02

Центры серебра, сформированные в цинко-фосфатном стекле фемтосекундным лазером

© В.В. Срабионян[1], Г.Ю. Шахгильдян[2], А.С. Липатьев[2], М.П. Ветчинников[2], В.А. Дурыманов[1], И.А. Викленко[1], Д.С. Рубаник[1], А.С. Михейкин[1], А.Л. Бугаев[3], Л.А. Авакян[1], В.Н. Сигаев[2], Л.А. Бугаев[1,¶]

[1] Южный федеральный университет, Физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия
[2] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[3] Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария
[¶] e-mail: bugaev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2025 г.
В окончательной редакции 01.06.2025 г.
Принята к публикации 22.08.2025 г.

Методами рентгеновской абсорбционной, оптической спектроскопии поглощения и просвечивающей электронной микроскопии определено строение центров серебра, сформированных при различных скоростях записи фемтосекундным лазером в цинк-фосфатном стекле, допированном ионами Ag^+ и Nd^{3+}. Установлено, что при скоростях лазерной записи от 1 до 10 μm/s в области лазерных треков происходит формирование суб-нанометровых нанокластеров (НК) и преимущественно малых (≤ 2 nm) НЧ серебра без заметной границы между размерами НК и НЧ. При этом имеется незначительное количество серебряных НЧ с размерами больше 3−5 nm. Формирование НЧ серебра в области треков подтверждено наличием хорошо выраженного локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR) в спектрах оптического поглощения этих областей стекла при скоростях записи $\leq 10\,\mu$m/s. Полученная зависимость характеристик LSPR от скорости лазерной записи показала, что НЧ серебра, сформированные при скоростях $\leq 5\,\mu$m/s, обладают наиболее ярко выраженным резонансом, локализованным на длине волны ~ 450 nm. Изменение скорости записи влияет существенно на величину LSPR, но слабо на его положение в шкале длин волн, что свидетельствует об отсутствии как агломератов НЧ, так и НЧ крупного размера. Оценена доля ионов серебра, связанных с кислородом, и доля атомов Ag, входящих в состав НК/НЧ серебра, в области лазерных треков. В результате лазерных записей ионы неодима остаются в состоянии Nd^{3+}, не формируя заметных агломераций в области треков. Полученные результаты способствуют развитию метода лазерных записей для пространственного проектирования плазмонных наноструктур желаемого размера и степени агломерации в стеклах, содопированных ионами плазмонных и редкоземельных металлов.

Ключевые слова: цинк-фосфатное стекло, метод прямой записи фемтосекундным лазером, нанокластеры/наночастицы серебра, локализованный поверхностный плазмонный резонанс, локальное электрическое поле.

DOI: 10.61011/OS.2025.08.61510.8232-25

1. Введение

Центры плазмонных металлов, сформированные в оксидных стеклах с внедренными редкоземельными (РЗ) ионами, интенсивно изучаются в том числе с целью создания высокоэффективных лазерных сред с повышенными фотолюминесцентными (ФЛ) характеристиками [1–3]. Несмотря на существенный прогресс в понимании механизмов взаимодействия таких центров и РЗ ионов [4,5], приводящих к усилению интенсивности ФЛ последних, экспериментально полученное усиление ФЛ для ряда оксидных стекол, допированных Ag, Au и РЗ ионами, не превышает десяти раз [6–9]. В ряде работ [10,11] было установлено, что механизм усиления ФЛ через локальное электрическое поле (ЛЭП) плазмонных наночастиц (НЧ) является доминирующим для частиц размером ≥ 5 nm. Более того, последние результаты показали, что для ряда оксидных стекол имеется количественное соответствие между усилением интенсивности ЛЭП в окрестности агрегатов серебряных НЧ таких размеров и интенсивности ФЛ ионов Er^{3+} [11]. Недавние исследования [10] показали также, что многократное усиление ЛЭП в окрестности агрегатов НЧ серебра, а следовательно, и усиление ФЛ РЗ ионов, расположенных в этих областях, может быть достигнуто для НЧ размером ≥ 10 nm и с достаточной степенью их агломерации, тогда как НЧ малых размеров, равномерно распределенные по объему стекла, обеспечивают лишь сравнительно небольшое усиление ФЛ. Полученные результаты указывают на необходимость разработки эффективных экспериментальных методов

получения плазмонных НЧ соответствующих размеров и степени агломерации в стеклах.

Для решения таких задач эффективным и многообещающим представляется метод прямых лазерных записей (direct laser writing — DLW), который основан на использовании фокусированных лазерных импульсов и позволяет с высокой точностью формировать плазмонные наноструктуры в стеклянных матрицах [12]. В отличие от широко используемых методов термической обработки DLW-метод позволяет создавать двумерные и трехмерные наноструктурированные массивы [13], имеющие важные практические применения. Экспериментальные исследования подтвердили эффективность одноступенчатого синтеза микрообластей с НЧ серебра в силикатных и фосфатных стеклах при точном подборе параметров фемтосекундного (ФС) лазерного воздействия [13].

При создании люминесцентных материалов с плазмонными НЧ и РЗ ионами фосфатные стекла обладают рядом важных преимуществ, к которым относятся низкая температура плавления, широкий диапазон прозрачности и высокая растворяющая способность [14]. Фосфатные стеклянные матрицы хорошо подходят для формирования и стабилизации металлических нанокластеров (НК) и НЧ, позволяя настраивать оптические характеристики материала путём изменения химического состава [15]. В свою очередь цинк-фосфатные стекла состава ZnO-P_2O_5(PZ) представляют значительный интерес для многочисленных приложений в фотонике и оптоэлектронике [16] благодаря сочетанию высокой оптической прозрачности, термической стабильности и способности растворять значительные концентрации переходных и РЗ металлов без кристаллизации. Структурная гибкость P_2O_5-матрицы, усиленная ZnO, обеспечивает эффективное внедрение как плазмонных НЧ, так и РЗ ионов, что открывает новые возможности для разработки функциональных оптических материалов [17].

В настоящем исследовании мы применили метод DLW к PZ-стеклам, допированным ионами Ag^+ и Nd^{3+}, для 1) изучения возможности формирования НЧ Ag, обладающих локализованным поверхностным плазмонным резонансом (LSPR), установления их размерного распределения и степени агломерации, 2) определения основных типов центров серебра, формирующихся при ФС лазерном воздействии в различных режимах записи, 3) предложения оптимальных режимов DLW, позволяющих получать НЧ Ag с оптическими и структурными характеристиками, необходимыми в соответствии с результатами [10] для достижения многократного усиления ФЛ РЗ ионов. В силу трудностей экспериментального установления структурных различий между субнанометровыми НК и мелкими (≤ 2 nm) НЧ в стекле образование таких центров серебра в лазерных треках изучалось совместно.

