

УДК 535.343.2: 535.372: 666.22

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-451-457

## УСИЛЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ $\text{Eu}^{3+}$ В НАТРИЕВО-АЛЮМОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КЛАСТЕРАМИ СЕРЕБРА, СФОРМИРОВАННЫМИ МЕТОДОМ $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ ИОННОГО ОБМЕНА

Д.В. Марасанов, Е.М. Сгибнев, Н.В. Никоноров

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация  
 Адрес для переписки: Sams3010@bk.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 04.03.19, принята к печати 09.04.19  
 Язык статьи — русский

**Ссылка для цитирования:** Марасанов Д.В., Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В. Усиление фотолюминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в натриево-алюмосиликатном стекле молекулярными кластерами серебра, сформированными методом  $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$  ионного обмена // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 3. С. 451–457. doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-451-457

### Аннотация

**Предмет исследования.** В работе исследовано взаимодействие молекулярных кластеров серебра с ионами европия в ионообменных слоях натриево-алюмосиликатного стекла. **Метод.** Для исследования были синтезированы стекла, представляющие собой матрицу на основе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$  системы, активированную оксидами сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Серебро вводилось методом низкотемпературного  $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$  ионного обмена, для чего образцы стекла погружались в смесь нитратов  $5\text{AgNO}_3/95\text{NaNO}_3$  (мол.%) при температуре  $320^\circ\text{C}$  на 15 мин. Для формирования молекулярных кластеров стекла после ионного обмена обрабатывались при температурах  $350-450^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Для формирования наночастиц серебра стекла обрабатывались при температуре  $500^\circ\text{C}$ . **Основные результаты.** В работе изучены спектрально-люминесцентные свойства натриево-алюмосиликатных стекол, активированных европием, с молекулярными кластерами серебра в ионообменных слоях. Обнаружено, что интенсивность люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в стеклах с кластерами серебра значительно превышает интенсивность в исходных стеклах. Максимальной интенсивностью люминесценции как кластеров серебра, так и европия, обладают стекла, обработанные при температуре  $450^\circ\text{C}$ . В стеклах с наночастицами серебра наблюдается тушение люминесценции. **Практическая значимость.** Результаты работы могут быть использованы при разработке люминофоров для светодиодов и конвертеров ультрафиолетового излучения для солнечных батарей.

### Ключевые слова

молекулярные кластеры серебра, наночастицы серебра, люминесценция, европий, низкотемпературный  $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$  ионный обмен, натриево-алюмосиликатное стекло

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (16.1651.2017/4.6).

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-451-457

## ENHANCEMENT OF $\text{Eu}^{3+}$ PHOTOLUMINESCENCE IN SODIUM-ALUMINOSILICATE GLASSES BY SILVER MOLECULAR CLUSTERS FORMED WITH $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ ION EXCHANGE METHOD

D.V. Marasanov, E.M. Sgibnev, N.V. Nikonorov

ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation  
 Corresponding author: Sams3010@bk.ru

### Article info

Received 04.03.19, accepted 09.04.19  
 Article in Russian

**For citation:** Marasanov D.V., Sgibnev E.M., Nikonorov N.V. Enhancement of  $\text{Eu}^{3+}$  photoluminescence in sodium-aluminosilicate glasses by silver molecular clusters formed with  $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$  ion exchange method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 451–457 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-451-457

### Abstract

**Subject of Research.** The paper considers the interaction of silver molecular clusters with trivalent europium ions in ion-exchanged layers of sodium-aluminosilicate glasses. **Method.** Glasses based on  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$  system and

doped with  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  were synthesized for the study. Silver ions were introduced into the synthesized glasses by low-temperature  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  ion exchange method; glass samples were immersed in a bath containing a melt of nitrate mixture  $5\text{AgNO}_3/95\text{NaNO}_3$  (mol%) at  $320^\circ\text{C}$  for 15 minutes. To promote the growth of silver molecular clusters in ion-exchanged samples they were heat-treated at  $350\text{--}450^\circ\text{C}$  for 20 hours. Heat treatment temperature was  $500^\circ\text{C}$  for obtaining silver nanoparticles in the samples. **Main Results.** We have studied the spectral-luminescent properties of sodium-aluminosilicate glasses doped with silver molecular clusters and trivalent europium ions in ion-exchanged layers. Luminescence intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the ion-exchanged glass with silver molecular clusters was found out to exceed considerably the intensity in the as-synthesized glass. Glass samples heat-treated at  $450^\circ\text{C}$  are characterized by maximal emission intensity of silver molecular clusters and europium ions. Quenching of the luminescence was observed for the samples containing silver nanoparticles. **Practical Relevance.** Obtained results can be applied for developing phosphors in glass for LEDs and down-converters of ultraviolet radiation for solar cells.

#### Keywords

silver molecular clusters, silver nanoparticles, photoluminescence, europium, low temperature  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  ion exchange, sodium-aluminosilicate glass

#### Acknowledgements

This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 16.1651.2017/4.6.

