен только в НЧ и в тонких пленках, размеры которых значительно меньше (не менее чем примерно в пять раз) длины волны λ падающего электромагнитного излучения. Такие НЧ называют плазмонными.

Частота локализованного в металлической НЧ плазмона ω_{lp} (плазменная частота) зависит от ее формы и размеров и обычно меньше плазменной частоты ω_p . Между их величинами выполняется соотношение:

$$\omega_{lp} = [\omega_p^2 / (1 + 2\epsilon_m) - \gamma^2]^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь ϵ_m – диэлектрическая постоянная окружающей среды; γ – параметр затухания, пропорционален частоте столкновений свободных электронов. На величину частоты локализованного плазмона значительное влияние оказывают также свойства окружающей среды, а именно, диэлектрическая постоянная ϵ_m .

Когда частота внешнего электромагнитного излучения приближается к частоте ω_{lp} плазмона, происходит локализованный плазмонный резонанс (ЛПР).

Соотношение (2) справедливо для сферических НЧ. Свойства локализованных плазмонов критически зависят от формы НЧ, что позволяет настраивать систему их

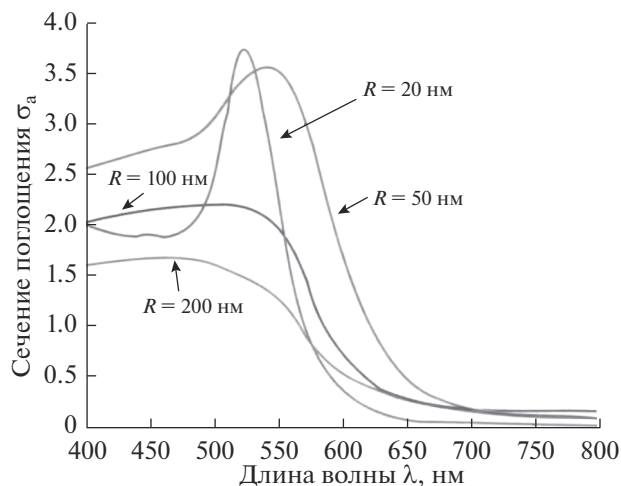


Рис. 5. Зависимость сечения поглощения помещенной в воду золотой сферической частицы от длины волны облучения при различных радиусах R частицы [8].

резонансов на эффективное взаимодействие со светом. При резонансе происходит резкое увеличение поглощения энергии падающего излучения и преобразование ее в энергию колебаний электронного облака. Поглощенное излучение затем поглощается или рассеивается.

Абсорбция — необратимый процесс, в котором некоторая часть энергии падающего света преобразуется в тепло обычно в виде резистивных потерь при колебании электронов внутри НЧ. Рассеяние — процесс, в котором энергия падающего света сохраняется, но направление излучения при этом изменяется. Для характеристики этих процессов используют понятия сечений поглощения σ_a и рассеяния σ_{sc} . Сумма этих сечений $\sigma_{ex} = \sigma_a + \sigma_{sc}$ определяет сечение ослабления (экстинкции) потока излучения.

Сечение поглощения описывает поглощенную в НЧ энергию и выражается через отношение поглощенной энергии к потоку энергии на сечение НЧ в падающей волне. Отношение этих энергий можно выразить в относительных единицах σ_a в виде отношения сечения поглощения к площади поперечного сечения НЧ. При взаимодействии потока света с телами обычных размеров величину этого отношения называют коэффициентом поглощения $\alpha = \sigma_a$.

Сечение рассеяния характеризует ту часть падающей на НЧ энергии, которая после взаимодействия с ней рассеивается в различных направлениях. Эту величину также выражают в относительных единицах σ_{sc} в виде отношения сечения рассеяния к площади поперечного сечения НЧ.

Взаимодействие НЧ с потоком падающего света в значительной мере определяется их размером (рис. 5). Максимум кривых сечения поглощения отвечает ЛПР, который наблюдается в НЧ радиусом от 20 до 50 нм. С увеличением размера НЧ резонансная длина волны возрастает — происходит “красный” сдвиг вправо.

У приведенных на рис. 5 данных отчетливо проявляется характерная особенность взаимодействия металлических НЧ с потоком света — сечение поглощения значительно превышает единицу для потока излучения с длиной волны меньше ~ 600 нм. НЧ поглощает больше энергии, чем на нее падает — она не только не пропускает свет, но и прихватывает часть из проходящего мимо потока.

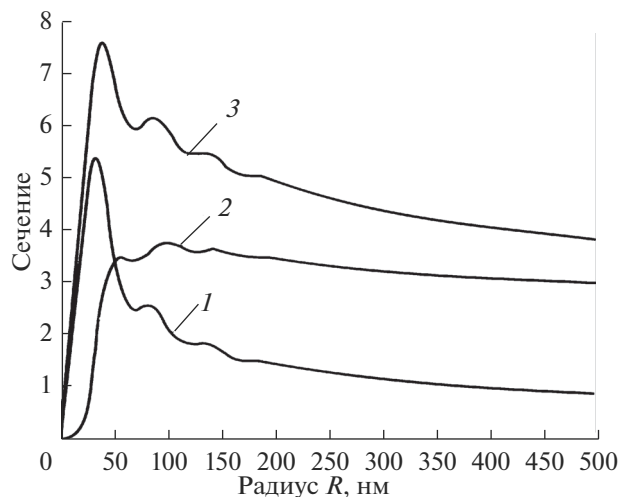


Рис. 6. Зависимость сечений поглощения σ_a (1), рассеяния σ_{sc} (2) и экстинкции σ_{ex} (3) помещенной в воду золотой сферической частицей от ее радиуса при длине волны облучения $\lambda = 532$ нм [8].

На рис. 6 отражено влияние размера золотых сферических НЧ на величину сечений поглощения σ_a , рассеяния σ_{sc} и экстинкции σ_{ex} при фиксированной длине волны 532 нм. С изменением размера НЧ изменяется не только общая величина ослабления потока энергии (сечение экстинкции), но изменяется также и соотношение между долями поглощенной и рассеиваемой энергии. Резонанс имеет место в НЧ радиусом около 40 нм. Для НЧ радиусом меньше 50 нм преобладает поглощение, для более крупных НЧ преобладает рассеяние света.

Во всех вариантах НЧ и поглощают, и рассеивают значительно больше энергии, чем падает на них. Такие результаты разительно отличаются от взаимодействия света с телами обычных размеров, для которых каждый из коэффициентов пропускания τ , отражения ρ и поглощения α всегда меньше единицы, и лишь их сумма равна единице.

Наглядное представление об изменении характера взаимодействия НЧ с потоком света при изменении длины волны и переходе через резонанс приведено на рис. 7 [9]. Здесь показано распределение потока энергии в среднем сечении наносферы, радиус которой около 20 нм и в 20 раз меньше длины волны ($\lambda/R = 20$). Поток света направлен слева. Белые линии — это линии потока энергии.

На рис. 7а, б показано изменение структуры потока энергии около гипотетической НЧ при различных значениях диэлектрической постоянной и одинаковой длине волны. В варианте на рис. 7а сечения рассеяния и поглощения много меньше поперечного сечения. НЧ практически не вносит возмущения в поток и поэтому почти невидима. Большинство линий потока энергии проходят мимо НЧ и лишь немногие из них заканчиваются внутри НЧ. В варианте на рис. 7б увеличение сечения поглощения свидетельствует о приближении к плазмонному резонансу. Многие линии потока энергии заканчиваются внутри НЧ, характеризуя большие потери вследствие поглощения. Основная часть из них входит спереди, и небольшая часть — сзади.

