19

Связь усиления люминисценции ионов Er^{3+} и локального электрического поля агрегатов наночастиц Ag в оксидных стеклах

© В.В. Срабионян, Д.С. Рубаник, В.А. Дурыманов, И.А. Викленко, Л.А. Авакян, Л.А. Бугаев

Физический факультет, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: bugaev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 15.02.2025 г.
В окончательной редакции 13.03.2025 г.
Принята к публикации 13.03.2025 г.

На примере ряда допированных ионами Er^{3+} оксидных стекол с различными показателями преломления, содержащих наночастицы (НЧ) Ag с широко изменяемыми средними размерами и степенью агломерации НЧ, установлено наличие количественного соответствия между средними усилениями интенсивностей экспериментальной фотолюминесценции (ФЛ) ионов Er^{3+} и рассчитанного локального электрического поля (ЛЭП) в окрестности агломератов НЧ серебра. Показано, что для НЧ с размерами $\gtrsim 5$ nm усиление ЛЭП является основным механизмом усиления ФЛ РЗ ионов. Установлено, что величина среднего усиления ФЛ РЗ ионов в изучаемом стекле может быть получена в результате расчета ЛЭП для „представительного агрегата", состоящего из небольшого числа плазмонных НЧ, с параметрами структуры агрегата, определяемыми по данным метода просвечивающей электронной микроскопии. Возможность использования такого агрегата для количественной оценки ФЛ РЗ ионов позволила заключить, что основной эффект усиления ФЛ обусловлен теми из РЗ ионов, которые располагаются в областях повышенной плотности НЧ или в окрестности их агломератов. Для характеристики репрезентативного агрегата НЧ в изучаемом стекле введена в рассмотрение его собственная длина волны, которая определяется средним размером частиц, минимальным расстоянием между ними, показателем преломления стекла и хорошо согласуется с положением максимума в экспериментальном спектре оптического поглощения этого стекла. Использование собственной длины волны репрезентативного агрегата в качестве оптической характеристики допированного стекла позволяет формулировать оптимальные требования к синтезу стекла и к выбору длины волны возбуждающего излучения, обеспечивающих наиболее эффективное усиление интенсивности ФЛ РЗ ионов благодаря усилению интенсивности ЛЭП плазмонных НЧ.

Ключевые слова: усиление люминесценции ионов Er^{3+}, локальное электрическое поле агломератов наночастиц серебра, поверхностный плазмонный резонанс, оксидные стекла.

DOI: 10.61011/OS.2025.04.60538.7618-24

1. Введение

Усиление фотолюминесценции (ФЛ) редкоземельных (РЗ) ионов в результате их взаимодействия с нанокластерами (НК) и наночастицами (НЧ) плазмонных металлов в стеклах различного состава интенсивно изучается и остается актуальной задачей фотоники и оптоэлектроники на протяжении последних лет [1–3]. Исследования различных механизмов усиления ФЛ РЗ ионов при их взаимодействии с НЧ [4,5] показали, что для частиц размером ≥ 3 nm определяющим является эффект усиления локального электрического поля (ЛЭП) [6], обусловленный наличием локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) частиц, приводящего к многократному усилению поля в их окрестности, где располагаются РЗ ионы. Эффективность такого механизма усиления ФЛ определяется рядом факторов, среди которых следует выделить состав и размерное распределение НЧ, степень их агломерации, концентрацию НЧ и РЗ ионов, соответствие энергетического диапазона усиления ЛЭП диапазону накачки РЗ ионов [7]. Результаты исследования зависимости усиления интенсивности ЛЭП в окрестности совокупности однокомпонентных Ag, Au, Rb и биметаллических AgAu, AgRb НЧ от их составов и различной степени агломерации, были представлены в работе [8] вместе с предложенным подходом к расчету усиления ЛЭП. При этом для расчетов ЛЭП в окрестности совокупности близко расположенных частиц использовались структурные единицы или агрегаты таких НЧ — минимальное число взаимодействующих частиц, необходимое для теоретического описания их оптического спектра поглощения [9].

Между тем вопрос количественного соответствия рассчитываемого усиления интенсивности ЛЭП плазмонных НЧ и экспериментально наблюдаемого усиления ФЛ РЗ ионов в стекле остается открытым. Важность установления такого соответствия или причин его невыполнения определяется в том числе тем, что, согласно полученным оценкам, интенсивность ЛЭП в окрестности агрегатов Ag НЧ в оксидных стеклах может возрастать в десятки раз в зависимости от перечисленных факторов [8], тогда как экспериментальное усиление ФЛ

ионов, например Er^{3+}, расположенных в окрестности агрегатов НЧ Ag, в ряде оксидных стекол, не превышает нескольких раз [10–12]. Понимание причин таких расхождений является важным и необходимым условием для 1) формулировки условий синтеза, позволяющих получить НЧ требуемых размеров и степени агломерации в стекле, допированном плазмонными металлами и РЗ ионами, 2) выбора оптимальной длины волны возбуждающего излучения, обеспечивающих как максимальное усиление интенсивности ЛЭП в окрестности агрегатов НЧ, так и интенсивности ФЛ РЗ ионов.