2. Экспериментальные и теоретические методы

2.1. Синтез стекла и лазерная обработка

Методом закалки из расплава были синтезированы три типа PZ-стёкол: PZ-стекло с составом 57.3 ZnO−42.7 P_2O_5, PZ-стекло, допированное ионами Nd^{3+} (PZ + Nd) с составом 57.0ZnO−42.5 P_2O_5−0.5 Nd_2O_3, а также PZ-стекло, содопированное ионами Ag^+ и Nd^{3+} (PZ+Nd+Ag) с составом 52.4 ZnO−39.1 P_2O_5−8.0 Ag_2O−0.5 Nd_2O_3. Выбор составов и параметров синтеза основывался на полученных ранее данных, позволяющих оптимизировать условия образования наноструктур [18–20]. Концентрация Nd_2O_3 обеспечивала равномерное распределение ионов Nd без образования кластеров.

Процесс плавления проводили при 1400°C в течение 2 h в электропечи с нагревательными элементами из карбида кремния. Расплав разливали в нагретую металлическую форму с последующим отжигом при 325°C на протяжении 4 h для снятия внутренних напряжений.

Лазерные записи в отшлифованных и отполированных стеклянных пластинах производились с помощью ФС лазерной системы Pharos SP (Light Conversion Ltd.) с регенеративным усилением Yb:KGW, работающей на длине волны $\lambda = 1030 \pm 2$ nm. Энергия, длительность и частота повторения импульсов составляли 50 nJ, 180 fs и 1 MHz соответственно. С помощью объектива Olympus LCPLNIR 50X (NA= 0.65) лазерный пучок был сфокусирован внутри стеклянной пластины на глубине $\sim 162\,\mu$m под поверхностью стекла. Поляризация лазерного пучка была ориентирована вдоль направления лазерного сканирования. Образец стекла устанавливался на подставку для подачи воздуха (Aerotech ABL1000), синхронизированную с лазером, что позволяло точно позиционировать образец стекла и перемещать его с различной скоростью записи $X = 1$, 2, 4, 5, 8, 10 и $100\,\mu$m/s). В дальнейшем для лазерных треков, записанных при таких скоростях, используются обозначения (PZ+Nd+Ag).X.

2.2. Характеристика лазерных треков в PZ-стёклах

Методы просвечивающей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (TEM-EDX), спектроскопий рентгеновского (XAFS) и оптического поглощения использовались для определения структуры центров серебра в полученных PZ-стеклах.

2.2.1. TEM-EDX-измерения. TEM-EDX-измерения были выполнены с использованием многоцелевого электронного микроскопа JEM-F200 (JEOL, Japan), оснащенного электронной пушкой с холодной автоэмиссией и работающего при ускоряющем напряжении 200 kV. TEM-изображения получены при

увеличении от 30000× до 400000× с использованием апертур конденсора 200 μm и 100 μm с выдержкой 500–1000 ms на камеру CMOS AMT с высоким разрешением. EDX-анализ проведен с помощью системы Bruker Xflash 6T/60 Quantax 400-STEM с 4000 каналами, включая энергодисперсионный детектор XFlash с охлаждением Пельтье, толщиной детектора 0.45 mm и рабочей температурой −25°C. EDX-картографирование и линейное сканирование проводились с использованием первичной энергии напряжением 200 kV в диапазоне энергий от 10 до 20 eV со временем выдержки 32 s, общее время измерения составляло от 6 до 10 min.

2.2.2. Измерения и обработка спектров оптического поглощения. Спектры оптического поглощения исходных образцов стекла регистрировали в диапазоне 290–1600 nm на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Исследование лазерных треков методом светлопольной микроскопии проводили с использованием микроскопа Olympus BX51, оснащенного CCD-камерой Olympus DP73. Спектры поглощения (зависимость коэффициента поглощения μ от энергии) для каждого лазерного трека в серии образцов стекла PZ регистрировали с помощью микроскопа Olympus BX51, подключенного через кварцевое оптическое волокно к УФ видимому спектрометру Ocean Optics USB2000. Спектры, поглощения лазерно-модифицированных областей получены с использованием соотношения $\mu^{\exp} = -\log(I_2/I_1)$, где I_1 и I_2 — интенсивности света, прошедшего через исходное стекло и через область с лазерным треком соответственно. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа мощностью 75 W.

Для обработки экспериментального спектра оптического поглощения, содержащего особенности от LSPR, использовалась разработанная методика [21], основанная на сопоставлении экспериментального LSPR с теоретическими спектрами, рассчитанными для определяемых структурных моделей взаимодействующих частиц, с целью определения их размеров. Для частиц Ag с размерами $D < 10$ nm использовались размерно-зависимые поправки к диэлектрической функции соответствующего объемного образца, рассчитанные в соответствии с выражением из работы [8]. Расчеты спектров оптического поглощения были выполнены с помощью программы Multispheres T-Matrix (MSTM) Studio code [21,22], учитывающей электромагнитные взаимодействия между частицами. Фитинг параметров гауссова распределения размеров НЧ Ag, используемого для расчета теоретического спектра оптического поглощения, осуществлялся путем минимизации среднеквадратичной функции невязки

$$\chi^2 = \sum \left(\mu^{\exp}(\lambda_i) - \mu^{\mathrm{mod}}(\lambda_i)\right)^2,$$

где $\mu^{\exp}(\lambda_i)$ и $\mu^{\mathrm{mod}(\lambda_i)}$ значения экспериментального и теоретического спектров соответственно на длине волны λ_i. Вклад НК моделировался с использованием функции Гаусса с подгоночными параметрами.

2.2.3. Измерения и обработка спектров XAFS Околопороговая тонкая структура рентгеновских K-спектров поглощения серебра (Ag K-XANES) и протяженная тонкая структура этих спектров (Ag K-EXAFS) были измерены на синхротронном центре CLAESS ALBA (Барселона, Испания). Порошковые образцы исследовались в режиме пропускания, тогда как измерения цельных стеклянных пластин выполнены в режиме флуоресценции. Для усиления сигнала от низко-концентрированных плазмонных металлических частиц, локализованных в приповерхностном слое пластин, использовался сфокусированный пучок излучения ($\sim 100 \times 200\,\mu$m) в геометрии скользящего падения вдоль зон лазерных треков. Сканирование энергии на AgK-крае осуществлялось с помощью монохроматора Si(311) в режиме непрерывного сканирования. Подавление высших гармоник достигалось с помощью зеркал с платиновым покрытием.