При дальнейшем увеличении сечений поглощения и рассеяния линии тока приобретают вихревой характер. На рис. 7в, г изображена вихревая структура потока энергии около серебряной НЧ при длинах волн 354 и 367 нм. В первом варианте длина волны меньше длины волны резонанса, во втором — больше. В обоих режимах поток

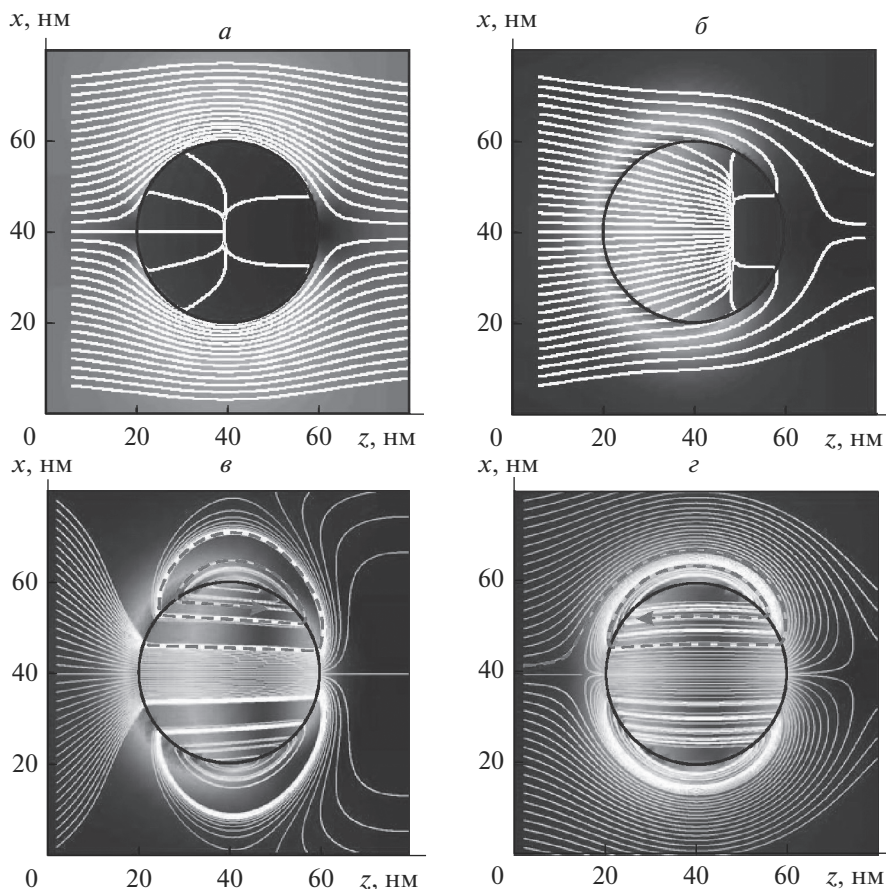


Рис. 7. Пространственное распределение потока энергии около и внутри сферической наночастицы радиусом R приблизительно 20 нм ($\lambda/R = 20$) в плоскости, содержащей направление распространения (слева направо) и вектор поляризации падающей волны [9]. Белые сплошные линии изображают линии потока энергии. Штриховые линии показывают вихревую структуру. Варианты *a*, *б* соответствуют приближению к плазмонному резонансу, варианты *в*, *г* соответствуют режимам вблизи плазмонного резонанса по обе стороны от резонансной длины волны $\lambda_p \sim 360$ нм: гипотетическая наносфера ($\sigma_a = 0.47$, $\sigma_{sc} = 0.03$, $\lambda = 400$ нм) (*a*), гипотетическая наносфера ($\sigma_a = 3.6$, $\sigma_{sc} = 0.24$, $\lambda = 400$ нм) (*б*), серебряная наносфера ($\sigma_a = 5.8$, $\sigma_{sc} = 1.8$, $\lambda = 354$ нм) (*в*), серебряная наносфера ($\sigma_a = 4.1$, $\sigma_{sc} = 2.0$, $\lambda = 367$ нм) (*г*).

энергии около НЧ существенно возмущен. Режимы отличаются характером и направлением вихрей. В первом варианте поток энергии сначала проникает внутрь НЧ около ее центральной линии, проходит сквозь нее, на выходе потоки разделяются и затем по спиральной траектории несколько раз проходят сквозь нее. Во втором варианте поток энергии сначала огибает НЧ снаружи, входит в нее с тыла вдоль центральной линии и затем несколько раз проходит сквозь НЧ по спиральной траектории. Направления вихрей в двух вариантах противоположные.

Приведенные на рис. 7 графические схемы направления потоков энергии, особенно наличие вихревых структур в НЧ, дают наглядную интерпретацию того факта, что сечения поглощения и рассеяния могут быть много больше геометрического сечения

НЧ. При переходе от варианта на рис. 7а к вариантам на рис. 7б–г возрастает количество линий потока энергии, завершающих свой путь внутри НЧ. В последних двух вариантах основная доля энергии, входящей слева в поле рисунка, поглощается НЧ.

При ЛПР напряженность локального электрического поля на поверхности НЧ может в десятки раз превышать напряженность падающего поля. Электрическое поле высокой интенсивности внутри НЧ приводит к эффекту резонансного поглощения в металле и к интенсивному нагреванию НЧ [10].

В настоящее время обычно используют металлические НЧ из благородных металлов (серебро, золото), на поверхности которых не образуется оксидная пленка. Серебро создает наиболее интенсивный ЛПР. Такие НЧ обладают следующими свойствами: взаимодействуют с солнечным излучением в диапазоне видимого света и пропускают БИК излучение, большая стоимость металлических НЧ. Стоимость золотых сферических НЧ диаметром 10 нм примерно в 1000 раз выше стоимости металла, из которого они сделаны [7], используются там, где стоимость не имеет существенного значения.

Чрезмерно высокая стоимость золотых и серебряных НЧ ограничивает их применение даже в тех случаях, когда эффективность их использования достаточно высока.

ИНФРАКРАСНЫЕ ФИЛЬТРЫ С ДИСПЕРГИРОВАННЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Концентрация электронов в различных металлах примерно одинакова ($\sim 5\text{--}6 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$), поэтому в большинстве металлов плазменная частота находится в ультрафиолетовой области спектра. Легирование металлами не проводящих электричество материалов позволяет изменять концентрацию электронов в них на уровне $10^{18}\text{--}10^{22} \text{ см}^{-3}$ и тем самым регулировать длину волны ЛПР в диапазоне от видимого света до БИК излучения в соответствии с соотношением (2).

ИК фильтры с использованием диспергированных плазмонных наночастиц (ДПНЧ) из легированных оксидных материалов обладают рядом преимуществ: высокое светопропускание в сочетании с низким поступлением солнечной теплоты, прозрачность для радиоволн, низкая стоимость.

В период с 1995 по 2007 гг. появились первые публикации с результатами исследований и предложениями по использованию ДПНЧ легированных оксидов в качестве ИК-фильтров [11]. основополагающие результаты получены сотрудниками японской компании Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (SMM) [1, 11].

В последующие годы число таких исследований существенно возрастает. Обобщение результатов исследований свойств и методов изготовления НЧ из легированных металлических оксидов выполнено в обзорных работах [12, 13], список использованных источников в которых содержит 374 и 611 наименований соответственно.

Были выполнены исследования оптических свойств ДПНЧ из различных материалов: ИТО – Indium Tin Oxide – легированный оловом оксид индия $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, АТО – Antimony doped Tin Oxide – легированный сурьмой оксид олова $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, АЗО – Aluminum doped Zinc Oxide – легированный алюминием оксид цинка ZnO:Al , редкоземельные гексабориды LaB_6 , восстановленные оксиды вольфрама $\text{WO}_{2.72}$ и $\text{WO}_{2.83}$. Однако все эти материалы обладают индивидуальными недостатками. НЧ редкоземельных гексаборидов сложны в изготовлении. ДПНЧ ИТО поглощают БИК излучение только с длиной волны больше 1500 нм. Кроме того, индий редкий и достаточно дорогой металл.

В ходе исследований и сравнений было установлено, что лучшими свойствами обладают вольфрамовые оксидные бронзы M_xWO_3 . Эти материалы получают при легировании триоксида вольфрама WO_3 щелочными металлами Li, Na, K, Cs, Rb, а также ионами NH_4^+ .