В настоящей работе предлагается подход для количественной оценки средней величины усиления интенсивности ФЛ РЗ ионов в стекле, допированном РЗ ионами и плазмонными металлами, по величине среднего усиления ЛЭП в окрестности плазмонных НЧ, рассчитанной на основе методики, разработанной в [8]. С помощью предлагаемого подхода анализируется количественное соответствие между средним усилением интенсивностей экспериментальной ФЛ ионов Er^{3+} и рассчитанного ЛЭП для агрегатов НЧ Ag с размером $\gtrsim 5\,\mathrm{nm}$ в ряде оксидных стекол. Рассчитываются зависимости среднего усиления интенсивности ЛЭП для агрегатов серебряных НЧ в рассматриваемых стеклах от длины волны возбуждающего излучения. На основе полученных зависимостей формулируется условие для выбора наиболее эффективной длины волны возбуждения, обеспечивающей наиболее эффективное усиление интенсивности ФЛ РЗ ионов через механизм усиления ЛЭП плазмонными частицами.

2. Среднее усиление интенсивности ЛЭП агрегатов НЧ и ФЛ РЗ ионов

Связь усиления интенсивности люминесценции РЗ ионов и усиления ЛЭП плазмонными частицами определяется золотым правилом Ферми. Согласно этому правилу, вероятность процесса фотопоглощения атомом или ионом в единицу времени ($P_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}}$), сопровождаемого возбуждением электрона из начального состояния (init) в конечное (fin), или вероятность накачки РЗ иона, окруженного локальным полем из N фотонов с частотой ω, соответствующих интенсивности ЛЭП $I_{LEF} = N\hbar\omega$, определяется выражением:

$$P_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\Psi_{\mathrm{fin}}|\hat{V}|\Psi_{\mathrm{init}}\rangle|^2 \times \rho(E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}}), \quad (1)$$

где $\rho(E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}})$ — плотность фотонных состояний с энергией $E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}}$, соответствующей электронному переходу в РЗ ионе из начального остовного уровня с волновой функцией Ψ_{init} в конечное состояние — Ψ_{fin}, $\langle\Psi_{\mathrm{fin}}|\hat{V}|\Psi_{\mathrm{init}}\rangle$ — матричный элемент такого перехода, обусловленного потенциалом возмущения V возбуждающих фотонов. Используя в дипольном приближении выражение

$$\langle\Psi_{\mathrm{fin}}|\hat{V}|\Psi_{\mathrm{init}}\rangle = CE_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}}\left(\frac{N}{\omega}\right)^{1/2}\langle\Psi_{\mathrm{fin}}|\mathbf{ur}|\Psi_{\mathrm{init}}\rangle$$

для матричного элемента электронного перехода в атоме под воздействием окружающего ЛЭП, характеризуемого количеством фотонов N (C — постоянный множитель, $\mathbf{u}$ — единичный вектор направления поляризации возбуждающих фотонов, по которому можно провести усреднение в зависимости от экспериментальных условий), можно получить, что интенсивность фотолюминесценции $I \sim P_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}} \sim N$ или пропорциональна интенсивности ЛЭП вокруг поглощающего РЗ иона.

Если усиление поглощения или накачка РЗ ионов через усиление ЛЭП плазмонных НЧ является доминирующим по сравнению с другими механизмами взаимодействия плазмонных НЧ с РЗ ионами в стекле, то можно предположить, что усиление интенсивности ФЛ одиночного иона при энергии накачки $E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}}$, находящегося в окрестности агрегата НЧ, может быть определено выражением:

$$\frac{I_{\mathrm{REI+NPs}}(E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}},\mathbf{R})}{I_{\mathrm{REI}}(E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}},\mathbf{R})} \approx \frac{I_{\mathrm{LEF(NPs)}}(E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}},\mathbf{R})}{I_{\mathrm{Incident}}(E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}})} = \frac{N(E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}},\mathbf{R})}{N_{\mathrm{incident}}(E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}})}, \quad (2)$$

где $E = h\omega = 1239.8/\lambda$ — энергия возбуждающих фотонов с длиной волны ($E \geq E_{\mathrm{init}\to\mathrm{fin}}$), $\mathbf{R}$ определяет возможное положение РЗ иона в окрестности агрегата плазмонных НЧ, $N_{\mathrm{incident}}(E)$ — число фотонов с энергией E, падающих на стекло в единицу времени ($I_{\mathrm{incident}} = N_{\mathrm{incident}}\hbar\omega$ — интенсивность падающего света) и $N(E,\ \mathbf{R})/N_{\mathrm{incident}}(E) = I_{\mathrm{LEF}}(E,\mathbf{R})/I_{\mathrm{incident}}(E)$ — усиление интенсивности ЛЭП с энергией E в точке $\mathbf{R}$.