Исследование структурных состояний серебра в области лазерных треков PZ-стекла выполнено с помощью подхода, состоящего из количественного анализа Ag K-XANES и последующей обработки Ag K-EXAFS на основе моделей локальной структуры серебра, полученных из XANES. Установленная ранее высокая чувствительность Ag K-XANES-спектров к изменениям локального окружения серебра в оксидных стеклах [23] позволила включить в рассмотрение наиболее вероятные структурные состояния Ag в области лазерных треков, способные внести вклад в формирование XAFS-спектра. Фитинг экспериментальных спектров XANES осуществлялся на основе линейной комбинации вкладов, соответствующих структурным состояниям серебра, полученным из спектров оптического поглощения. Для обработки Ag K-EXAFS-спектров использовался программный пакет Ifeffit [24]. При этом амплитудный множитель или спектроскоп-фактор S_0^2(Ag–Ag) [25] для анализа связей Ag–Ag был определен с помощью спектра серебряной фольги и составил 0.98. Фитинг фурье-образа $F(R)$ осциллирующей части $\chi(k)$ (k — волновое число фотоэлектрона) экспериментальных EXAFS-спектров выполнялся в диапазоне от $k_{\min} = 2.0\,\text{Å}^{-1}$ до $k_{\max} \sim 6.5\,\text{Å}^{-1}$. В качестве подгоняемой функции использовалась линейная комбинация вкладов, соответствующих различным структурным состояниям серебра, определенным из анализа спектров XANES и спектров оптического поглощения. Функция $F(R)$, характеризующая радиальное распределение ближайших соседей серебра, анализировалась в расширенном диапазоне межатомных расстояний R (до $\sim 3.5\,\text{Å}$). Количественная оценка качества фитинга как в случае Ag K-XANES, так и EXAFS проводилась на основе минимизации функции χ^2 [26].

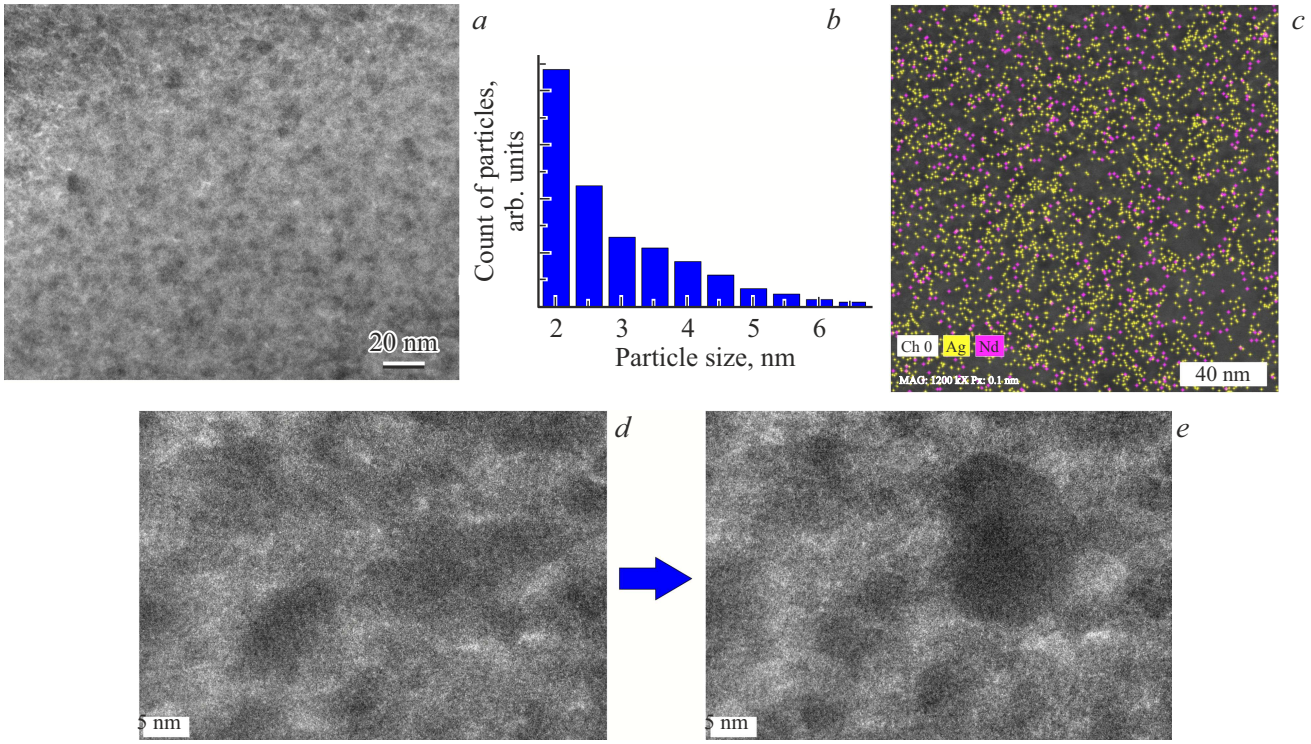

Рис. 1. TEM-EDX-микрофотографии лазерного трека (PZ + Nd + Ag).2: (*a*) изображение, демонстрирующее наличие НК/НЧ Ag; (*b*) гистограмма распределения НК/НЧ Ag по размерам, полученная на основе данных изображения (*a*); (*c*) EDX-карта пространственного распределения Ag и Nd; (*d, e*) изображения локальной области трека, зарегистрированные в два последовательных момента времени с помощью TEM высокого разрешения.

3. Результаты

3.1. TEM-EDX-анализ (PZ+Nd+Ag) стекол

TEM-микрофотография лазерного трека стекла (PZ+Nd+Ag).2 и распределение сформировавшихся частиц по размерам представлены на рис. 1, *a, b*. На рис. 1, *c* показана EDX-карта пространственного распределения серебра и неодима в исследуемой области. Распределение частиц по размерам показало преобладание мелких НЧ Ag (включая суб-нанометровые НК Ag) с размерами ≤ 2 nm при наличии некоторого количества более крупных (≥ 3 nm) частиц. EDX-изображение свидетельствует об однородном распределении ионов Nd^{3+} без образования выраженных агломератов.

Более детальный анализ области малых размеров с помощью измерений TEM с высоким разрешением выявил формирование и рост НК/НЧ Ag под действием электронного луча, что, по-видимому, является характерной особенностью PZ-стекол, обладающих наиболее сильными фононными частотами. Подтверждение такого роста иллюстрируется на рис. 1, *d, e*, где представлена эволюция НЧ Ag НЧ в треке (PZ+Nd+Ag).2 путем сравнения микрофотографий пространственной области стекла в два последовательных момента времени.