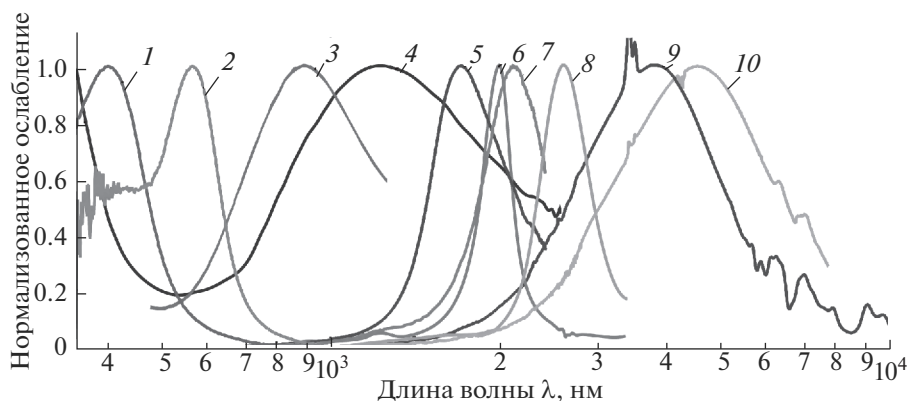


Рис. 8. Нормализованные спектры оптического ослабления ДПНЧ в растворах и полимерных пленках [14]. Ag (1); Au (2); $WO_{2.83}$ (3); Cs_xWO_3 (4); ITO (16.8% Sn) (5); ICO – Indium doped Cadmium Oxide – легированный индием оксид кадмия CdO:In (16.2% In) (6); ITO (4.4% Sn) (7); ICO (1.5% In) (8); AZO (5.5% Al) (9); AZO (3.5% Al) (10).

На рис. 8 приведены нормализованные спектры оптического ослабления ДПНЧ металлов и легированных оксидов металлов в прозрачных растворах и полимерных пленках. ДПНЧ ослабляют проходящее излучение в узком диапазоне около резонансной частоты [14]. Положение максимума полосы ослабления соответствует резонансной частоте, в основном определяется концентрацией свободных электронов, и сдвигается влево по мере ее увеличения. Здесь следует отметить значительно превышающую остальные ширину полосы ослабления вольфрамовой оксидной бронзы Cs_xWO_3 .

Для некоторых легированных оксидов (ITO, ICO, AZO) приведены по две зависимости при различных концентрациях легирующих добавок. При начальном увеличении содержания легирующей добавки до некоторой оптимальной величины концентрация свободных электронов возрастает и спектр ослабления перемещается влево в сторону более коротких волн. При дальнейшем увеличении концентрации легирующей добавки спектр ослабления перемещается обратно (вправо). Для ДПНЧ ITO оптимальная концентрация олова равна 10% [15, 16]. Значительное влияние на положение максимума полосы поглощения оказывает также и размер НЧ. При одинаковом содержании олова 10% увеличение размера НЧ ITO от 6.3 до 16.2 нм приводит к “красному” сдвигу максимума полосы поглощения от 1600 до 1978 нм [15]. При этом полоса поглощения расширяется.

За счет изменения концентрации легирующих добавок, размеров и формы НЧ можно в широких пределах изменять и регулировать характер ослабления (рассеяние или поглощение), а также его положение в диапазоне солнечного излучения, где происходит это взаимодействие.

Гексаборид лантана LaB_6 . Свойство ДПНЧ LaB_6 проявлять высокую поглощательную способность БИК излучения обнаружено сотрудниками японской компании Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (SMM) в 1997 г. [1]. Подробная история развития исследований, патентования, наиболее содержательные результаты по оптическим свойствам и исчерпывающая библиография по этому вопросу приведены в работах [1, 11, 17].

Результаты подробного исследования оптических свойств ДПНЧ LaB_6 приведены в работе [11]. Исходный порошок LaB_6 получали синтезом в электрической вакуумной печи при температуре 1500°C. Готовый продукт состоит из твердых частиц со средним размером 1230 нм. Для получения НЧ порошок размалывали в шаровой мельнице.

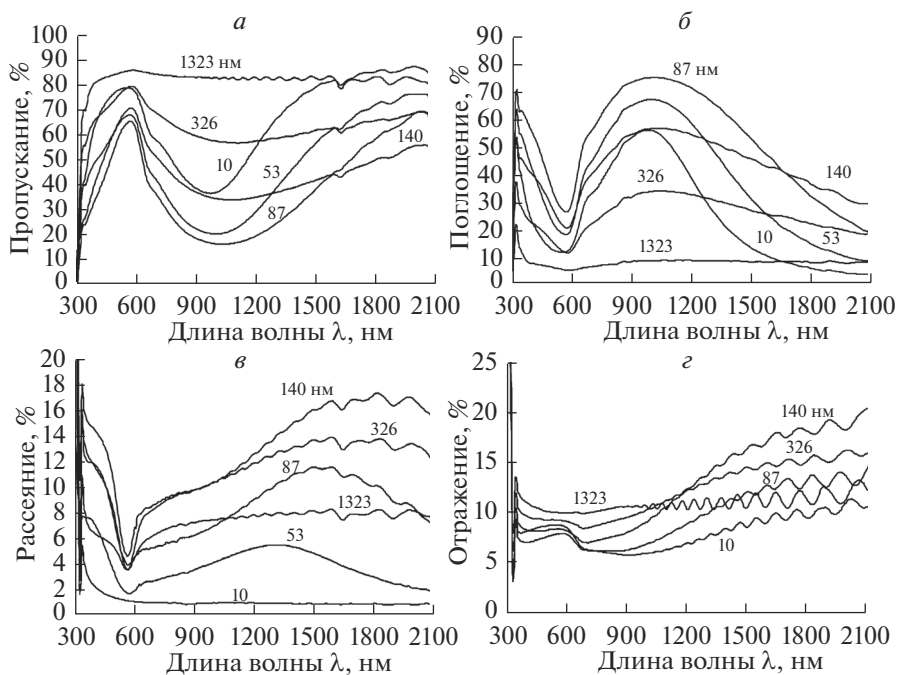


Рис. 9. Спектральные свойства акриловой пленки толщиной 8.3 мкм с ДПНЧ LaB₆ фракций различного среднего размера от 10 до 1323 нм с поверхностной плотностью 0.11 г/м² [11]: пропускание $\tau = (\tau_r + \tau_d)$ – направленное и рассеянное пропущенные излучения (а); поглощение $\alpha = 1 - \tau - \rho$ (б); рассеяние $\sigma = (\tau_d + \rho_d)$ – пропущенное и отраженное рассеянные излучения (в); отражение $\rho = (\rho_r + \rho_d)$ – зеркально и диффузно отраженные излучения (г).

Форма полученных НЧ значительно отличается от сферической при существенном разбросе их размеров.

Суспензия порошка в акриловом полимере равномерно распределяется по поверхности пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) толщиной 50 мкм и подвергается полимеризации под воздействием УФ излучения. В итоге на поверхности ПЭТ пленки образуется полимерная акриловая пленка толщиной 8.3 мкм с равномерно диспергированными НЧ LaB₆, содержание которых составляет 0.11 г/м². Порошок фиолетово-черного цвета, при добавлении в прозрачную пленку придает пленке зеленоватый оттенок.

Подробная информация по оптическим свойствам полимерной пленки с ДПНЧ LaB₆ различных фракций приведена на рис. 9. Уникальные спектрофотометрические данные получены с использованием интегрирующей сферы при нескольких положениях исследуемого образца. Обычно приводится только спектр направленного пропускания.

На основании приведенных на рис. 9 экспериментальных данных и сравнения их с результатами расчета авторы сделали заключение, что ЛПР является причиной наблюдаемого на рис. 9б увеличения поглощения излучения в БИК диапазоне с центром около ~1000 нм для НЧ LaB₆ размером от 10 до 326 нм. При этом в диапазоне БИК излучения отчетливо наблюдаются все отмеченные ранее на рис. 5 и рис. 6 особенности

взаимодействия ДПНЧ с излучением. Максимумы кривых поглощения на рис. 9б сдвигаются вправо и возрастают по мере увеличения размера НЧ от 10 до 87 нм, а затем снижаются при дальнейшем увеличении их размера до 326 нм. Для соответствующей максимуму поглощения длины волны ~ 1100 нм отчетливо соблюдаются приведенные на рис. 6 зависимости интенсивностей поглощения и рассеяния от размера НЧ. Пленка с исходным порошком частиц 1323 нм не проявляет заметного ослабления излучения.