Расчеты ЛЭП в окрестности агрегатов плазмонных НЧ проводились на основе волновых уравнений Максвелла, решаемых методом конечных разностей [13]. Для НЧ с размерами $D \leq 10\,\mathrm{nm}$ учитывались размерные поправки при расчете диэлектрических функций в соответствии с [14]. Расчеты ЛЭП выполнялись для агрегатов частиц сферической формы, а влияние матрицы конкретных оксидных стекол учитывалось с помощью экспериментальных значений показателя преломления n.

Согласно выражению (2), интенсивность ЛЭП определена в точках $\mathbf{R}$ — местах возможного расположения РЗ ионов, и вследствие этого получаемое распределение ЛЭП в окрестности агрегатов плазмонных НЧ является мало приспособленным для количественных оценок усиления ФЛ РЗ ионов, находящихся в окрестности таких агрегатов. Это является результатом частого представления пространственного распределения ЛЭП в плоских сечениях областей локализации частиц, как это представлено в левой части рис. 1. Поэтому для разработки методики количественной оценки среднего усиления интенсивности ЛЭП (одной из наиболее

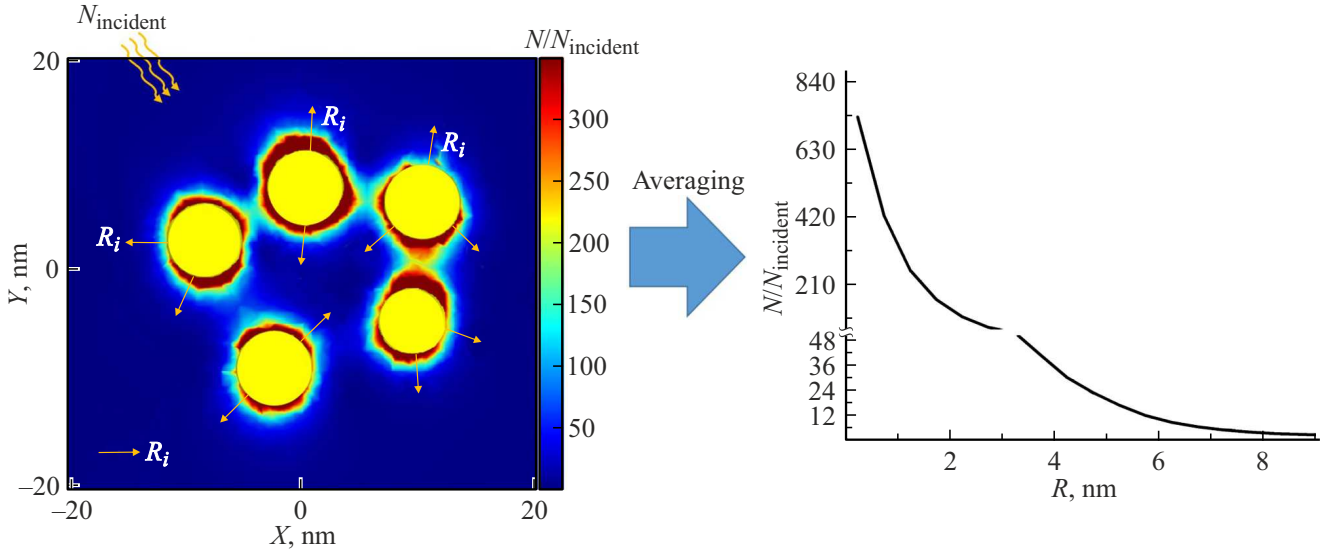


Рис. 1. Распределение рассчитанного усиления интенсивности ЛЭП в окрестности агрегата наночастиц Ag размером $D = 10$ nm в виде плоских сечений (левая часть) и в виде усредненной зависимости $N(R_i)/N_{incident}$, где R_i — расстояние от мест возможного расположения гипотетического РЗ иона до поверхностей ближайших частиц [8].