## Введение

В настоящее время разработка композитных материалов с наноструктурами серебра, включающими молекулярные кластеры и наночастицы, вызывает большой научный и практический интерес. Известно, что молекулярные кластеры серебра характеризуются интенсивной люминесценцией в видимой и ближней инфракрасной (ИК) области спектра [1–5]. Перспективной матрицей для стабилизации молекулярных кластеров серебра является стекло. Молекулярные кластеры серебра (МКС) были успешно синтезированы в фосфатных и силикатных стеклах [6–10]. Фосфатные стекла позволяют вводить высокие концентрации серебра, однако обладают низкой температурной стабильностью и химической стойкостью. Силикатные стекла, как наиболее широко используемый класс, характеризуются высокой механической прочностью и химической стойкостью. Однако из-за низкой растворимости в них ионного серебра получение высоких концентраций серебра возможно только с помощью технологии низкотемпературного ионного обмена (НИО) [11]. С помощью данной технологии, как было показано ранее, в натриево-цинк-алюмосиликатном стекле возможно добиться высокой эффективности люминесценции МКС [12, 13]. Стекла с МКС могут использоваться для разработки светодиодов белого свечения [14], записи информации [15], создания волноводов [16] и конвертеров излучения [17]. Кроме того, в настоящее время активно исследуется взаимодействие редкоземельных ионов (РЗИ) с молекулярными кластерами и наночастицами серебра [18–20]. Наноструктуры серебра способны существенно усиливать люминесценцию редкоземельных элементов в стеклах и таким образом увеличивать эффективность возбуждения, так как редкоземельные ионы характеризуются слабыми и узкими полосами поглощения [21–23]. Однако взаимодействие молекулярных кластеров и наночастиц (НЧ) серебра с редкоземельными ионами в ионообменных слоях стекла остается практически неизученным. Кроме того, в натриево-цинк-алюмосиликатной матрице путем варьирования температуры термообработки возможно получать либо МКС, либо наночастицы [12, 13], что позволяет детально исследовать взаимодействие РЗИ с каждым типом наноструктур серебра в отдельности. Целью данной работы было изучение формирования в силикатном стекле, активированном ионами европия  $\text{Eu}^{3+}$ , молекулярных кластеров и НЧ серебра методом  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  НИО, а также исследование влияния указанных структур на спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

## Методика эксперимента

В данном исследовании были использованы стекла на основе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$  системы, активированной оксидами сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (0,002 мол.%) и (или) европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,1 мол.%). Сурьма является восстановителем для ионов серебра и таким образом необходима для формирования молекулярных кластеров и наночастиц серебра. Стекло, активированное оксидом сурьмы, обозначено далее GSb, а стекло с сурьмой и европием — GSbEu. Температура стеклования определялась дифференциально сканирующим калориметром (ДСК) STA 449F1 Jupiter (Netzsch, Германия) со скоростью нагрева  $10\text{ K/мин}$  и составила для обоих стекол  $482^\circ\text{C}$ . После синтеза из стекла изготавливались плоскопараллельные пластины толщиной порядка  $1\text{ мм}$ . Затем эти пластины были отшлифованы и отполированы для дальнейших исследований. Серебро в синтезированные стекла вводилось методом  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  НИО из расплава смеси нитратов серебра и натрия при температуре  $320^\circ\text{C}$ . Расплав содержал 5 мол.%  $\text{AgNO}_3$  и 95 мол.%  $\text{NaNO}_3$ . НИО и термообработки (ТО) исследуемых объектов проводились в муфельной печи при температурах  $350\text{--}500^\circ\text{C}$  и длительностью 20 ч. Спектры поглощения измерялись в диапазоне  $200\text{--}800\text{ нм}$  на двухлучевом спектрофотометре Lambda 650 PERKIN ELMER (США). Спектры люминесценции и возбуждения, а также значения квантового выхода люминесценции измерялись при комнатной температуре в интегрирующей сфере Hamamatsu с многоканальным приемником излучения PMA-12. Для исследования люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в стеклах с МКС использовалось возбуждение на  $350\text{ нм}$ , где сами ионы европия не поглощают.