Отсутствие резко выраженных максимумов на кривых поглощения вызвано отклонением формы НЧ от сферической и разбросом их размеров в каждой фракции, а также многократным рассеянием и поглощением света, отраженного от отдельных диспергированных в объеме пленки НЧ.

Отражательная составляющая во всем диапазоне БИК излучения $\lambda > 800$ нм мала ($\rho \sim 5\text{--}15\%$) для всех фракций. Такие результаты значительно отличаются от больших значений коэффициента отражения $\rho > 80\%$ низкоэмиссионных покрытий (рис. 3).

Следует отметить, что позднее разработан метод синтеза нанокристаллов LaB_6 в растворе при атмосферном давлении и умеренной температуре около 360°C [18]. Нанокристаллы вырастают легко контролируемого размера от 2 до 5 нм. Причем НЧ получают в виде суспензии, легко внедряемой в полимерные матрицы, включая полиметилметакрилат или полистирол, используемые для изготовления пленок и твердых покрытий.

Вольфрамная бронза $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$. Триоксид вольфрама WO_3 – непроводящее электрический ток вещество, которое становится электропроводником при легировании широким набором щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba), ионами NH_4^+ [19]. Легированный триоксид вольфрама M_xWO_3 относится к семейству вольфрамовых оксидных бронз, имеющих гексагональную кристаллическую структуру. Легирующий элемент М занимает все регулярные вакансии в гексагональной решетке при максимальном соотношении $\text{M}/\text{W} = 0.33$. Среди вольфрамовых бронз $\text{M}_{0.33}\text{WO}_3$ цезиевая бронза $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ обладает наилучшими свойствами поглощать БИК излучение.

Свойство ДПНЧ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ поглощать БИК излучение выявлено сотрудниками японской компании Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (SMM) в 2004 г. Подробная история развития исследований, патентования, наиболее значительные результаты и исчерпывающая библиография по этому вопросу приведены в работе [20].

В начале НЧ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ получали традиционным способом реакции в твердой фазе при температуре около 800°C в инертной среде с последующим длительным размолом продукта [20]. Готовый порошок содержит неоднородные по размеру НЧ неровной формы. Позднее был разработан экономичный способ синтеза в растворе при сверхкритических давлении и температуре, позволяющий получать однородные по размеру и форме продолговатые НЧ диаметром ~ 15 и длиной ~ 50 нм [21–23].

На рис. 10 приведены спектральные характеристики продолговатых ДПНЧ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$. НЧ равномерно диспергированы в прозрачной полимерной пленке толщиной ~ 1 мкм, плотность НЧ в пленке $0.5 \text{ г}/\text{м}^2$ [22].

Для сравнения на рис. 10 приведены спектральные свойства сплошной нанопленки ИТО. ДПНЧ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ интенсивно поглощают БИК излучение в диапазоне $800 < \lambda < 2000$ нм. Отражательная способность ДПНЧ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ очень мала $\rho_r \sim 5\%$.

ДПНЧ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ по сравнению с ДПНЧ других легированных оксидов имеют очень широкую полосу поглощения БИК излучения (рис. 8, 10), что обусловлено наличием двух одновременно действующих механизмов [24]. Основной механизм – плазмонный резонанс с центром полосы поглощения около 1550 нм. Второй, вспомогательный – поляронный механизм поглощения с центром полосы около 880 нм. Свобод-

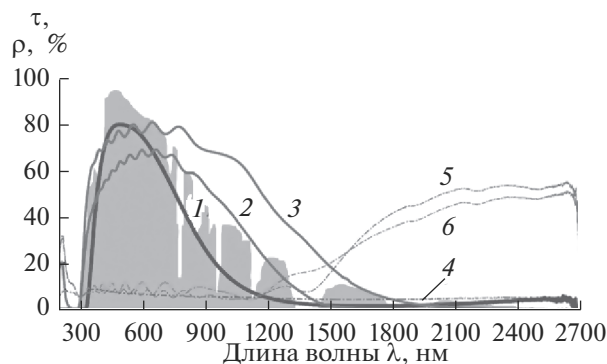
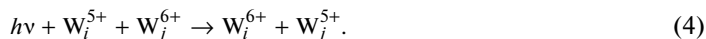


Рис. 10. Спектры пропускания (1, 2, 3) и отражения (4, 5, 6) полимерной пленки с ДПНЧ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (1, 4) и двух сплошных нанопленок *ITO* (2, 5 и 3, 6) различной толщины на кварцевом стекле [22]. Полимерная пленка толщиной ~ 1 мкм, плотность частиц $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ в пленке 0.5 г/м^2 . Теневой фон изображает относительный спектр солнечного излучения на уровне моря.

ные электроны, отделяющиеся от внедренных внутрь структуры WO_3 атомов Cs, локализируются на ионах металла W_i^{6+} , уменьшая их заряд до W_i^{5+} и образуя малые поляроны:



Поглощая фотоны солнечного света с энергией около $h\nu \sim 1.4$ эВ, эти электроны получают энергию, достаточную для перехода на соседние ионы W_j^{6+} (межвалентный перенос или перенос поляронов) в соответствии с уравнением:



При переходе с одного иона на другой электроны поглощают фотоны с энергией в полосе с центром около 880 нм в области БИК излучения, а также частично в прилегающей правой части диапазона видимого света, что вызывает окрашивание проходящего солнечного света в голубой цвет [25, 26]. Поскольку концентрация свободных электронов в НЧ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ постоянна, то интенсивность окраски определяется поверхностной плотностью НЧ в пленке.

Моносulfид меди CuS. ЛПР в диапазоне БИК излучения в ДПНЧ полупроводникового моносulfида меди CuS выявлен в 2009 г. [27]. Доступность исходных реагентов и простая технология синтеза кристаллических НЧ CuS обусловили пристальное внимание исследователей к этому соединению [28–33].

Кристаллическая структура CuS – ковеллин – сложная трехслойная, в виде тригонального слоя состава CuS (CuS_3), заключенного между двумя тетраэдрическими слоями состава Cu_2S_2 (CuS_4). Каждый тройной слой CuS_4 – CuS_3 – CuS_4 связан по вертикали с соседним тройным слоем дисulfидными связями (S–S). Толщина шестислойной структуры 1.63 нм. Шестислойную структуру можно разделить на элементарные вертикальные ячейки (Cu_6S_6). Дисulfидные связи (S–S) создают две свободные дырки в валентных связях каждой ячейки – по одной на каждые 6 атомов. Это обеспечивает высокую концентрацию свободных носителей положительного заряда $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что несколько меньше 1/6 концентрации свободных электронов в Cu.

В отличие от металлов и оксидов металлов, в которых ЛПР вызван коллективным колебанием свободных электронов, CuS – первое выявленное соединение, в котором

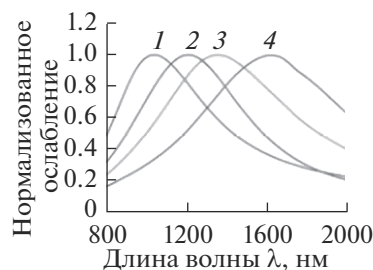


Рис. 11. Экспериментальные спектры ослабления излучения плоскими ДПНЧ CuS шестиугольной формы одинаковой толщины $h = 4$ нм и различного диаметра d [30]: $d = 7.5$ (1); 13 (2); 21 (3); 34 нм (4).

ЛПР обусловлен коллективным колебанием свободных дырок с положительным зарядом. Высокая концентрация носителей заряда обеспечивает высокую интенсивность ЛПР и расположение его максимума в левом краю диапазона БИК излучения. Аналогичными свойствами обладают также НЧ других халькогенидов меди – CuSe, CuTe [13].