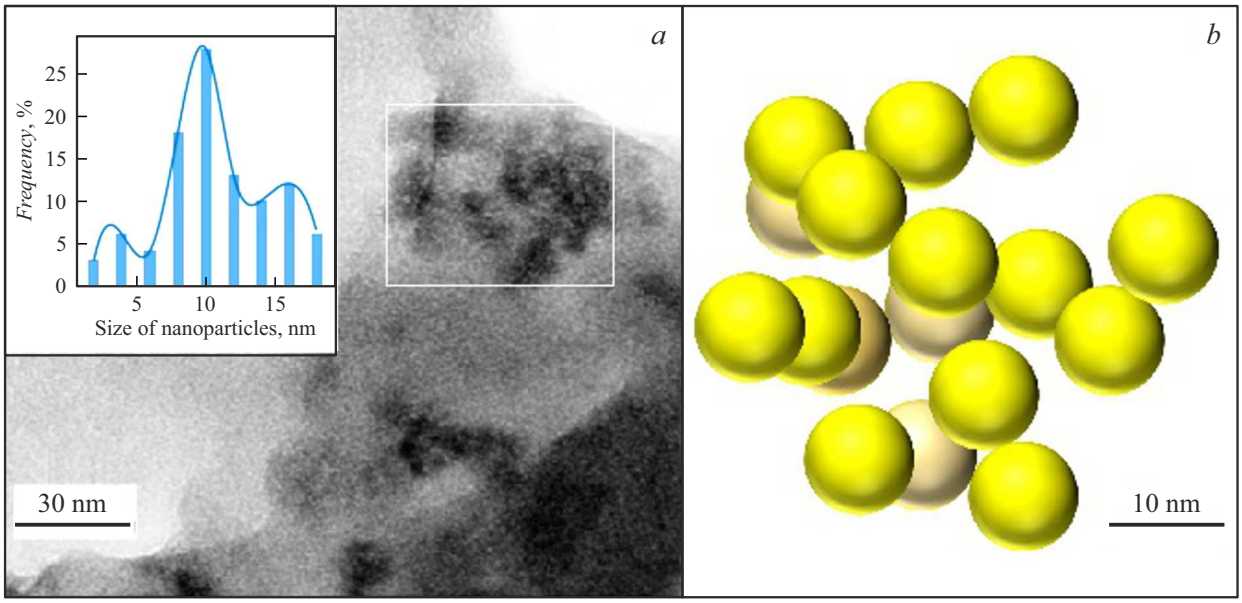


Рис. 2. (*a*) ПЭМ-изображение цинкосодержащего оксидного стекла с одиночными наночастицами Ag и их агломератами, на котором рассматриваемая область для моделирования агломерата выделена белыми линиями; (*b*) модель агрегата НЧ Ag (агрегат-1). Распределение частиц по размерам также представлено на вставке в левом верхнем углу (*a*).

важных характеристик для оценки эффективности люминесцентных сред) была предложена методика [8], в которой пространственное распределение усиления интенсивности ЛЭП или отношение $N(E,\ \mathbf{R})/N_{\text{incident}}(E)$ анализировалось не по плоским сечениям, а с использованием одномерной зависимости $N(E, R_i)/N_{\text{incident}}(E)$, где R_i — расстояние, соответствующее всем точкам, равноудалённым от поверхностей ближайших к этим точкам частиц (здесь i — номер совокупности таких точек с одинаковым R_i), что схематически представлено на левой части рис. 1. Данное соотношение было получено путем усреднения по всем пространственным точкам R_i возможных положений гипотетических РЗ ионов, расположенных на одинаковом расстоянии $R_i \pm 0.25$ nm от поверхности ближайших к таким точкам плазмонным частицам, где 0 на оси расстояний R_i соответствует поверхности каждой из частиц в агрегате (правая часть рис. 1).

Плотность вероятности $w(R_i)$ обнаружения РЗ ионов в месте R_i была получена с помощью моделирования методом Монте-Карло в предположении о не скоррелированном равномерном распределении РЗ ионов в окрестности агрегатов частиц. В этой схеме количество точек с определенным расстоянием R_i от поверхности частиц рассчитывалось с использованием шага гистограммы фиксированной ширины $\Delta R_i \sim 0.5\,\text{nm}$, $w(R_i)$ оценивалась как доля точек гипотетического расположения РЗ ионов на определенном расстоянии R_i в области ΔR_i в ящике периодичности. Для оценки среднего усиления экспериментальной интенсивности ФЛ РЗ ионов по рассчитанному среднему усилению интенсивности ЛЭП для агрегатов плазмонных НЧ, основанному на описанном выше подходе, выражение (2) было обобщено и переписано в виде:

$$\frac{I_{\text{REI+NPs}}(E_{\text{init}\to\text{fin}})}{I_{\text{REI}}(E_{\text{init}\to\text{fin}})} \approx \frac{I_{\text{LEF(NPs)}}(E_{\text{init}\to\text{fin}})}{(I_{\text{incident}}(E_{\text{init}\to\text{fin}})} = \frac{\sum_i \left(\frac{N(E,R_i)}{N_{\text{incident}}(E)}\right) \cdot w(R_i) \cdot \Delta R_i}{\sum_i w(E,R_i)\Delta R_i}. \quad (3)$$