## Результаты

На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов стекла GSb и GSbEu. Оба стекла обладают прозрачностью от 300 нм, что позволяет исследовать спектрально-люминесцентные свойства молекулярных кластеров и наночастиц серебра. После НИО во всех исследованных стеклах происходит смещение края ультрафиолетового (УФ) поглощения в длинноволновую область за счет поглощения ионов  $Ag^+$ , внедренных в стекло [24]. После ТО в спектрах стекла GSb наблюдается смещение края УФ поглощения в коротковолновую область. Это объясняется уменьшением концентрации ионов серебра при их восстановлении ионами сурьмы, а также частичной диффузией ионов серебра на поверхность с образованием серебряной nanoостровковой пленки [25]. Полученная пленка серебра удалялась механически с поверхности образца. Помимо указанного смещения края УФ поглощения, в спектрах поглощения термообработанных образцов наблюдается возникновение дополнительного поглощения в УФ и синей области спектра, положение и амплитуда которого зависят от параметров обработки. Так, например, при температурах обработки в диапазоне 350–450 °С, т.е. ниже температуры стеклования, формируется полоса поглощения с максимумом в области 350 нм, интенсивность которой растет с температурой. Поглощение в данном диапазоне характерно для СМК в матрице силикатных стекол [22, 24, 26]. При ТО выше температуры стеклования возникает интенсивная полоса поглощения в видимой области спектра с центром на  $\approx 420$  нм, соответствующая плазмонному резонансу наночастиц серебра [13, 24]. В стекле GSbEu, активированного ионами  $Eu^{3+}$ , в ходе исследования наблюдались идентичные изменения в спектрах поглощения. Вследствие невысокой концентрации ионов  $Eu^{3+}$  и малой интенсивности f-f переходов, полосы поглощения европия практически неразличимы на спектрах.

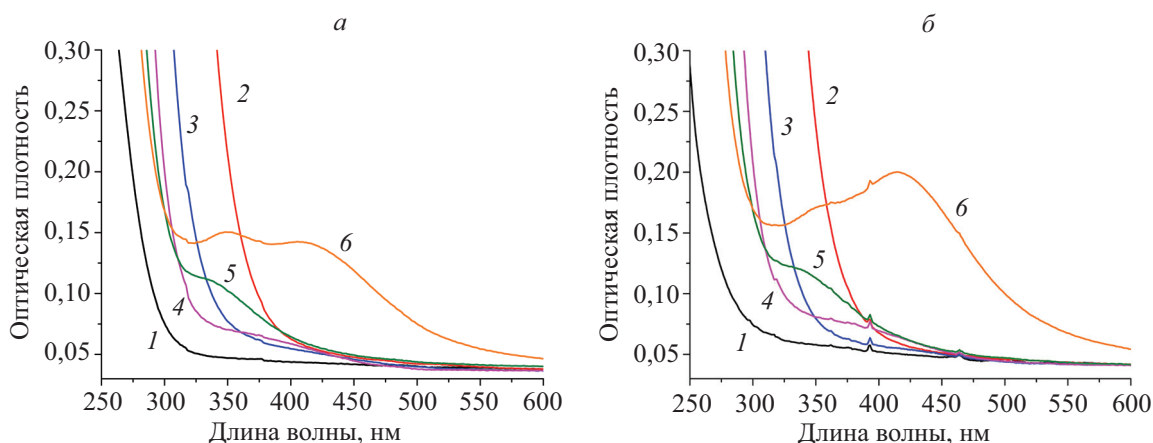


Рис. 1. Спектры поглощения образцов GSb (а) и GSbEu (б): исходного стекла (1), после низкотемпературного ионного обмена (2), после низкотемпературного ионного обмена и термообработки при температуре: 350 °С (3), 400 °С (4), 450 °С (5), 500 °С (6)

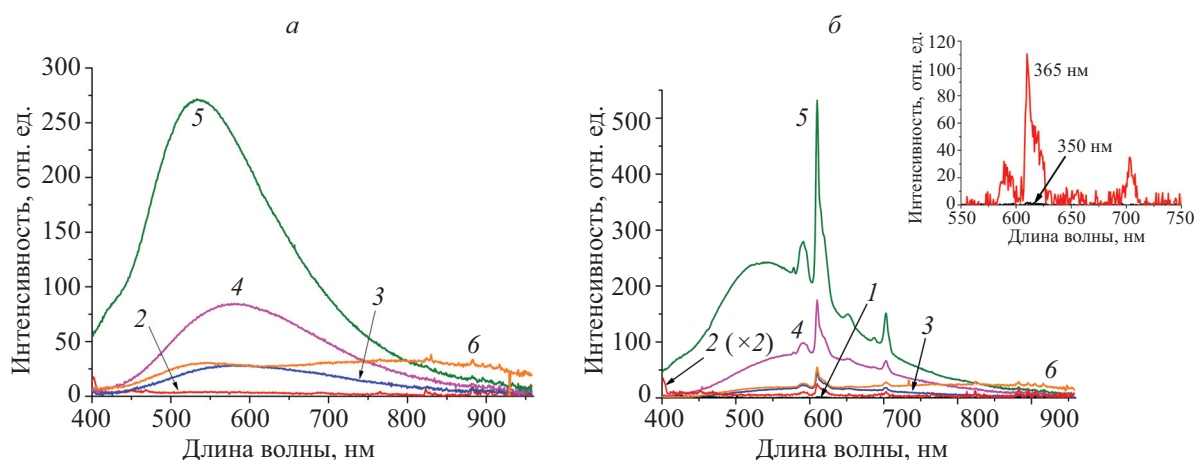


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов GSb (а) и GSbEu (б): исходного стекла (1), после низкотемпературного ионного обмена (2), после низкотемпературного ионного обмена и термообработки при температуре: 350 °С (3), 400 °С (4), 450 °С (5), 500 °С (6) при длине волны возбуждения 350 нм.