3.2. Оптическое поглощение стекол после лазерных записей

До лазерной обработки спектры оптического поглощения PZ-стёкол, допированных серебром и неодимом (PZ+Nd+Ag), содержат только полосы поглощения, характерные для ионов Nd^{3+} при отсутствии каких-либо спектральных особенностей, связанных с Ag. Однако после лазерной записи для образцов (PZ+Nd+Ag) наблюдается радикальное изменение как окраски треков (по сравнению с записями в образце без серебра (PZ+Nd)), так и спектров поглощения, измеренных в областях треков. На рис. 2, *a–c* представлены оптические микрофотографии треков, записанных со скоростью $X = 1\,\mu$m/s: PZ.1, (PZ+Nd).1 и (PZ+Nd+Ag).1, а также соответствующие им спектры поглощения. Трек (PZ+Nd+Ag).1 отличается выраженной тёмно-жёлтой окраской, в то время как в других образцах треки слабо различимы (небольшая желтизна обусловлена оптическими эффектами и съемкой изображения камерой). На рис. 2, *d* сравниваются спектры поглощения для исследуемых областей, подтверждающие образование Ag-содержащих наноструктур в модифицированных лазером зонах.

Анализ спектров поглощения показал, что в областях лазерных треков стёкол PZ и (PZ+Nd) сигнал колеблется вблизи нулевого уровня из-за интерференционных

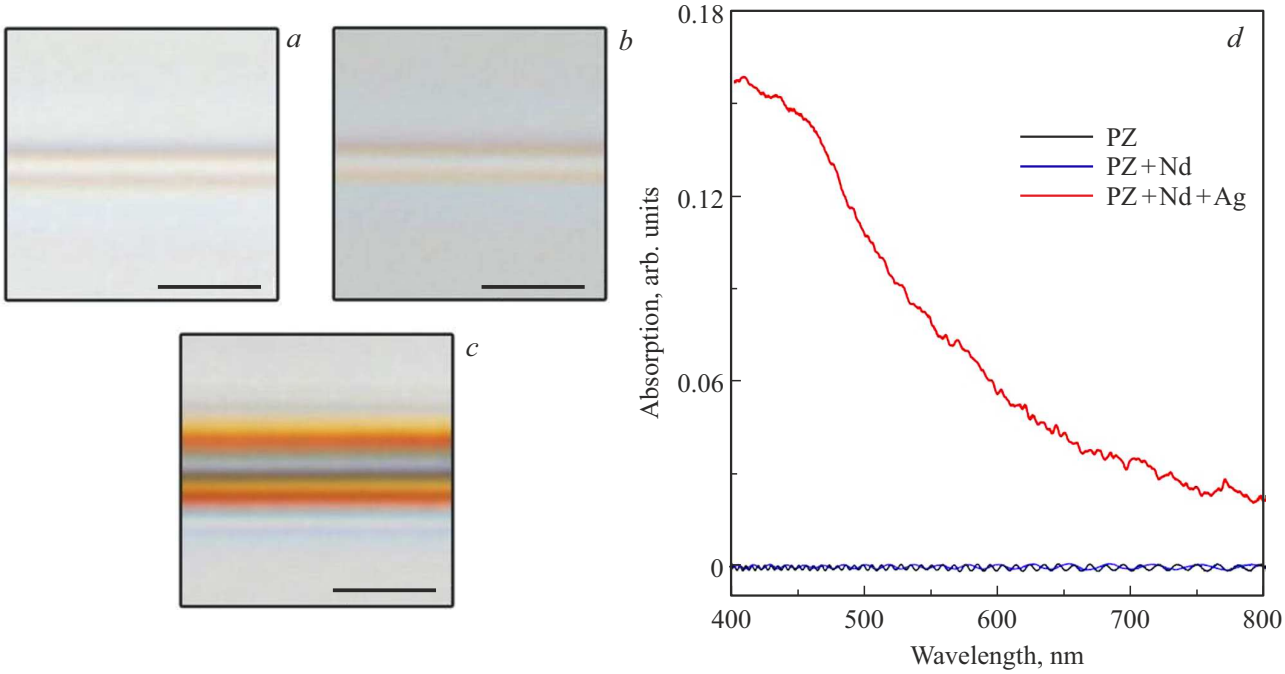

Рис. 2. (a-c) Оптические микрофотографии (вид сверху) лазерных треков, нанесённых со скоростью 1 μm/s в стёклах PZ, (PZ+Nd) и (PZ+Nd+Ag). Масштабная линейка 5 μm. (d) Спектры оптического поглощения, измеренные в областях треков, представленных на панелях (a)–(c).

эффектов в стеклянной подложке, что свидетельствует об отсутствии значимых изменений поглощения при лазерной модификации. В отличие от них в стекле (PZ+Nd+Ag) наблюдается выраженная полоса поглощения в зоне трека, что согласуется с визуальными данными (рис. 1, c). Представленное сопоставление позволяет заключить, что оптическое поглощение в области трека в стекле (PZ+Nd+Ag) обусловлено сформированными в нем наноструктурами серебра. Сопоставление линий поглощения ионов Nd^{3+} в стёклах (PZ+Nd) и (PZ+Nd+Ag) до и после лазерных записей продемонстрировало неизменность спектральных особенностей поглощения Nd^{3+} и позволило заключить, что структура ближнего окружения ионов неодима остаётся неизменной после воздействия излучения ФС лазера.

Влияние скорости лазерной записи на формирование серебряных НК/НЧ в стекле (PZ+Nd+Ag) иллюстрируется с помощью рис. 3, на котором в частях a и b представлены спектры оптического поглощения и соответствующие микрофотографии областей лазерных треков, демонстрирующие снижение интенсивности поглощения и уменьшение окраски треков при увеличении скорости записи. Как можно видеть, имеется четкая зависимость между скоростью лазерной записи и концентрацией Ag-содержащих наноструктур.

Выполненные ранее экспериментальные и теоретические исследования [27] указывают на то, что положение максимума LSPR НЧ Ag в оксидных стёклах с показателем преломления $n \approx 1.5$ не опускается ниже 420 nm даже для минимальных размеров НЧ, увеличиваясь с ростом их среднего размера, степени агломерации и показателя преломления матрицы стекла. Поэтому использование в настоящей работе спектрального диапазона 400–800 nm обеспечивает возможность обнаружения вклада Ag НЧ различных размеров и изучения влияния параметров DLW на их морфологию и динамику.