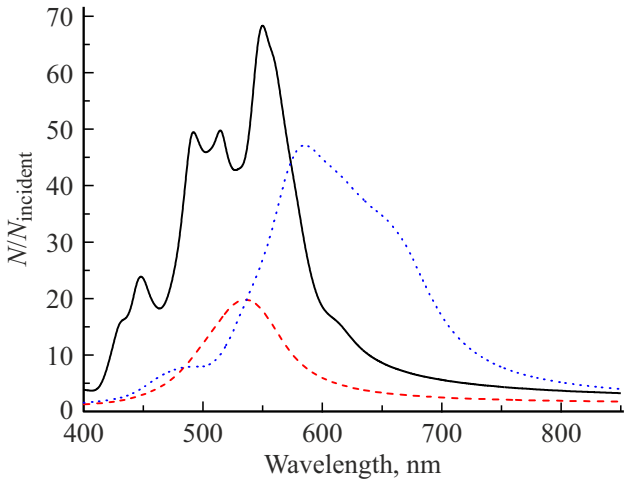


Рис. 3. Рассчитанные зависимости среднего усиления интенсивности ЛЭП, приходящегося на гипотетический РЗ ион вблизи агрегатов наночастиц Ag, при изменении длин волн возбуждения λ_{exc} от 400 до 850 nm: для агрегата-1 в стекле с $n = 2.36$ (сплошная черная кривая), агрегата-2 с $n = 2.03$ (красная штриховая кривая), агрегата-3 с $n = 1.60$ (синяя пунктирная кривая).

3. Построение репрезентативного агрегата НЧ для расчета среднего усиления ЛЭП

Для получения пространственного распределения ЛЭП в стекле использовалась 3D- модель репрезентативного агрегата НЧ, состоящего из минимального достаточного количества НЧ (порядка 10–15 штук) для корректной оценки ЛЭП в окрестности НЧ [9]. Таким образом были получены зависимости среднего усиления интенсивности ЛЭП от характеристик агрегатов (размер частиц, межчастичные расстояния) для различных конфигураций НЧ в агрегатах [8], а также установлено, что усиление интенсивности ЛЭП, превышающее 1.5 раза, регистрируется в областях с повышенной плотностью НЧ.

Такие репрезентативные агрегаты были получены из данных изображений просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцов. В данном контексте представляется крайне важным разработка методологического подхода, направленного на создание репрезентативных моделей агрегатов, способных достоверно воспроизводить структурные особенности наблюдаемых агломератов. Такой подход должен сочетать в себе достаточную простоту реализации и высокую степень соответствия экспериментальным данным, полученным с использованием ПЭМ.

С этой целью была предложена методика для создания агрегата из не менее 10 частиц одинакового размера D, равномерно распределенных в пространстве таким образом, чтобы расстояние между центрами частиц было не менее R_{ij}, которое задавалось через параметр $\alpha > 1$ таким образом, чтобы $R_{ij} = \alpha D$. При этом размер частиц D соответствовал среднему размеру набора НЧ, полученному на основе анализа ПЭМ-изображений, а минимальное расстояние R_{ij} оценивалось путем визуального анализа агломератов на ПЭМ.

В правом верхнем углу рис. 2, *a* показан агломерат НЧ Ag в цинк-теллуритном стекле с $n = 2.36$ [10], который для данного образца является наиболее показательным. На рис. 2, *b* показана построенная по предложенной методике соответствующая модель агрегата НЧ Ag (агрегат-1). Полученное с помощью этого агрегата значение среднего усиления интенсивности ЛЭП, рассчитанное для каждого возможного положения гипотетического РЗ иона, составило 4.6 ± 0.4 раза, как показано в первой строке таблицы.

Для анализа влияния погрешностей, связанных с выбором минимального расстояния R_{ij}, на рассчитываемую интенсивность ЛЭП в окрестности агрегатов НЧ распределение частиц изменялось путем варьирования параметра α в диапазоне ± 0.1 относительно значений α, определенных по данным ПЭМ-микрофотографий соответствующих агломератов НЧ. Так, для представленного на рис. 2 агрегата-1 серебряных НЧ, построенного с использованием значения $\alpha = 1.2$, устойчивость результата расчета усиления интенсивности ЛЭП относительно выбора параметра α проверялась при значениях α от 1.1 до 1.3. Результаты проведенных вычислений продемонстрировали, что соответствующие изменения в среднем усилении интенсивности ЛЭП для исследуемых агрегатов частиц не превышают 10%, что указывает на устойчивость модели к вариациям параметра α.

Экспериментальное среднее увеличение интенсивности ФЛ для стёкол, содержащих ионы Er^{3+}, с показателем преломления n стекла и средним размером D наночастиц Ag в композитных стеклах по данным [10–12], а также среднее увеличение интенсивности ЛЭП для этих стекол, рассчитанное по [8] для различных длин волн возбуждения λ_{exc}