На вставке: спектры люминесценции исходного образца GSbEu при возбуждении на 350 и 365 нм

Как отмечалось во введении, МКС характеризуются широкополосной люминесценцией во всем видимом диапазоне (рис. 2, а). В спектрах люминесценции термообработанных образцов стекла GSb можно наблюдать рост интенсивности излучения МКС при увеличении температуры ТО до 450 °С. При этом наблюдается коротковолновый сдвиг максимума свечения с 584 до 532 нм. По-видимому, это связано с процессами роста кластеров и изменением соотношения различных излучательных центров (например,  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$  и  $\text{Ag}_4$ ). Формирование наночастиц серебра в образце, обработанном при 500 °С, приводит к существенному снижению интенсивности люминесценции, обусловленному поглощением наночастиц в видимом диапазоне. Спектры люминесценции образцов стекла GSbEu включают как полосы излучения МКС, так и ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . При изменении температуры ТО, помимо описанных выше изменений, связанных с МКС, наблюдается существенное увеличение интенсивности полос европия. Так как в исходном стекле при возбуждении на 350 нм излучение ионов трехвалентного европия не наблюдалось (рис. 2, б, вставка), логично предположить, что причиной возбуждения центров  $\text{Eu}^{3+}$  является перенос энергии от МКС. Интегральная интенсивность люминесценции ионов европия меняется одновременно с излучением МКС (рис. 3). Так, например, интегральная интенсивность люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  увеличивается в 12,4 раза при изменении температуры ТО с 350 до 450 °С на аналогичную величину возрастает и интегральное излучение МКС (в 11,9 раз). Снижение интенсивности свечения МКС, связанное с формированием серебряных наночастиц, приводит и к уменьшению интенсивности люминесценции ионов европия. Наглядное изменение цвета люминесценции образцов стекла GSbEu после НИО и ТО при возбуждении ртутной лампой ( $\lambda_{\text{max}} = 365$  нм) представлено на рис. 3, вставка.

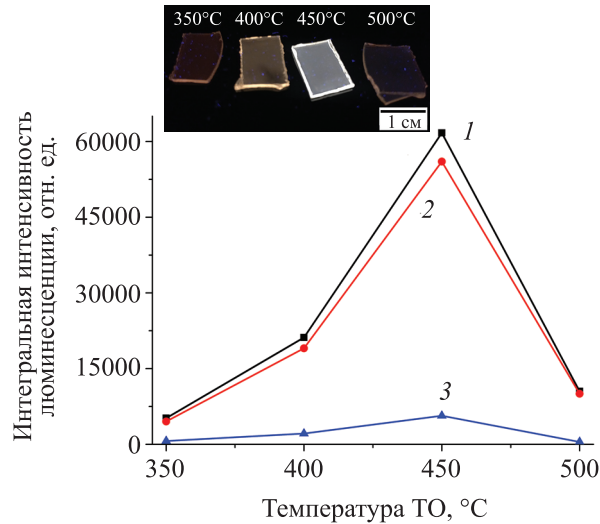


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции молекулярных кластеров серебра для стекла GSb (1) GSbEu (2), а также европия для стекла GSbEu (3).  
На вставке: фотографии образцов стекла GSbEu под возбуждением 365 нм

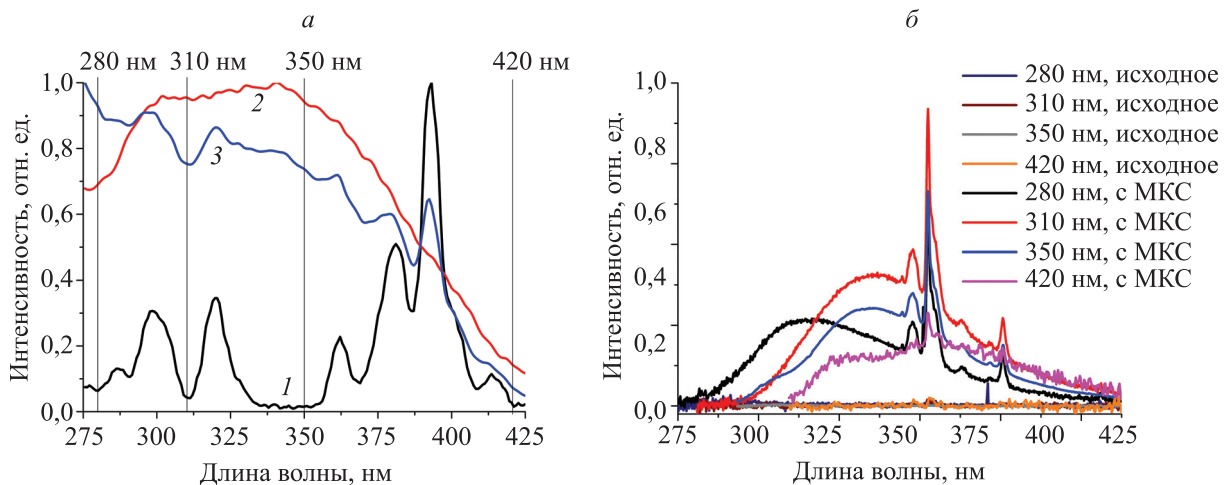


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции (а) для образцов исходного стекла GSbEu (1), а также после низкотемпературного ионного обмена и термообработки при температуре 450 °С стекла GSb (2) и GSbEu (3), спектры люминесценции (б) образца GSbEu исходного, а также после низкотемпературного ионного обмена и термообработки при температуре 450 °С в течение 20 ч стекла при различных длинах волн возбуждения