Представленные на рис. 3, a экспериментальные спектры оптического поглощения стекол (PZ+Nd+Ag) при относительно низких скоростях лазерной записи ($< 10\,\mu$m/s), измеренные в диапазоне длин волн выше 400 nm, повторяют в этой области тенденцию поведения правого склона экспериментального поглощения, центрированного на длине волны 350 nm, для фосфатного стекла, допированного серебром, при скорости лазерной записи $\leq 10\,\mu$m/s [28], центрированного на длине волны 350 nm. Согласно результатам [28], такой максимум на 350 nm обусловлен поглощением НК серебра. Выявленное совпадение позволяет заключить, что при скоростях лазерной записи 10 μm/s вклад в спектры поглощения в области трека обусловлен преимущественно НК Ag. Одновременное присутствие НК и НЧ серебра в области треков подтверждается наличием достаточно хорошо выраженных LSPR, центрированных на ~ 450 nm в тех же образцах стекла (рис. 3, a). Одновременное присутствие НК и НЧ объясняется восстановлением ионов Ag^{+} в процессе лазерной записи и их последующей миграцией вдоль трека, приводящей к образованию как НК, так и НЧ без чёткой границы в их размерах, при которой исчезает запрещённая щель между связующими и антисвязующими электронными состояниями.

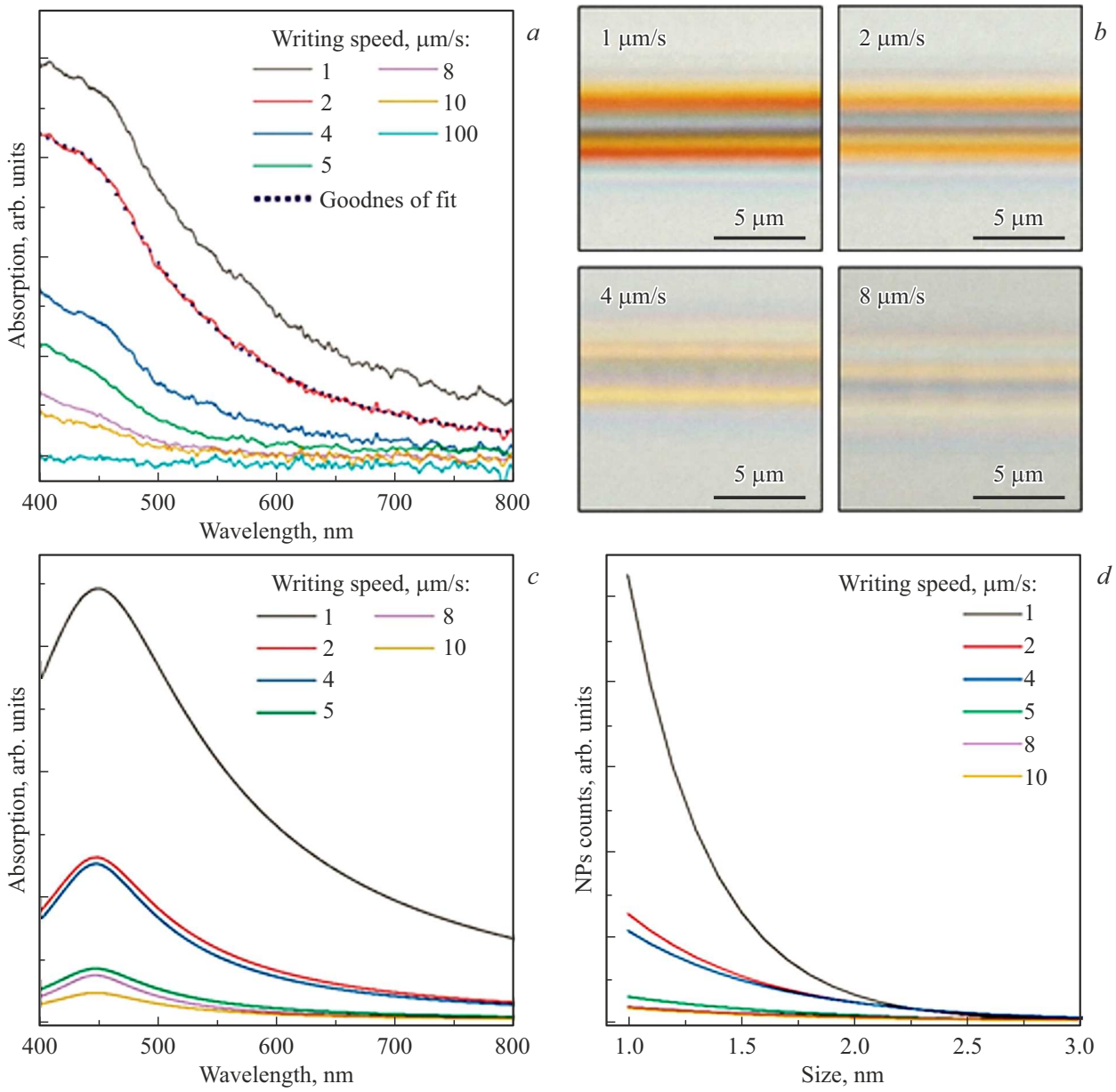

Рис. 3. (*a*) Спектры оптического поглощения, измеренные в зонах лазерных треков, записанных с различной скоростью в стекле (PZ+Nd+Ag). Качество фитинга проиллюстрировано пунктирной кривой для трека, записанного при $2\,\mu$m/s. (*b*) Оптические микрофотографии (вид сверху) треков, записанных в стекле (PZ+Nd+Ag) с различной скоростью. Масштабная линейка $5\,\mu$m. (*c*) Спектры LSPR НЧ Ag, выделенные из экспериментальных спектров поглощения стекол при разных скоростях записи, представленных в (*a*). (*d*) Распределение НЧ Ag по размерам, полученное путём фитинга спектров LSPR, демонстрирующее зависимость числа и размеров НЧ Ag от скорости лазерной записи.

Фитинг экспериментальных спектров оптического поглощения, выполненный с учетом вкладов как НК, так и НЧ серебра, подтвердил тенденцию в размерном распределении НЧ Ag, полученном из анализа TEM, согласно которому количество плазмонных Ag НЧ монотонно снижается с увеличением их размера. Аналогичная тенденция ранее наблюдалась в экспериментальных спектрах поглощения систем с ультрамелкими частицами [29]. Отсутствие чёткой границы между НК и малыми НЧ потребовало включения в фитинг частиц с размером D, начиная с 1.0 nm, для описания LSPR, несмотря на малость амплитуды резонанса для столь малых частиц. Отметим, что в агломератах, содержащих частицы разного размера, вклад более крупных НЧ является определяющим при формировании особенностей LSPR даже при малой относительной доле таких частиц, что минимизирует погрешности, связанные с теоретическим описанием вклада частиц малого размера.