При обычных условиях синтеза получают монодисперсные плоские шестиугольные НЧ CuS. Регулированием условий синтеза достигается контроль размера и формы изготавливаемых шестиугольных НЧ [29–32] или НЧ другой формы [33].

На положение максимума ЛПР влияет размер НЧ CuS. На рис. 11 приведены экспериментальные данные по спектру ослабления излучения плоскими ДПНЧ шестиугольной формы одинаковой толщины $h = 4$ нм различного диаметра. С увеличением диаметра частиц d максимум ЛПР сдвигается вправо.

В плоских НЧ интенсивность ЛПР зависит от направления падающего излучения. При направлении излучения вдоль плоскости частицы интенсивность ЛПР значительно больше, чем в варианте, когда излучение направлено по нормали к плоскости НЧ. В реальных условиях ДПНЧ имеют произвольную ориентацию относительно падающего излучения. Экспериментальные результаты являются совокупностью данных для ДПНЧ произвольного расположения, но фактически отражают данные для ЛПР в плоскости НЧ вследствие его преобладающего вклада.

На рис. 12 приведены расчетные результаты, характеризующие изменение спектра ослабления излучения плоскими НЧ при изменении их положения относительно направления падающего излучения. Крайние значения угла отвечают направлению излучения вдоль плоскости НЧ ($\theta = 0^\circ$) и по нормали к ней ($\theta = 90^\circ$) соответственно. По мере увеличения угла θ между плоскостью НЧ и направлением излучения интенсивность ЛПР уменьшается, а его максимум сдвигается влево. Причем для НЧ различного диаметра d максимум при $\theta = 90^\circ$ расположен около 950 нм.

На рис. 13 приведены экспериментальные данные по оптическим свойствам прозрачной полимерной пленки с ДПНЧ CuS. Плоские НЧ шестиугольной формы толщиной 30 нм и диаметром 150–250 нм равномерно произвольно диспергированы в пленке полидиметилсилоксана (ПДМС) толщиной 0.8 мм. Максимум ослабления, вызванный ЛПР в этих НЧ, расположен около 1137 нм. С увеличением концентрации ДПНЧ светопропускание пленки уменьшается, но пропускание БИК излучения снижается значительно больше. Следует отметить, что при концентрации ДПНЧ 0.10% по весу и больше, БИК излучение ослабляется равномерно во всем диапазоне $\lambda > 1150$ нм – величина τ остается постоянной.

Сравнение свойств ДПНЧ. На рис. 13, 14 приведены спектры пропускания ДПНЧ, наиболее подходящих для изготовления ИК фильтров. Снижение пропускания БИК излучения в них достигается в основном за счет поглощения [31, 34].

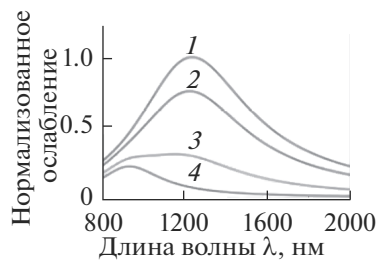


Рис. 12. Расчетные спектры ослабления излучения плоскими НЧ CuS при различных углах наклона θ между падающим излучением и плоскостью НЧ: $\theta = 0^\circ$ (1); 30° (2); 60° (3); 90° (4). Диаметр НЧ $d = 13$ нм, толщина $h = 4$ нм [30].

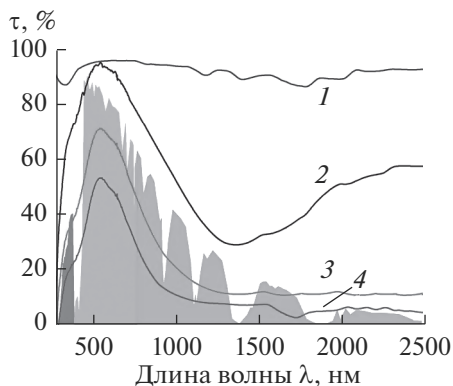


Рис. 13. Спектры пропускания пленки ПДМС с ДПНЧ CuS различной концентрации [31]. Толщина пленки 0.8 мм. Концентрация ДПНЧ CuS (% по весу): 0.0 (1); 0.05 (2); 0.10 (3); 0.20 (4). Теневой фон изображает относительный спектр солнечного излучения на уровне моря.

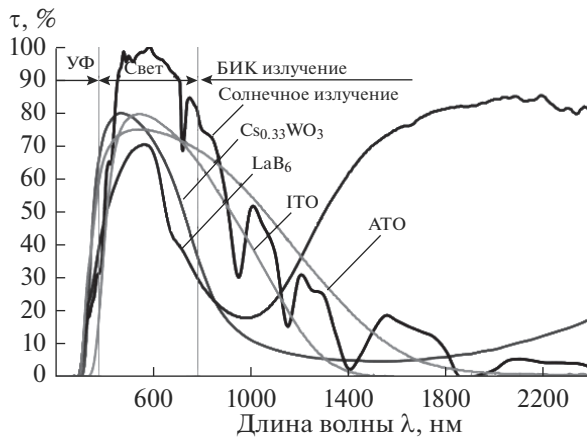


Рис. 14. Спектр солнечного излучения и спектры пропускания коммерческих продуктов ДПНЧ [34].

Таблица 2. Средние значения коэффициентов пропускания пленки ПДМС толщиной 0.8 мм с ДПНЧ CuS [31]

Концентрация ДПНЧ		$\tau_{УФ}$	$\tau_{вид}$	$\tau_{БИК}$
% по весу	г/м ²	%	%	%
0.05	0.386	58.9	90.1	51.6
0.10	0.772	29.4	63.0	21.9
0.20	1.544	15.4	44.6	12.4

Характеристики ДПНЧ ИТО, АТО соответствуют оптимальному содержанию легирующих добавок. Для АТО это достигается при весовом содержании сурьмы ~10%. Для ИТО оптимальное содержание легирующего олова ~10% [15, 16]. ДПНЧ обоих этих веществ недостаточно хорошо поглощают БИК излучение в диапазоне 800–1200 нм.

ДПНЧ CuS, Cs_{0.33}WO₃ и LaV₆ обладают лучшими солнцезащитными свойствами, что объясняется их высокой поглощательной способностью в диапазоне 800–1400 нм, на который приходится основная (более 75%) доля энергии солнечного БИК излучения (рис. 13 и 14). По массе НЧ Cs_{0.33}WO₃ требуется примерно в десять раз меньше по сравнению с НЧ ИТО и АТО для достижения одинакового солнцезащитного эффекта.

В табл. 2 приведены усредненные значения коэффициентов пропускания пленки ПДМС с ДПНЧ CuS. Эти данные позволяют оценить поверхностную плотность ДПНЧ, необходимую для заданного ослабления БИК излучения. В оптимальном варианте достаточно 0.77 г/м² ДПНЧ CuS для практически полного подавления пропускания БИК излучения ($\tau_{БИК} = 21.9\%$) при вполне допустимом светопропускании $\tau_{вид} = 63\%$. Для достижения такой же цели необходимы следующие количества ДПНЧ другого состава: Cs_{0.33}WO₃ ~ 0.5 г/м² (рис. 10), LaV₆ фракции 13 нм ~ 0.20 г/м² [11]. ДПНЧ LaV₆ требуется меньше всего, но они вызывают появление зеленого оттенка в пропускаемом свете, что объясняется значительным поглощением в правой части спектра видимого света (рис. 14). Кроме того, ДПНЧ LaV₆ не поглощают БИК излучение $\lambda > 1200$ нм.

Оптические свойства ДПНЧ Cs_{0.33}WO₃ можно дополнительно улучшить заменой третьей части атомов Cs атомами Na. В результате этого максимум спектра поглощения соединения Na_{0.11}Cs_{0.22}WO₃ сдвигается в сторону коротких длин волн и имеет более высокое значение по сравнению с аналогичной характеристикой Cs_{0.33}WO₃ [35].