Номер	Состав (Er^{3+}+Ag NPs)/glass, Обозначение агрегата Ag НЧ	Экспериментальные данные			Рассчитанное среднее усиление интенсивности ЛЭП $I_{LEF(NPs)}/I_{incident}(\pm 7\%)$		
		Показатель преломления n	Средний размер НЧ, D, nm	Среднее усиление ФЛ, переход возбуждения	$\lambda_{exc} = \lambda_{exc}$(exper.),	$\lambda_{exc} = \lambda_{exc}(Er^{3+}({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2})$ (488 nm)	$\lambda_{exc} = \lambda_{max}$
1	(Er^{3+}+Ag/(цинк-)/теллуритное стекло) [10] Агрегат-1	2.36	10	4.5 (786 nm) ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	4.6 (786 nm)	8.4	47.2 580 mm
2	(Er^{3+}+Ag)/(теллуритное стекло) [12], Агрегат-2	2.03	10	15 (980 mm) ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1.6 (980 mm	8.8	19/7
3	(Er^{3+}+Ag)/(фосфатное стекло) [11], Агрегат-3	1.60	35	2.1 (797 mm)	2.3 (797 mm)	36.7	56.1 (528 nm)

4. Средние усиления интенсивностей экспериментальной ФЛ ионов Er^{3+} и рассчитанного ЛЭП в окрестности агрегатов НЧ Ag в стеклах

Методика получения модели агрегатов НЧ из данных микрофотографий ПЭМ-образцов для расчета усиления ЛЭП в окрестности НЧ была апробирована на экспериментальных данных ФЛ Er^{3+} в различных стеклах с конфигурацией (Er^{3+}+наночастицы Ag)/стекло и данных микрофотографий ПЭМ. При апробации оценивалось усиление ФЛ РЗ ионов за счет агрегатов НЧ Ag размера $D > 5$ nm, при котором механизм ЛЭП в окрестности НЧ, согласно [1,8,12], должен являться доминирующим. Такое исследование позволило подтвердить как доминирующую роль усиления интенсивности ЛЭП в окрестностях агрегатов НЧ в усилении ФЛ РЗ ионов, так и применимость предложенного подхода для расчета ЛЭП в окрестности НЧ Ag. Кроме того, удалось установить условия возбуждения для оптимального усиления ФЛ РЗ ионов и выявить ограничения на применимость количественного соответствия между усилением ЛЭП агрегатов плазмонных НЧ и усилением ФЛ РЗ ионов, расположенных вблизи них.

Результаты сравнения средних усилений экспериментальной интенсивности ФЛ ($I_{REI+NPs}/I_{REI}$) ионов Er^{3+} в рассматриваемых стеклах [10–12], полученные при длине волны возбуждения λ_{exc}(exper) со средними усилениями интенсивности ЛЭП ($I_{LEF(NPs)}/I_{incident}$), рассчитанными по формуле (3), представлены в таблице при различных длинах волн возбуждения, в том числе при $\lambda_{exc} = \lambda_{exc}$(exper) из референсных экспериментов, $\lambda_{exc} = \lambda_{Er^{3+}}({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}) = 488$ nm (соответствует $4f-4f$-переходу в ионах Er^{3+} и излучению Ar^+-лазера) и $\lambda_{exc} = \lambda_{max}$ — положение максимума среднего усиления интенсивности ЛЭП. В левой части таблицы приведены также экспериментальные данные, согласно которым установлен размер частиц D и показатель преломления n.

Согласно представленным в таблице результатам, рассчитанные средние значения усиления интенсивности ЛЭП соответствуют аналогичным средним значениям усиления ФЛ ионов Er^{3+} на длинах волн возбуждения, использованных в [10–12], с погрешностью менее $\sim 10\%$.

Результаты теоретических расчетов, представленные в среднем столбце правой части таблицы, показывают, что возбуждение образцов (Er^{3+}+Ag)/стекла при длине волны 488 nm (излучение Ar-лазера) должно приводить к большому (до ~ 37 раз, в зависимости от размера частиц) усилению интенсивности ЛЭП вблизи агрегатов НЧ Ag. Этот эффект достижим, поскольку для исследованных образцов значение $\lambda_{exc} = 488$ nm попадает в диапазоны длин волн со значительным усилением ЛЭП вблизи агрегатов НЧ Ag (рис. 3). Следовательно, с высокой вероятностью можно ожидать почти такого же усиления ФЛ ионов Er^{3+} в соответствующих стеклах, поскольку $\lambda_{exc} = 488$ nm совпадает с длиной волны возбуждения для перехода накачки ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ иона Er^{3+}.

Наконец, в последнем столбце таблицы приведены величины и соответствующие им длины волн макси-