Качество фитинга спектров оптического поглощения продемонстрировано на рис. 3, *a* для трека, записанного

со скоростью $2\,\mu$m/s. На рис. 3, *c* и 3, *d* представлены соответственно спектры LSPR НЧ Ag и их распределения по размерам, полученные в результате фитинга экспериментальных спектров из рис. 3, *a*. Как можно видеть, основные отличия наблюдаются в амплитудах резонансов, тогда как их положение меняется слабо, поскольку заметные (≥ 5 nm) сдвиги в положении LSPR могут наблюдаться при увеличении среднего размера НЧ на $\sim 20-30$ nm или при возрастающей степени агломерации частиц. Поэтому в результате фитинга экспериментальных спектров оптического поглощения, основанного на линейной комбинации вкладов от НК (моделируемых гауссовой функцией) и одиночных НЧ, определенные значения размеров НЧ носят оценочных характер. Тем не менее из проведенного анализа можно заключить, что уменьшение скорости записи треков приводит к монотонному росту амплитуды LSPR и увеличению концентрации НЧ Ag, а распределение по размерам на рис. 3, *d* коррелирует с данными TEM-анализа (рис. 1, *b*) для зоны треков в исследуемых PZ-стеклах.

4. Ag K-XAFS-анализ центров серебра в области лазерного трека

Экспериментальные спектры Ag K-XANES и EXAFS, измеренные в области лазерного трека (PZ+Nd+Ag).2, записанного со скоростью $2\,\mu$m/s, анализировались с учётом трёх наиболее вероятных структурных состояний Ag, выявленных в том числе в результате обработки оптических спектров поглощения: связей Ag–O [30], НК и НЧ Ag. В силу малых различий в особенностях Ag K-XANES для суб-нанометровых кластеров и малых (≤ 2 nm) НЧ Ag [31] и невозможности разделения концентраций таких структурных состояний серебра фитинг Ag K-XANES-спектра в области трека (PZ+Nd+Ag).2 был выполнен с использованием суммы двух экспериментальных Ag K-XANES-спектров, сформированных вкладами Ag–O-связей (первое слагаемое) и связей Ag–Ag (второе слагаемое) с соответствующими весовыми множителями:

$$\mu_{(\mathrm{PZ+Nd+Ag}).2}(E) = C_{\mathrm{Ag\text{–}O}}\mu_{(\mathrm{PZ+Nd+Ag})}(E) + (1 - C_{\mathrm{Ag\text{–}O}})\mu_{\mathrm{AgNCs,NPs}}(E), \qquad (1)$$

где E — энергия рентгеновского фотона, $\mu_{(\mathrm{PZ+Nd+Ag})}$ — экспериментальный Ag K-XANES-спектр порошкового образца стекла (PZ+Nd+Ag), не подвергавшегося обработке методом DLW и, следовательно, не содержащего НК и НЧ Ag, $C_{\mathrm{Ag\text{-}O}}$ — доля связей Ag-O в области трека (PZ+Nd+Ag).2; $\mu_{\mathrm{Ag}NCs,NPs}(E)$ — экспериментальный Ag K-XANES-спектр суб-нанометровых НК и малых НЧ из работы [31]. Суммирование двух экспериментальных спектров, соответствующих первому и второму слагаемым в разложении (1), осуществлялось путём совмещения энергетических положений

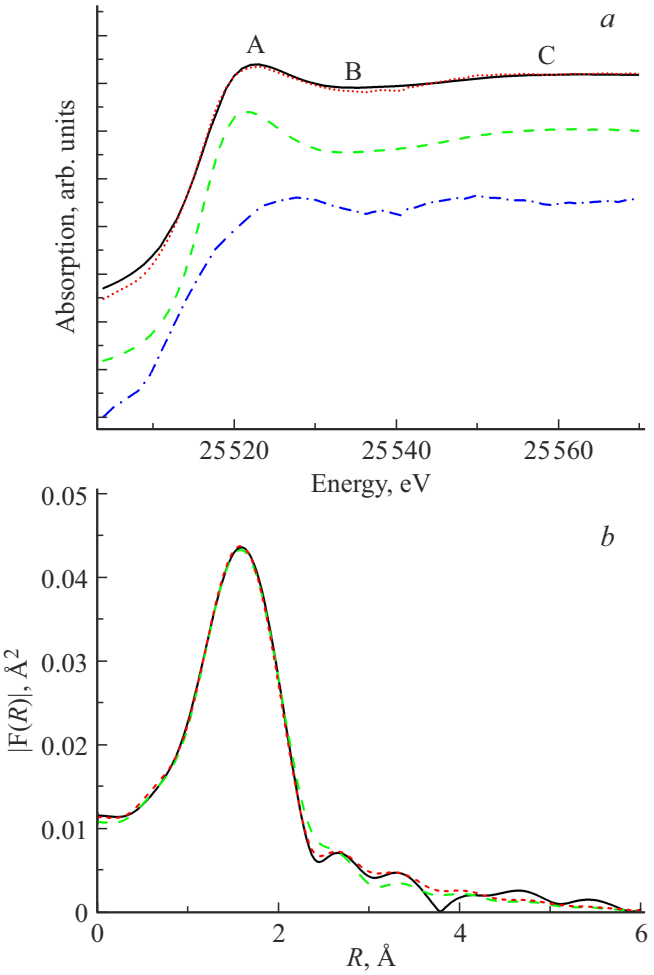

Рис. 4. (*a*) Экспериментальные Ag K-XANES-спектры и (*b*) модули фурье-образов $|F(R)|$ осциллирующих частей $k\chi(k)$ экспериментальных Ag K-EXAFS-спектров и теоретических моделей: для лазерного трека (PZ+Nd+Ag).2 — сплошные чёрные кривые на панелях (*a, b*); для стекла (PZ+Nd+Ag) без лазерных записей (только Ag–O связи) на панели (*a*) и фитинга, основанного на учете только Ag–O-связей, на панели (*b*) — зелёные штриховые кривые; для субнанометровых НК и малых НЧ Ag из работы [31] на панели (*a*) — синяя штрихпунктирная кривая. Соответствующие теоретические функции, полученные в результате фитингов, представлены в виде красных пунктирных кривых на панелях (*a*) и (*b*).