Высокая интенсивность и расположение максимума ЛПР ДПНЧ CuS в начале БИК диапазона, доступность исходных реагентов и достаточно простая технология синтеза кристаллических НЧ, определяющие их низкую стоимость – все эти свойства обеспечивают значительное преимущество ДПНЧ CuS по сравнению с другими соединениями.

Области применения. При анализе данных на рис. 9, 10, 13, 14 было отмечено, что защиту от БИК излучения ДПНЧ всех соединений осуществляют за счет поглощения излучения. Этим пленки с ДПНЧ качественно отличаются от спектрально-селективных стекол и пленок с низкоэмиссионным покрытием, которые отражают БИК излучение.

При интенсивном солнечном излучении пленки с ДПНЧ могут нагреваться до весьма высоких температур. На рис. 15 приведены подтверждающие данные. Расположенная на кварцевом стекле прозрачная пленка с ДПНЧ Cs_{0.32}WO₃ и слой порошка этих НЧ на листе бумаги одновременно в течение 5 с облучаются галогеновой лампой мощностью 50 Вт. Начальная температура 19°C равна температуре окружающей среды. В течение 5 с температуры пленки и порошка на бумаге возрастают до 26.1 и 32.7°C

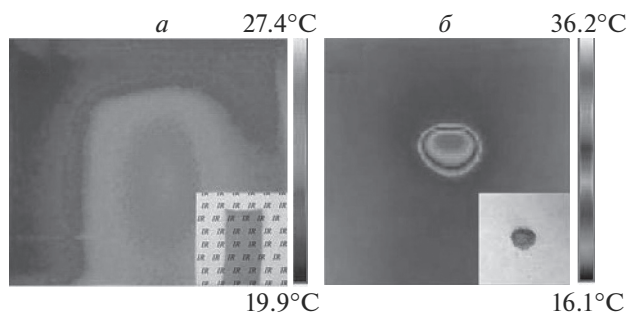


Рис. 15. Термографическое изображение размещенной на кварцевом стекле прозрачной пленки с ДПНЧ $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ (а) и порошка НЧ $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ на листе бумаги (б) после облучения образцов в течение 5 с галогеновой лампой мощностью 50 Вт [19]. На вставках изображены облучаемые светом области.

соответственно. При этом температуры облучаемых чистого кварцевого стекла и листа бумаги без НЧ практически не увеличиваются.

Возникает вопрос, хорошо это или плохо? Пленка с ДПНЧ улавливает основную часть БИК излучения и нагревается. С одной стороны, она не пропускает эту энергию в помещение и тем самым защищает его от перегрева. Одновременно такая пленка нагревается и рассеивает все поглощенное тепло в окружающую среду. Некоторая часть его при этом неизбежно попадает в помещение. Кроме того, повышенная температура пленки создает некоторые проблемы при ее эксплуатации.

Хорошо там, где можно полезно использовать эффект нагревания ДПНЧ. Золотые наночастицы используют для фототермотерапии раковых опухолей в первом биологическом оптическом окне (650–950 нм) [8]. Для этой цели можно использовать и более дешевые НЧ на основе WO_3 . В работе [36] приведено описание технологии изготовления НЧ $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ кубической формы размером ~ 90 нм. В ходе дальнейших исследований было обнаружено, что эти НЧ хорошо улавливаются раковыми клетками и совместимы с ними. Фототермотерапия с помощью лазерного пучка с длиной волны 1064 нм во втором биологическом оптическом окне (950–1350 нм) дает обнадеживающие результаты по уничтожению таких клеток [37].

Стекла с термотропными и термохромными пленками изменяют оптическое состояние при изменении температуры. При увеличении температуры выше температуры T^* оптического переключения термотропная пленка переходит из прозрачного в молочно-белое рассеивающее состояние, термохромная — из прозрачного в затемненное состояние [38].

Проблема состоит в том, что температура T^* оптического переключения этих пленок не регулируется — она является физическим свойством пленки, тогда как температура пленки в окне определяется равновесием между нагреванием материала при поглощении излучения и охлаждением за счет теплообмена с окружающей средой. Желательно, чтобы оптическое переключение происходило при заданной плотности падающего светового потока. ДПНЧ в таких пленках за счет поглощения БИК излучения вызывают значительное повышение температуры, причем величина поглощенного излучения, а, следовательно, и температура пленки, зависит от концентрации ДПНЧ. За счет изменения концентрации ДПНЧ появляется возможность установить соответствие между интенсивностью падающего излучения и температурой пленки при известных условиях теплообмена с окружающей средой. Таким способом можно подобрать концентрацию ДПНЧ, при которой температура пленки достигает температуры T^* оптического переключения при заданной интенсивности светового потока.

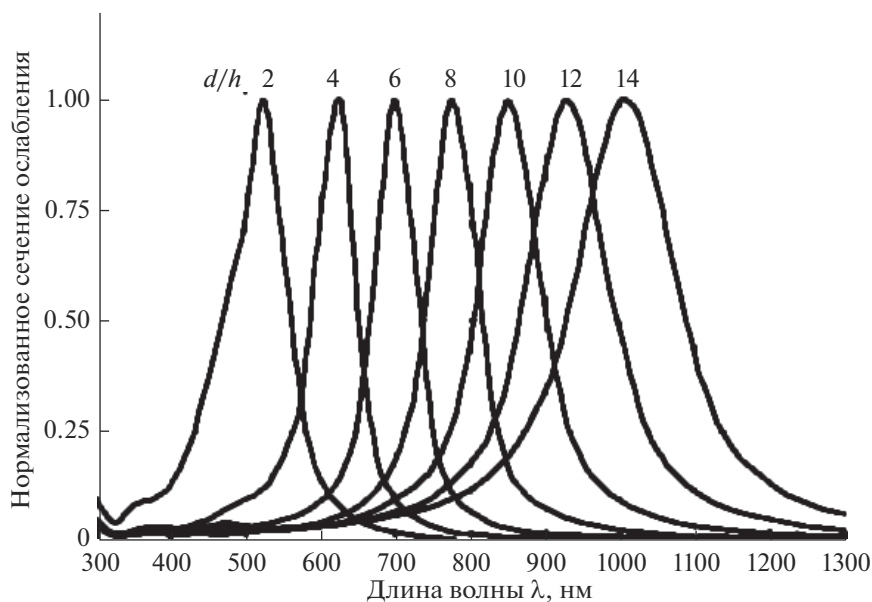


Рис. 16. Расчетные нормализованные спектры ослабления излучения серебряными нанодисками при различных отношениях d/h . Толщина НД $h = 10$ нм, величина d/h изменяется за счет изменения диаметра d [39].

В конечном итоге это позволяет достаточно точно регулировать оптическое состояние пленки в зависимости от интенсивности падающего излучения.

ИНФРАКРАСНЫЕ ФИЛЬТРЫ С ОТРАЖАЮЩЕЙ МЕТАПОВЕРХНОСТЬЮ

Инфракрасные фильтры с ДПНЧ из легированных оксидов в основном поглощают БИК-излучение. Повышение отражательной способности ДПНЧ можно достичь при использовании плоских НЧ, если их расположить в одной плоскости параллельно внешней поверхности. Разработка такой пленки с серебряными нанодисками (НД) выполнена сотрудниками японской фирмы Fujifilm Co. Ltd в период с 2011 по 2013 г. [39].

Для серебряных НЧ сферической формы частота ЛПР находится в диапазоне видимого света (рис. 8). Но частоту ЛПР можно изменять в широком диапазоне от видимого до БИК излучения за счет изменения формы серебряных НЧ. Для НЧ в виде круглого диска такое изменение можно обеспечить изменением одного параметра — отношения диаметра d к толщине h . На рис. 16 приведены такие данные для серебряных НД, помещенных в среду с показателем преломления 1.5. Увеличение параметра d/h вызывает [39–41]: перемещение полосы ослабления излучения вправо — “красный” сдвиг, увеличение величины максимума полосы ослабления, увеличение ширины полосы ослабления на половине максимума.