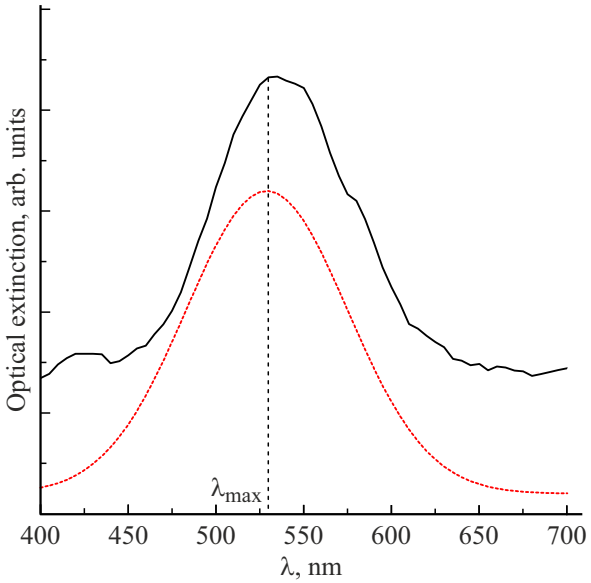


Рис. 4. Сравнение экспериментального спектра экстинкции образца (Er^{3+}+Ag)/(фосфатное стекло) [11] (сплошная черная кривая) с теоретическим спектром экстинкции, рассчитанным с использованием репрезентативного агрегата-3 НЧ Ag (пунктирная красная кривая), характеризующегося собственной длиной волны λ_{max}, обозначенной на оси λ.

мумов среднего усиления интенсивности ЛЭП (рис. 3) для использованных репрезентативных агрегатов НЧ Ag. Как следует из этих результатов и из наших предыдущих расчетов [8], указанные характеристики ЛЭП в исследуемых композитных стеклах определяются средними значениями параметров D, R_{ij} агломератов частиц и показателем преломления n стекла, которые управляются параметрами синтеза материалов. При этом длина волны λ_{max}, соответствующая максимуму усиления, является функцией от этих параметров D, R_{ij} и n.

Следует подчеркнуть, что значения λ_{max} (агрегат НЧ Ag) для кривых на рис. 3 согласуются со спектральным положением максимумов поглощения соответствующих композитных стекол [10–12]. Это иллюстрирует рис. 4, где сравнивается экспериментальный спектр поглощения образца (Er^{3+}+Ag)/(фосфатное стекло) [11] с теоретическим спектром, рассчитанным с использованием репрезентативного агрегата-3 НЧ Ag. Полученное соответствие подтверждает применимость предложенной методики для построения репрезентативного агрегата взаимодействующих НЧ в стеклах. В частности, это согласование подтверждает используемую схему выбора минимального расстояния между частицами R_{ij} и позволяет точно регулировать его значение (в пределах $\pm 10\%$ от R_{ij}) для построения агрегата, поскольку два других параметра D и n, от которых зависит λ_{max}, определяются достаточно точно.

Результаты проведенных расчетов и сравнение с экспериментальными данными таблицы позволяют объяснить относительно небольшое усиление интенсивности ФЛ Er^{3+} в рассматриваемых экспериментах сильными различиями в положениях максимумов интенсивности ЛЭП в окрестности репрезентативных агрегатов λ_{max} (агрегат НЧ Ag) для исследуемых стекол (которые определены по результатам синтеза [10–12]) и значений λ_{exc} возбуждающего излучения, использованных в этих исследованиях. Последние были выбраны в соответствии с основными длинами волн накачки $\lambda_{exc}(Er^{3+})$ (без учета спектральных особенностей представительного агрегата НЧ в конкретном стекле) в результате чего оказались далеко от значений λ_{max} (агрегат НЧ Ag) для каждого из стекол. Полученные результаты позволяют заключить, что для получения максимального усиления средней интенсивности ФЛ РЗ ионов по механизму усиления ЛЭП вблизи агрегатов плазмонных НЧ, в которых находятся эти ионы, необходимо выполнение следующего условия:

$$\lambda_{exc} \approx \lambda_{max} \approx \lambda_{exc}(\text{RE ions}). \qquad (4)$$

Выполнение этого условия может быть достигнуто путем комбинирования выбора длины волны возбуждающего излучения λ_{exc}, условий синтеза, приводящих к изменениям состава и агломерации частиц в стекле, использования дополнительных обработок (температурная и лазерная), обеспечивающих получение стекол, содержащих плазмонные НЧ с требуемым средним размером и степенью агломерации.

Установленное количественное соответствие между средними усилениями интенсивностей экспериментальной ФЛ РЗ иона и рассчитанного ЛЭП для представительного агрегата плазмонных НЧ в изучаемом стекле может быть нарушено эффектами тушения ФЛ при увеличении концентрации как плазмонных НЧ, так и РЗ ионов. Последний эффект хорошо изучен экспериментально, и им можно пренебречь, выбирая концентрации РЗ ионов до ~ 1 mol% [15], тогда как факторы, влияющие на тушение ФЛ РЗ ионов в результате повышенной концентрации плазмонных НЧ, требуют дополнительных исследований.