K-краёв поглощения в экспериментальных спектрах серебряной фольги, полученных одновременно с измеряемыми спектрами стекол. Результаты фитинга экспериментального Ag K-XANES-спектра из области трека (PZ+Nd+Ag).2, выполненного по формуле (1), представлены на рис. 4, *a* вместе с отдельными вкладами первого и второго слагаемых в этом разложении. Фитинг на основе формулы (1) позволил определить величину $C_{\mathrm{Ag\text{-}O}} = 0.65 \pm 0.04$. При этом показатель качества фитинга χ^2 оказался в семь раз лучше, чем при использовании только первого члена в разложении (1), что подтверждает наличие сформировавшихся субнаномет-

ровых НК и малых (≤ 2 nm) НЧ Ag в области трека (PZ+Nd+Ag).2.

Для подтверждения результатов, полученных из Ag K-XANES, и получения дополнительных параметров структуры ближнего окружения серебра была выполнена обработка Ag K-EXAFS путем одновременного фитинга спектров образцов стекла (PZ+Nd+Ag) до и после лазерной записи. Оба спектра обрабатывались с учётом вкладов связей Ag−O, варьируя их амплитуды, но сохраняя фиксированным число ближайших атомов кислорода ($N = 4$) вокруг ионов Ag согласно работе [30]. Для образца после лазерной записи модель для фитинга включала сумму вкладов связей Ag−O и Ag−Ag с подгоняемыми весовыми множителями $C_{\text{Ag-O}}$ и $(1 - C_{\text{Ag-O}})$ соответственно. Общими параметрами фитинга были: $C_{\text{Ag-O}}$, спектроскоп-фактор S_0^2(Ag-O), координационное число $N_{\text{Ag-Ag}}$, параметры Дебая−Валлера (DW) σ^2(Ag-O), σ^2(Ag-Ag) и межатомные расстояния $R_{\text{Ag-O}}$, $R_{\text{Ag-Ag}}$. Качество фитинга, представленное на рис. 4, *b*, показало, что модель фитинга, учитывающая как Ag−O-, так и Ag−Ag-связи, понижает значение невязки χ^2 вдвое по сравнению с моделью, включающей только Ag−O-связи, что подтверждает формирование металлических НК/НЧ Ag в результате лазерной записи.

Используемая схема фитинга позволила получить следующие дополнительные параметры локального окружения серебра в области лазерного трека (PZ+Nd+Ag): в согласии с [30], долю Ag−O-связей $C_{\text{Ag-O}} = 0.66 \pm 0.6$, близкую к определенному выше из XANES, координационное число $N(\text{Ag-Ag}) = 5 \pm 1.5$, $\sigma^2(\text{Ag-Ag}) = 0.045$ Å^2 и среднее межатомное расстояние $R_{\text{Ag-Ag}} = 2.84$ Å, которое оказалось меньше его значения для объемного серебра 2.89 Å. Завышенное значение σ^2(Ag-Ag) для измерений при комнатной температуре свидетельствует о значительном разбросе межатомных расстояний $R_{\text{Ag-Ag}}$, что объясняется одновременным присутствием в стекле после лазерной записи структурно неразличимых субнанометровых НК и малых (≤ 2 nm) НЧ Ag. Еще одной причиной разброса расстояний $R_{\text{Ag-Ag}}$ является их уменьшение для приповерхностных атомов Ag в формируемых нанообъектах, поскольку доля таких атомов возрастает при малых размерах нанообъектов.

Полученные из Ag K-EXAFS данные согласуются с результатами анализа Ag K-XANES, дополняют их и свидетельствуют о многогранном характере ближнего окружения серебра в зоне лазерного трека стекла (PZ+Nd+Ag).

Полученные результаты показывают, что изменение скорости лазерной записи в методе DLW позволяет формировать НК/НЧ серебра в матрице допированного PZ-стекла. Низкие скорости записи ($1 - 4\,\mu$m/s) приводят к образованию большего количества мелких НЧ Ag при небольшом количестве более крупных (> 5 nm). Как показано в [10,11], формирование последних в достаточном количестве необходимо для многократного усиления интенсивности ЛЭП в окрестности агломератов плазмонных НЧ и соответствующего усиления ФЛ РЗ ионов, расположенных в окрестности таких агломератов.

5. Заключение

Выполненное исследование строения центров серебра, сформированных в допированном PZ-стекле с помощью метода DLW при различных скоростях лазерной записи, позволяет сделать следующие выводы:

— при скоростях записи от 1 до $10\,\mu$m/s в зоне лазерных треков формируются преимущественно мелкие (≤ 2 nm) НЧ Ag и суб-нанометровые НК Ag без заметной границы между размерами НК и НЧ. При этом имеется незначительное количество серебряных НЧ с размерами $> 3-5$ nm. При скорости записи $100\,\mu$m/s Ag НК/НЧ не формируются;

— сформированные в зоне треков Ag НЧ обладают LSPR, величина которого растет по мере уменьшения скорости записи, тогда как его положение в шкале длин волн на ~ 450 nm практически не меняется, что указывает на минимальную агломерацию Ag НЧ и отсутствие НЧ более крупных (> 20 nm) размеров;

— при скорости записи $2\,\mu$m/s около 65% серебра в области треков остаются в ионном состоянии, связанном с кислородом (связи Ag-O), тогда как 35% Ag находятся в составе НК/НЧ (связи Ag-Ag). Можно ожидать, что непосредственно в зонах треков доля Ag, входящих в состав НК/НЧ, должна быть больше;

— в результате лазерных записей ионы неодима в области треков PZ-стекла остаются в состоянии Nd^{3+}, не формируя заметных агломераций.

Полученные результаты позволяют перейти к дальнейшему развитию метода DLW (например, путем использования последующей термообработки стекол) с целью формирования Ag НЧ более крупных размеров (≥ 10 nm) с контролируемой степенью агломерации частиц, которые необходимы для достижения многократного усиления интенсивностей как ЛЭП в окрестности таких агломераций, так и ФЛ РЗ ионов, расположенных в этих областях.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (РНФ Проект № 23-12-00102) в Южном федеральном университете.