Спектры возбуждения люминесценции, записанные для излучения с длиной волны 610 нм в диапазоне 275–425 нм, в случае стекла GSb демонстрируют широкую полосу возбуждения с пологим максимумом в области 300–360 нм (рис. 4, а). Исходное стекло GSbEu содержит несколько полос возбуждения с максимумами на 298, 320, 362, 381, 393 и 413 нм, соответствующие  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ ,  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5G_4$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$  переходам. Такой вид спектров возбуждения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  является типичным для стекол и наблюдался во многих работах [27, 28]. Однако, так как на 610 нм излучают как ионы трехвалентного европия, так и МКС серебра, спектр активированного европием стекла после НИО и ТО включает и широкую полосу МКС, и узкие полосы европия. Стоит отметить, что полосы излучения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции образцов GSbEu с МКС наблюдались при всех длинах волн возбуждения в диапазоне длин волн 270–425 нм. В качестве примера на рис. 4, б представлены спектры люминесценции образца стекла, обработанного после НИО при 450 °С, при длинах волн, на которых свечение ионов европия в исходном стекле не наблюдается. Для сравнения на этом же рисунке приведены спектры исходного стекла GSbEu при возбуждении на тех же длинах волн.

## Заключение

В работе было исследовано взаимодействие молекулярных кластеров серебра, сформированных методом  $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$  ионного обмена, и ионов европия  $\text{Eu}^{3+}$ . Показано, что введение 0,1 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  не оказывает существенного влияния на процессы ионного обмена и формирования молекулярных кластеров и наночастиц серебра. Излучение ионов трехвалентного европия в стекле с молекулярными кластерами серебра возбуждается в широком диапазоне длин волн (275–425 нм) и значительно превышает интенсивность в исходном стекле. Интенсивность люминесценции европия зависит от параметров термообработки и изменяется вместе с люминесценцией молекулярных кластеров серебра. Формирование наночастиц серебра, характеризующихся плазмонной полосой поглощения в области 420 нм, приводит к снижению люминесценции молекулярных кластеров серебра и соответственно европия. Разработанные в ходе работы стекла с молекулярными кластерами серебра и ионами европия могут быть использованы для создания люминофоров на основе стекла, а также для конвертеров солнечного излучения.

## Литература

- Diez I., Kanyuk M.I., Demchenko A.P., Walther A., Jiang H., Ikkala O., Ras R.H.A. Blue, green and red emissive silver nanoclusters formed in organic solvents // *Nanoscale*. 2012. V. 4. N 15. P. 4434–4437. doi: 10.1039/c2nr30642e
- De Cremer G., Coutino-Gonzalez E., Roeffaers M.B.J., Moens B., Ollevier J., Van Der Auweraer M., Schoonheydt R., Jacobs P.A., De Schryver F.C., Hofkens J., De Vos D.E., Sels B.F., Vosch T. Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites // *Journal of American Chemical Society*. 2009. V. 131. N 8. P. 3049–3056. doi: 10.1021/ja810071s
- Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. Optical response of  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Au}_2$ , and  $\text{Au}_3$  in argon matrices // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. V. 99. N 8. P. 5712–5717.
- Rabin I., Schulze W., Ertl G., Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J. Absorption and fluorescence spectra of Ar-matrix-isolated  $\text{Ag}_3$  clusters // *Chemical Physics Letters*. 2000. V. 320. N 1-2. P. 59–64.
- Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. Fluorescence and excitation spectra of  $\text{Ag}_4$  in an argon matrix // *Chemical Physics Letters*. 1999. V. 313. N 1-2. P. 105–109.
- Maurel C., Cardinal T., Bellec M., Canioni L., Bousquet B., Treguer M., Videau J.J., Choia J., Richardson M. Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations // *Journal of Luminescence*. 2009. V. 129. N 12. P. 1514–1518. doi: 10.1016/j.jlumin.2008.12.023
- Royon A., Bourhis K., Bellec M., Papon G., Bousquet B., Deshayes Y., Cardinal T., Canioni L. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium // *Advanced Materials*. 2010. V. 22. N 46. P. 5282–5286. doi: 10.1002/adma.201002413
- Bellec M., Royon A., Bourhis K., Choi J., Bousquet B., Treguer M., Cardinal T., Videau J.-J., Richardson M., Canioni L. 3D patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. N 37. P. 15584–15588. doi: 10.1021/jp104049e
- Bourhis K., Royon A., Papon G., Bellec M., Petit Y., Canioni L., Dussauze M., Rodriguez V., Binet L., Caurant D., Treguer M.,