При оптимальном значении $d/h = 12$ ($h = 10$ нм, $d = 120$ нм) достигается максимальное ослабление интенсивности БИК излучения с максимумом около 900 нм при сохранении высокого светопропускания.

На характер ослабления излучения — поглощение или отражение — критическим образом влияет вид распределения НД в пленке. НД необходимо расположить в один слой параллельно поверхности пленки. При однослойном расположении отражение излучения преобладает над его рассеянием, тогда как при объемном расположении

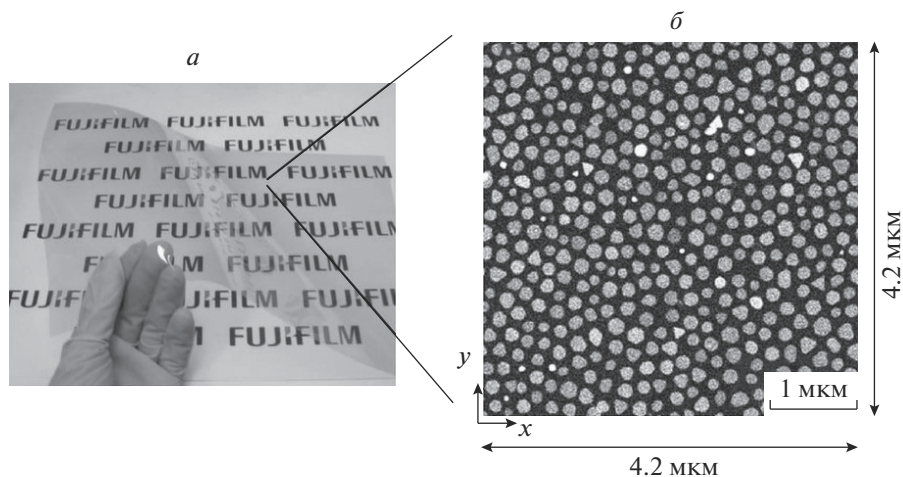


Рис. 17. Фотография пленки “Nano Silver Pavement (NASIP)” на фоне листа бумаги с текстом (а); полученная с помощью электронного микроскопа фотография элемента пленки размером 4.2×4.2 мкм (б) [40].

НД ослабление излучения происходит в основном за счет его поглощения после рассеивания. Прозрачные тонкие пленки с диспергированными НД являются видом метаповерхности.

На рис. 17 приведены фотографии коммерческого образца ИК фильтра с серебряными нанодисками NASIP (Nano Silver Pavement) – наносеребряная дорожка. НД не касаются один другого, занятая ими доля поверхности составляет около 40%. Серебряные НД толщиной 11 нм и средним эквивалентным диаметром 120 нм изготовлены с использованием экономичной технологии химического синтеза анизотропных кристаллов, отработанной при изготовлении фотопленки. Затем суспензия с НД наносится на прозрачную ПЭТ пленку. Выравнивание НД в один слой параллельно внешней

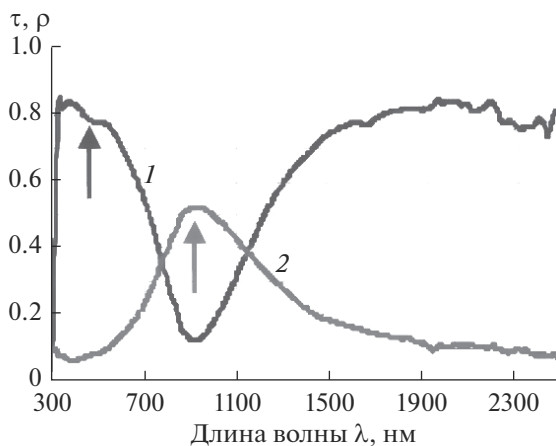


Рис. 18. Спектры пропускания (1) и отражения (2) пленки “Nano Silver Pavement (NASIP)” [40].

Таблица 3. Коммерческие продукты с использованием ДПНЧ

Торговая марка	Фирма	Наночастицы	Лит-ра
YMF-02A	Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.	$\text{Cs}_{0,33}\text{WO}_3$	[34]
KHF-7АН	Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.	LaB_6	[34]
“Nano Silver Pavement (NASIP)”	Fujifilm Co. Ltd	Пленка с диспергированными серебряными нанодисками 11×120 нм	[42]
Fuji EL MWO ₃ Series	Fujifilm Co. Ltd	$\text{Cs}_{0,33}\text{WO}_3$	[43]

поверхности без перекрытия и наложения НД один на другой выполнено при особых условиях.

На рис. 18 приведены оптические характеристики изделия. Стрелками отмечены значения: коэффициент пропускание света $\tau_{550} = 80\%$ и коэффициент отражения БИК-излучения $\rho_{900} = 50\%$. По мере увеличения занятой НД доли поверхности между ними возникает и возрастает взаимодействие, вследствие этого пропускание излучения с длиной волны около длины плазмонного резонанса уменьшается. Пленка прозрачна для радиоволн, поскольку НД дискретны.

Недостаток пленки – мала ширина полосы ослабления БИК излучения. Широкие возможности для регулирования ширины полосы ослабления и места расположения ее максимума открываются за счет изменения параметра d/h . Использование НД различных диаметров позволяет эту полосу расширить. С другой стороны, применение НД одинакового диаметра при изменении d/h в диапазоне от 2 до 20 дает возможность получить фильтры с узкой полосой во всем диапазоне солнечного излучения от 600 до 1200 нм для избирательного ослабления излучения (рис. 16).

КОММЕРЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Разработка светопрозрачных инфракрасных фильтров с ДПНЧ достигла стадии коммерческого продукта (табл. 3). ДПНЧ используют для изготовления пленочных ИК фильтров, наклеиваемых на стекла зданий и автомобилей. Концентрация частиц подбирается из условия обеспечения достаточно высокого светопропускания. При использовании ДПНЧ LaB_6 добавляют НЧ АТО для расширения спектра поглощения в сторону более длинных волн (рис. 14).

Стекла приобретают повышенную прочность при ламинировании пленками из поливинилбутирала или этиленвинилацетата. Добавление в эти пленки ДПНЧ и размещение между стеклами создает благоприятные условия для длительного срока их службы и наделяет ламинированные стекла свойствами ИК фильтров.

Прозрачные твердые пластики поликарбонат и полиметилметакрилат приобретают свойства ИК-фильтров при добавлении ДПНЧ. Пластиковые ИК-фильтры имеют малый вес и предоставляют широкие возможности для выбора формы и цвета изделий, что необходимо при изготовлении прозрачных крыш и аркад, перекрытий автостоянок, боковых и задних автомобильных стекол и окон в крыше. Использование пленочных и пластиковых ИК-фильтров в теплицах позволяет избежать перегрева в помещениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Machida K., Tofuku A., Adachi K.* Conductive nanoparticles applied for solar control windows // Handbook of Functional Nanomaterials. Vol. 1: Synthesis and Modifications. Nova Science Publishers / Ed. M. Aliofkhazraei. 2014. P. 199–219.