Благодарности

Авторы благодарны проф. А.И. Френкелю (Брукхэвенская Национальная Лаборатория США) за предоставленные AG K-XAFS-спектры малых НК и НЧ серебра, а также центр коллективного пользования „Высокоразрешенная электронная микроскопия“ (ЮФУ, Ростов-на-Дону) за помощь в проведении TEM-EDX-исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Q. Pan, D. Yang, G. Dong, J. Qiu, Z. Yang. Prog. Mater. Sci., **130**, 100998 (2022). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.100998

[2] T. Cesca, B. Kalinic, C. Maurizio, C. Scian, G. Battaglin, P. Mazzoldi, G. Mattei. Nanoscale, **6** (3), 1716–1724 (2014). DOI: 10.1039/C3NR04108E

[3] A.S. Kuznetsov, V.K. Tikhomirov, M. V. Shestakov, V. V. Moshchalkov. Nanoscale, **5** (21), 10065 (2013). DOI: 10.1039/c3nr02798h

[4] 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

[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] N.N. Yusof, S.K. Ghoshal, S.A. Jupri, M.N. Azlan. Opt. Mater. (Amst)., **110**, 110403 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110403

[7] M.P. Vetchinnikov, G.Y. Shakhgildyan, E.S. Ignat'eva, A.I. Ozerova, K.I. Runina, V.N. Sigaev. Glas. Ceram., **81** (9–10), 391–397 (2025). DOI: 10.1007/s10717-025-00716-2

[8] G. Shakhgildyan, L. Avakyan, M. Ziyatdinova, G. Atroshchenko, N. Presnyakova, M. Vetchinnikov, A. Lipatiev, L. Bugaev, V. Sigaev. J. Non. Cryst. Solids, **566**, 120893 (2021). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120893

[9] P. Cheng, Y. Zhou, X. Su, M. Zhou, Z. Zhou. J. Alloys Compd., **714**, 370–380 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.067

[10] 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

[11] В.В. Срабионян, Д.С. Рубаник, В.А. Дурыманов, И.А. Викленко, Л.А. Авакян, Л.А. Бугаев. Опт. и спектр., **133** (4), 408–414 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.04.60538.7618-24

[12] A.I. Ignatiev, D.A. Klyukin, V.S. Leontieva, N. V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, A.I. Sidorov. Opt. Mater. Express, **5** (7), 1635 (2015). DOI: 10.1364/OME.5.001635

[13] G.Y. Shakhgildyan, A.S. Lipatiev, S.S. Fedotov, M.P. Vetchinnikov, S.V. Lotarev, V.N. Sigaev. Ceram. Int., **47** (10), 14320–14329 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.012

[14] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel. J. Non. Cryst. Solids, **263–264**, 29–47 (2000). DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00621-3

[15] I. Konidakis, A. Karagiannaki, E. Stratakis. Nanoscale, **14** (8), 2966–2989 (2022). DOI: 10.1039/D1NR07711B

[16] Y. Petit, S. Danto, T. Guérineau, A. Abou Khalil, A. Le Camus, E. Fargin, G. Duchateau, J.-P. Bérubé, R. Vallée, Y. Messaddeq, T. Cardinal, L. Canioni. Adv. Opt. Technol., **7** (5), 291–309 (2018). DOI: 10.1515/aot-2018-0037

[17] A.S. Lipat'ev, G.Y. Shakhgildyan, T.O. Lipat'eva, S. V. Lotarev, S.S. Fedotov, M.P. Vetchinnikov, E.S. Ignat'eva, N. V. Golubev, V.N. Sigaev, P.G. Kazanskii. Glas. Ceram., **73** (7–8), 277–282 (2016). DOI: 10.1007/s10717-016-9872-1

[18] G.Y. Shakhgildyan, M.Z. Ziyatdinova, M.P. Vetchinnikov, S.V. Lotarev, V.I. Savinkov, N.N. Presnyakova, E.V. Lopatina, G.A. Vilkovisky, V.N. Sigaev. J. Non. Cryst. Solids, **550**, 120408 (2020). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120408

[19] G.Y. Shakhgildyan, A.S. Lipatiev, M.P. Vetchinnikov, V.V. Popova, S.V. Lotarev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, M.M. Presniakov, V.N. Sigaev. J. Non. Cryst. Solids, **481**, 634–642 (2018). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.011

[20] G.Y. Shakhgil'dyan, A.S. Lipat'ev, M.P. Vetchinnikov, V. V. Popova, S. V. Lotarev, V.N. Sigaev. Glas. Ceram., **73** (11), 420–422 (2017). DOI: 10.1007/s10717-017-9902-7

[21] 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

[22] D.W. Mackowski, M.I. Mishchenko. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **112** (13), 2182–2192 (2011). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.02.019

[23] M. Heinz, V. V. Srabionyan, A.L. Bugaev, V. V. Pryadchenko, E. V. Ishenko, L.A. Avakyan, Y. V. Zubavichus, J. Ihlemann, J. Meinertz, E. Pippel, M. Dubiel, L.A. Bugaev. J. Alloys Compd., 681, 307–315 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.214

[24] B. Ravel, M. Newville. J. Synchrotron Radiat., **12** (4), 537–541 (2005). DOI: 10.1107/S0909049505012719

[25] B.A. Manning, S.R. Kanel, E. Guzman, S.W. Brittle, I.E. Pavel. J. Nanoparticle Res., **21** (10), 213 (2019). DOI: 10.1007/s11051-019-4656-5

[26] M. Newville, B. Ravel. In: *IFEFFIT and LARCH*, 2021, pp. 791–795. DOI: 10.1107/S1574870720003407

[27] M. Heinz, V.V. Srabionyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko, E.V. Ishenko, L.A. Avakyan, Y.V. Zubavichus, J. Ihlemann, J. Meinertz, E. Pippel, M. Dubiel, L.A. Bugaev. J. Alloys Compd., **681**, 307–315 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.214

[28] N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, L. Canioni. Adv. Funct. Mater., **24** (37), 5824–5832 (2014). DOI: 10.1002/adfm.201401103

[29] V.V. Srabionyan, L.A. Avakyan, V.A. Durymanov, D.S. Rubanik, I.A. Viklenko, A.V. Skunova, L.A. Bugaev. J. Phys. Chem. Solids, **179**, 111412 (2023). DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111412

[30] M.P. Vetchinnikov, V.V. Srabionyan, E.M. Zinina, E.S. Ignat'eva, K.I. Runina, V.A. Durymanov, I.A. Viklenko, D.S. Rubanik, I.V. Pankov, E.V. Khramov, A.A. Veligzhanin, L.A. Avakyan, G.Y. Shakhgildyan, V.N. Sigaev, L.A. Bugaev. J. Non. Cryst. Solids, **646**, 123250 (2024). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123250

[31] J. Timoshenko, S. Roese, H. Hövel, A.I. Frenkel. Radiat. Phys. Chem., 175, 108049 (2020). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.11.003