## References

- Diez I., Kanyuk M.I., Demchenko A.P., Walther A., Jiang H., Ikkala O., Ras R.H.A. Blue, green and red emissive silver nanoclusters formed in organic solvents. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 15, pp. 4434–4437. doi: 10.1039/c2nr30642e
- De Cremer G., Coutino-Gonzalez E., Roeffaers M.B.J., Moens B., Ollevier J., Van Der Auweraer M., Schoonheydt R., Jacobs P.A., De Schryver F.C., Hofkens J., De Vos D.E., Sels B.F., Vosch T. Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites. *Journal of American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no. 8, pp. 3049–3056. doi: 10.1021/ja810071s
- Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. Optical response of  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Au}_2$ , and  $\text{Au}_3$  in argon matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 99, no. 8, pp. 5712–5717.
- Rabin I., Schulze W., Ertl G., Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J. Absorption and fluorescence spectra of Ar-matrix-isolated  $\text{Ag}_3$  clusters. *Chemical Physics Letters*, 2000, vol. 320, no. 1-2, pp. 59–64.
- Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. Fluorescence and excitation spectra of  $\text{Ag}_4$  in an argon matrix. *Chemical Physics Letters*, 1999, vol. 313, no. 1-2, pp. 105–109.
- Maurel C., Cardinal T., Bellec M., Canioni L., Bousquet B., Treguer M., Videau J.J., Choia J., Richardson M. Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations. *Journal of Luminescence*, 2009, vol. 129, no. 12, pp. 1514–1518. doi: 10.1016/j.jlumin.2008.12.023
- Royon A., Bourhis K., Bellec M., Papon G., Bousquet B., Deshayes Y., Cardinal T., Canioni L. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, no. 46, pp. 5282–5286. doi: 10.1002/adma.201002413
- Bellec M., Royon A., Bourhis K., Choi J., Bousquet B., Treguer M., Cardinal T., Videau J.-J., Richardson M., Canioni L. 3D patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no. 37, pp. 15584–15588. doi: 10.1021/jp104049e
- Bourhis K., Royon A., Papon G., Bellec M., Petit Y., Canioni L., Dussauze M., Rodriguez V., Binet L., Caurant D., Treguer M.,