2. *Schaefer C., Brauer G., Szczyrbowski J.* Low emissivity coatings on architectural glass. *Surface and Coatings // Technology*. 1997. V. 93. № 1. P. 37–45.
3. *Gläser H.J.* History of the development and industrial production of low thermal emissivity coatings for high heat insulating glass units // *Applied Optics*. 2008. V. 47. № 13. P. C193–C199.
4. *Kleideiter G.* Function and Production of Coating on Architectural Glass. Basics and overview. *Leybold optics*. 2010.
5. *Mohelnikova J.* Nanocoatings for architectural glass // *Nanocoatings and ultra-thin films. Technologies and applications* / Ed. Makhlouf A.S.H., Tiginyanu I. Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 182–202.
6. <https://www.tintingdirect.com.au/window-tinting-film/price-solar-gard-lx70.html>
7. *Otanicar T.P., DeJarnette D., Hewakuruppu Y., Taylor R.A.* Filtering light with nanoparticles: a review of optically selective particles and applications // *Advances in Optics and Photonics*. 2016. V. 8. P. 541–585.
8. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит. 2009. 480 с.
9. *Bashevoy M.V., Fedotov V.A., Zheludev N.I.* Optical whirlpool on an absorbing metallic nanoparticle // *Optics Express*. 2005. V. 13. P. 8372–8379.
10. *Govorov A.O., Richardson H.H.* Generating heat with metal nanoparticles // *Nano Today*. 2007. V. 2. № 1. P. 30–38.
11. *Adachi K., Miratsu M., Asahi T.* Absorption and scattering of nearinfrared light by disperse lanthanum hexaboride nanoparticles for solar control filters // *J. Materials Research*. 2010. V. 25. P. 510–521.
12. *Kriegel I., Scotognella F., Manna L.* Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives // *Physics Reports*. 2017. V. 674. P. 1–52.
13. *Agrawal A., Cho S.H., Zandi O., Ghosh S., Johns R.W., Milliron D.J.* Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118. № 6. P. 3121–3207.
14. *Lounis S.D., Runnerstrom E.L., Llordés A., Milliron D.J.* Defect chemistry and plasmon physics of colloidal metal oxide nanocrystals // *J. Physical Chemistry Letters*. 2014. V. 5. P. 1564–1574.
15. *Ma K., Zhou N., Yuan N., Li D., Yang D.* Tunable surface plasmon resonance frequencies of monodisperse indium tin oxide nanoparticles by controlling composition, size, and morphology // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9:547. P. 1–7.
16. *Kanehara M., Koike H., Yoshinaga T., Teranishi T.* Indium Tin Oxide Nanoparticles with Compositionally Tunable Surface Plasmon Resonance Frequencies in the Near-IR Region // *J. American Chemical Society*. 2009. V. 131. P. 17736–17737.
17. *Schelm S., Smith G.B., Garrett P.D., Fisher W.K.* Tuning the surface-plasmon resonance in nanoparticles for glazing applications // *J. Applied Physics*. 2005. V. 97. 124314.
18. *Mattox T.M., Agrawal A., Milliron D.J.* Low temperature synthesis and surface plasmon resonance of colloidal lanthanum hexaboride (LaB₆) nanocrystals // *Chemistry of Materials*. 2015. V. 27. P. 6620–6624.
19. *Guo C.S., Yin S., Sato T.* Tungsten oxide-based nanomaterials: morphological-control, properties, and novel applications // *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*. 2012. V. 1. P. 235–263.
20. *Takeda H., Adachi K.* Near infrared absorption of tungsten oxide nanoparticle dispersions // *J. American Ceramic Society*. 2007. V. 90. P. 4059–4061.
21. *Guo C., Yin S., Zhang P., Yan M., Adachi K., Chonan T., Sato T.* Novel synthesis of homogenous Cs_xWO₃ nanorods with excellent NIR shielding properties by a water controlled-release solvothermal process // *J. Materials Chemistry*. 2010. V. 20. P. 8227–8229.
22. *Guo C., Yin S., Yan M., Sato T.* Facile synthesis of homogeneous Cs_xWO₃ nanorods with excellent low-emissivity and NIR shielding property by a water controlled-release process // *J. Materials Chemistry*. 2011. V. 21. P. 5099–5105.
23. *Zhao Z., Yin S., Guo C., Sato T.* Cs_xWO₃ nanoparticles for the near-infrared shielding film // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2015. V. 15. P. 7173–7136.
24. *Adachi K., Asahi T.* Activation of plasmons and polarons in solar control cesium tungsten bronze and reduced tungsten oxide nanoparticles // *J. Materials Research*. 2012. V. 27. P. 965–970.
25. *Berggren L., Azens A., Niklasson G.A.* Polaron absorption in amorphous tungsten oxide films // *J. Applied Physics*. 2001. V. 90. P. 1860–1863.
26. *Niklasson G.A., Granqvist C.G.* Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these // *J. Materials Chemistry*. 2007. V. 17. P. 127–156.
27. *Zhao Y., Pan H., Lou Y., Qiu X., Zhu J.-J., Burda C.* Plasmonic Cu_{2-x}S nanocrystals: optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides // *J. American Chemical Society*. 2009. V. 131(12). P. 4253–4261.
28. *Luther J.M., Jain P.K., Ewers T., Alivisatos A.P.* Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots // *Nature Materials*. 2011. V. 10(5). P. 361–366.
29. *Xie Y., Carbone L., Nobile C., Grillo V., D'Agostino S., Della Sala F., Giannini C., Altamura D., Oelsner C., Kryzshi C., Cozzoli P.D.* Metallic-like Stoichiometric Copper Sulfide Nanocrystals: Phase- and Shape-Selective Synthesis, Near-Infrared Surface Plasmon Resonance Properties, and Their Modeling // *ACS Nano*. 2013. V. 7(8). P. 7352–7369.

30. Liu M., Xue X., Ghosh C., Liu X., Liu Y., Furlani E.P., Swihart M.T., Prasad P.N. Room Temperature Synthesis of Covellite Nanoplatelets with Broadly Tunable Localized Surface Plasmon Resonance // *Chemistry of Materials*. 2015. V. 27(7). P. 2584–2590.
31. Zhong W., Yu N., Zhang L., Liu Z., Wang Z., Hua J., Chen Z. Synthesis of CuS nanoplate-containing PDMS film with excellent near-infrared shielding properties // *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 18881–18890.
32. Liu Y., Liu M., Swihart M.T. Plasmonic Copper Sulfide-Based Materials: A Brief Introduction to Their Synthesis, Doping, Alloying, and Applications // *J. Physical Chemistry C*. 2017. V. 121(25). P. 13435–13447.
33. Lesyuk R., Klein E., Yaremchuk I., Klinke C. Copper sulfide nanosheets with shape-tunable plasmonic properties in the NIR region // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 20640–20651.
34. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. Functional Inks: Near-infrared Shielding Materials // <http://www.smm.co.jp/E/products/material/ink/>
35. Moon K., Cho J.-J., Lee Y.-B., Yoo P.J., Bark C.W., Park J. Near Infrared Shielding Properties of Quaternary Tungsten Bronze Nanoparticle $\text{Na}_{0.11}\text{Cs}_{0.22}\text{WO}_3$ // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2013. V. 34. P. 731–734.
36. Yan M., Gu H., Liu Z., Guo C., Liu S. Effective near-infrared absorbent: ammonium tungsten bronze nanocubes // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 967–973.
37. Guo C., Yu H., Feng B., Gao W., Yan M., Zhang Z., Li Y., Liu S. Highly efficient ablation of metastatic breast cancer using ammonium-tungsten-bronze nanocube as a novel 1064 nm-laser-driven photothermal agent // *Biomaterials*. 2015. V. 52. P. 407–416.
38. Seeboth A., Ruhmann R., Mühling O. Thermotropic and Thermochromic Polymer Based Materials for Adaptive Solar Control // *Materials*. 2010. V. 3. P. 5143–5168.
39. Kiyoto N., Hakuta S., Tani T., Naya M., Kamada K. Development of a near-infrared reflective film using disk-shaped silver nanoparticles // *Fujifilm Research and Development*. 2013. № 58–2013. P. 55–58.
40. Tani T., Hakuta S., Kiyoto N., Naya M. Transparent near-infrared reflector metasurface with randomly dispersed silver nanodisks // *Optics Express*. 2014. V. 22. P. 9262–9270.
41. Hu J., Wang C., Yang S., Zhou F., Li Z., Kan C. Surface Plasmon Resonance in Periodic Hexagonal Lattice Arrays of Silver Nanodisks // *J. Nanomaterials*. V. 2013. Article ID 838191.
42. Naya M. Nano Silver Pavement – Metamaterial film for heat-cut from sun light // <http://www.df.unipi.it/~fuso/italyjapan/abs/Naya.pdf>
43. Fuji Technical Information. Near Infrared Red Light, IR Shield, Absorb Materials (Heat Shielding, Absorbing Materials) Tungsten based Complex Oxide (Fuji EL MWO_3 Series) // http://www.fuji-pigment.co.jp/en/IR_Shield_en.pdf