5. Заключение

На примере ряда допированных ионами Er оксидных стекол с различными показателями преломления, содержащих НЧ Ag с широко изменяемыми средними размерами и степенью агломерации НЧ, установлено наличие количественного соответствия между средними усилениями интенсивностей экспериментальной ФЛ ионов Er^{3+} и рассчитанного ЛЭП в окрестности агломератов НЧ серебра. Выявленное соответствие, с одной стороны, подтверждает предположение о том, что для НЧ с размерами ≥ 5 nm усиление ЛЭП является основным механизмом усиления ФЛ РЗ ионов. С другой стороны, оно позволяет количественно оценивать среднее усиление интенсивности ФЛ РЗ ионов с помощью сравнительно простого электродинамического расчета усиления ЛЭП в окрестности агломератов плазмонных НЧ. Наконец,

установленная возможность воспроизведения величины среднего усиления ФЛ РЗ ионов в результате расчета ЛЭП для введенного в рассмотрение „представительного агрегата“, состоящего из небольшого числа плазмонных НЧ, параметры структуры которого могут быть выбраны по данным измерений стекла методом ПЭМ, позволяет заключить, что основной эффект усиления ФЛ обусловлен теми из РЗ ионов, которые располагаются в областях повышенной плотности НЧ или в окрестности их агломератов. Используемый репрезентативный агрегат НЧ для изучаемого стекла характеризуется его собственной длиной волны λ_{max}, которая определяется средним размером частиц, минимальным расстоянием между ними, показателем преломления стекла и хорошо согласуется с положением максимума в экспериментальном спектре оптического поглощения этого стекла. Использование такой собственной длины волны в качестве оптической характеристики допированного стекла позволяет формулировать оптимальные требования 1) к синтезу стекла и внесению в него направленных корректировок для наилучшего совпадения λ_{max} с длиной волны накачки РЗ ионов и 2) к выбору длины волны возбуждения λ_{exc}, обеспечивающих наиболее эффективное усиление интенсивности ФЛ РЗ ионов благодаря усилению интенсивности ЛЭП плазмонными НЧ.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ Проект № 23-12-00102, https://rscf.ru/project/23-12-00102/).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] E. Trave, M. Back, E. Cattaruzza, F. Gonella, F. Enrichi, T. Cesca, B. Kalinic, C. Scian, V. Bello, C. Maurizio, G. Mattei. J. Lumin., **197** 104–111 (2018). DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2018.01.025

[2] C. Maurizio, E. Trave, G. Perotto, V. Bello, D. Pasqualini, P. Mazzoldi, G. Battaglin, T. Cesca, C. Scian, G. Mattei. Phys. Rev. B, **83** (19), 195430 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195430

[3] G. Lozano C., O.B. Silva, F.A. Ferri, V.A.G. Rivera, E. Marega. Sci. Rep., **12** (1), 5015 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-08858-x

[4] B.N. Swetha, K. Keshavamurthy, G. Gupta, D.A. Aloraini, A.H. Almuqrin, M.I. Sayyed, G. Jagannath. Ceram. Int., **47** (15), 21212–21220 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.124

[5] W. Zhang, J. Lin, M. Cheng, S. Zhang, Y. Jia, J. Zhao. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **159**, 39–52 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.03.002

[6] J.R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, H. Szmacinski, Y. Fu, J. Zhang, K. Nowaczyk. Analyst, **133** (10), (2008). DOI: 10.1039/b802918k

[7] D.M. Wu, A. García-Etxarri, A. Salleo, J.A. Dionne. J. Phys. Chem. Lett., **5** (22), 4020–4031 (2014). DOI: 10.1021/jz5019042

[8] V.V. Srabionyan, M.P. Vetchinnikov, D.S. Rubanik, V.A. Durymanov, I.A. Viklenko, L.A. Avakyan, E.M. Zinina, G.Y. Shakhgildyan, V.N. Sigaev, L.A. Bugaev. J. Non. Cryst. Solids, **631**, 122927 (2024). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.122927

[9] L.A. Avakyan, M. Heinz, A. V Skidanenko, K.A. Yablunovski, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L.A. Bugaev. J. Phys. Condens. Matter., **30** (4), 045901 (2018). DOI: 10.1088/1361-648X/aa9fcc

[10] M. Reza Dousti, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, R.J. Amjad, A.R. Samavati. J. Mol. Struct., 1035 (2013). DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.09.023

[11] R.J. Amjad, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M.R. Dousti, S. Riaz, B.A. Tahir. J. Lumin., **132** (10), 2714–2718 (2012). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.05.008

[12] H. Fares, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Férid. J. Appl. Phys., **117** (19), (2015). DOI: 10.1063/1.4921436

[13] J. Zhao, A.O. Pinchuk, J.M. McMahon, S. Li, L.K. Ausman, A.L. Atkinson, G.C. Schatz. Acc. Chem. Res., **41** (12), (2008). DOI: 10.1021/ar800028j

[14] J.M.J. Santillán, F.A. Videla, M.B. Fernández van Raap, D. Muraca, L.B. Scaffardi, D.C. Schinca. J. Phys. D. Appl. Phys., **46** (43), 435301 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/43/435301

[15] S. Dai, C. Yu, G. Zhou, J. Zhang, G. Wang, L. Hu. J. Lumin., **117** (1), 39–45 (2006). DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.04.003