- Videau J.-J., Cardinal T. Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses // *Materials Research Bulletin*. 2013. V. 48. N 4. P. 1637–1644. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.01.003
10. Smetanina E., Chimier B., Petit Y., Varkentina N., Fargin E., Hirsch L., Cardinal T., Canioni L., Duchateau G. Modeling of cluster organization in metal-doped oxide glasses irradiated by a train of femtosecond laser pulses // *Physical Review A*. 2016. V. 93. N 1. P. 1–15. doi: 10.1103/physreva.93.013846
  11. Spierings G. Optical absorption of  $\text{Ag}^+$  ions in  $11(\text{Na}, \text{Ag})_2\text{O} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 78\text{SiO}_2$  glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987. V. 94. N 3. P. 407–411. doi: 10.1016/s0022-3093(87)80075-3
  12. Sgibnev E. M., Nikonorov N. V., Ignat'ev A. I. Spectral-luminescent properties of silver molecular clusters and nanoparticles formed by ion exchange in antimony-doped photo-thermo-refractive glasses // *Optics and Spectroscopy*. 2017. V. 122. N 1. P. 133–138. doi: 10.1134/s0030400x1701026x
  13. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: influence of antimony content and heat treatment parameters // *Journal of Luminescence*. 2017. V. 188. P. 172–179. doi: 10.1016/j.jlumin.2017.04.028
  14. Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Shestakov M.V., Moshchalkov V.V. Ag nanocluster functionalized glasses for efficient photonic conversion in light sources, solar cells and flexible screen monitors // *Nanoscale*. 2013. V. 5. N 21. P. 10065. doi: 10.1039/c3nr02798h
  15. Klyukin D.A., Sidorov A.I., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Silvennoinen M., Svirko Yu.P. Formation of luminescence centers and nonlinear optical effects in silver-containing glasses under femtosecond laser pulses // *Optics and Spectroscopy*. 2015. V. 119. N 3. P. 456–459. doi: 10.1134/s0030400x15090143
  16. Khalil A.A., Berube J.P., Danto S., Desmoulin J.C., Cardinal T., Petit Y., Vallee R., Canioni L. Direct laser writing of a new type of waveguides in silver containing glasses // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. N 1. Art. 11124. 9 p. doi: 10.1038/s41598-017-11550-0
  17. Sgibnev Y., Cattaruzza E., Dubrovin V., Vasilyev V., Nikonorov N. Photo-thermo-refractive glasses doped with silver molecular clusters as luminescence downshifting material for photovoltaic applications // *Particle and Particle Systems Characterization*. 2018. V. 35. N 12. doi: 10.1002/ppsc.201800141
  18. Ye S., Guo Z., Wang H., Li S., Liu T., Wang D. Evolution of Ag species and molecular-like Ag cluster sensitized  $\text{Eu}^{3+}$  emission in oxyfluoride glass for tunable light emitting // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 685. P. 891–895. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.226
  19. Amjad R.J., Dousti M.R., Sahar M.R., Shaukat S.F., Ghoshtal S.K., Sazali E.S., Nawaz F. Silver nanoparticles enhanced luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped tellurite glass // *Journal of Luminescence*. 2014. V. 154. P. 316–321. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.05.009
  20. Dousti M.R., Sahar M.R., Rohani M.S., Samavati A., Mahraz Z.A., Amjad R.J., Awang A., Arifin R. Nano-silver enhanced luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped lead tellurite glass // *Journal of Molecular Structure*. 2014. V. 1065–1066. P. 39–42. doi: 10.1016/j.molstruc.2014.02.032
  21. Vijayakumar R., Marimuthu K. Luminescence studies on Ag nanoparticles embedded  $\text{Eu}^{3+}$  doped boro-phosphate glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 665. P. 294–303. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.049
  22. Zhao J., Yang Z., Yu C., Qiu J., Song Z. Preparation of ultra-small molecule-like Ag nano-clusters in silicate glass based on ion-exchange process: Energy transfer investigation from molecule-like Ag nano-clusters to  $\text{Eu}^{3+}$  ions // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 341. P. 175–186. doi: 10.1016/j.cej.2018.02.028
  23. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.И., Жаботинский М.Е. Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1980. 352 с.
  24. Sgibnev E.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Efimov A.M., Postnikov E.S. Effects of silver ion exchange and subsequent treatments on the UV–VIS spectra of silicate glasses. I. Undoped,  $\text{CeO}_2$ -doped, and  $(\text{CeO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3)$ -codoped photo-thermo-refractive matrix glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013. V. 378. P. 213–226. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.010
  25. Сгібнев Е.М. Оптические и спектральные свойства серебряных ионообменных слоев в фото-термо-рефрактивных Videau J.-J., Cardinal T. Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses. *Materials Research Bulletin*, 2013, vol. 48, no. 4, pp. 1637–1644. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.01.003
  10. Smetanina E., Chimier B., Petit Y., Varkentina N., Fargin E., Hirsch L., Cardinal T., Canioni L., Duchateau G. Modeling of cluster organization in metal-doped oxide glasses irradiated by a train of femtosecond laser pulses. *Physical Review A*, 2016, vol. 93, no. 1, pp. 1–15. doi: 10.1103/physreva.93.013846
  11. Spierings G. Optical absorption of  $\text{Ag}^+$  ions in  $11(\text{Na}, \text{Ag})_2\text{O} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 78\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987, vol. 94, no. 3, pp. 407–411. doi: 10.1016/s0022-3093(87)80075-3
  12. Sgibnev E.M., Nikonorov N.V., Ignat'ev A.I. Spectral-luminescent properties of silver molecular clusters and nanoparticles formed by ion exchange in antimony-doped photo-thermo-refractive glasses. *Optics and Spectroscopy*, 2017, vol. 122, no. 1, pp. 133–138. doi: 10.1134/s0030400x1701026x
  13. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: influence of antimony content and heat treatment parameters. *Journal of Luminescence*, 2017, vol. 188, pp. 172–179. doi: 10.1016/j.jlumin.2017.04.028
  14. Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Shestakov M.V., Moshchalkov V.V. Ag nanocluster functionalized glasses for efficient photonic conversion in light sources, solar cells and flexible screen monitors. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 21, pp. 10065. doi: 10.1039/c3nr02798h
  15. Klyukin D.A., Sidorov A.I., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Silvennoinen M., Svirko Yu.P. Formation of luminescence centers and nonlinear optical effects in silver-containing glasses under femtosecond laser pulses. *Optics and Spectroscopy*, 2015, vol. 119, no. 3, pp. 456–459. doi: 10.1134/s0030400x15090143
  16. Khalil A.A., Berube J.P., Danto S., Desmoulin J.C., Cardinal T., Petit Y., Vallee R., Canioni L. Direct laser writing of a new type of waveguides in silver containing glasses. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1, art. 11124. 9 p. doi: 10.1038/s41598-017-11550-0
  17. Sgibnev Y., Cattaruzza E., Dubrovin V., Vasilyev V., Nikonorov N. Photo-thermo-refractive glasses doped with silver molecular clusters as luminescence downshifting material for photovoltaic applications. *Particle and Particle Systems Characterization*, 2018, vol. 35, no. 12. doi: 10.1002/ppsc.201800141
  18. Ye S., Guo Z., Wang H., Li S., Liu T., Wang D. Evolution of Ag species and molecular-like Ag cluster sensitized  $\text{Eu}^{3+}$  emission in oxyfluoride glass for tunable light emitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 685, pp. 891–895. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.226
  19. Amjad R.J., Dousti M.R., Sahar M.R., Shaukat S.F., Ghoshtal S.K., Sazali E.S., Nawaz F. Silver nanoparticles enhanced luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped tellurite glass. *Journal of Luminescence*, 2014, vol. 154, pp. 316–321. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.05.009
  20. Dousti M.R., Sahar M.R., Rohani M.S., Samavati A., Mahraz Z.A., Amjad R.J., Awang A., Arifin R. Nano-silver enhanced luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped lead tellurite glass. *Journal of Molecular Structure*, 2014, vol. 1065–1066, pp. 39–42. doi: 10.1016/j.molstruc.2014.02.032
  21. Vijayakumar R., Marimuthu K. Luminescence studies on Ag nanoparticles embedded  $\text{Eu}^{3+}$  doped boro-phosphate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 665, pp. 294–303. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.049
  22. Zhao J., Yang Z., Yu C., Qiu J., Song Z. Preparation of ultra-small molecule-like Ag nano-clusters in silicate glass based on ion-exchange process: Energy transfer investigation from molecule-like Ag nano-clusters to  $\text{Eu}^{3+}$  ions. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 341, pp. 175–186. doi: 10.1016/j.cej.2018.02.028
  23. Alekseev N.E., Gapontsev V.I., Zhabotinskii M.E. *Laser Phosphate Glasses*. Moscow, Nauka Publ., 1980, 352 p. (in Russian)
  24. Sgibnev E.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Efimov A.M., Postnikov E.S. Effects of silver ion exchange and subsequent treatments on the UV–VIS spectra of silicate glasses. I. Undoped,  $\text{CeO}_2$ -doped, and  $(\text{CeO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3)$ -codoped photo-thermo-refractive matrix glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 378, pp. 213–226. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.010

- стеклах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2017.
26. Cattaruzza E., Caselli V.M., Mardegan M., Gonella F., Bottaro G., Quaranta A., Valotto G., Enrichi F. Ag<sup>+</sup> ↔ Na<sup>+</sup> ion exchanged silicate glasses for solar cells covering: downshifting properties // *Ceramics International*. 2015. V. 41. N 5. P. 7221–7226. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.060
  27. Gokcea M., Senturkb U., Uslua D.K., Burgaza G., Sahinc Y., Gokced A.G. Investigation of europium concentration dependence on the luminescent properties of borogermanate glasses // *Journal of Luminescence*. 2017. V. 192. P. 263–268. doi: 10.1016/j.jlumin.2017.06.041
  28. Shwetha M., Eraiah B. Influence of europium (Eu<sup>3+</sup>) ions on the optical properties of lithium zinc phosphate glasses // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2018. V. 310. Art. 012033. 7 p. doi: 10.1088/1757-899x/310/1/012033
  25. Sgibnev E.M. *Optical and spectral properties of silver ion-exchange layers in photo-thermo-refractive glasses*. Dis. PhD Eng. Sci. St. Petersburg, 2017. (in Russian)
  26. Cattaruzza E., Caselli V.M., Mardegan M., Gonella F., Bottaro G., Quaranta A., Valotto G., Enrichi F. Ag<sup>+</sup> ↔ Na<sup>+</sup> ion exchanged silicate glasses for solar cells covering: downshifting properties. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, no. 5, pp. 7221–7226. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.060
  27. Gokcea M., Senturkb U., Uslua D.K., Burgaza G., Sahinc Y., Gokced A.G. Investigation of europium concentration dependence on the luminescent properties of borogermanate glasses. *Journal of Luminescence*, 2017, vol. 192, pp. 263–268. doi: 10.1016/j.jlumin.2017.06.041
  28. Shwetha M., Eraiah B. Influence of europium (Eu<sup>3+</sup>) ions on the optical properties of lithium zinc phosphate glasses. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 310, art. 012033, 7 p. doi: 10.1088/1757-899x/310/1/012033

### Авторы

**Марасанов Дмитрий Вячеславович** — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0001-8480-2016, Sams3010@bk.ru

**Сгибнев Евгений Михайлович** — кандидат физико-математических наук, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 56784249300, ORCID ID: 0000-0002-2840-9479, sgibnevem@gmail.com

**Никоноров Николай Валентинович** — доктор физико-математических наук, профессор, профессор, зам. декана, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7003772604, ORCID ID: 0000-0002-1341-067X, nikonorov@oi.ifmo.ru

### Authors

**Dmitry V. Marasanov** — postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0001-8480-2016, Sams3010@bk.ru

**Evgeniy M. Sgibnev** — PhD, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 56784249300, ORCID ID: 0000-0002-2840-9479, sgibnevem@gmail.com

**Nikolay V. Nikonorov** — D.Sc., Full Professor, Deputy Dean, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7003772604, ORCID ID: 0000-0002-1341-067X, nikonorov@oi.ifmo.ru