

УДК 535.37; 535.34

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА В ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНОМ СТЕКЛЕ

Е.М. Сгибнев^а, Н.В. Никоноров^а, А.И. Игнатьев^а, Д.С. Стародубов^б

^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^б Производство оптического волокна в космосе, Сан Диего, 92121, США

Адрес для переписки: sgibnevem@gmail.com

Информация о статье

Поступила в редакцию 25.09.16, принята к печати 27.10.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1031-1037

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В., Игнатьев А.И., Стародубов Д.С. Люминесцентные свойства кластеров серебра, сформированных методом ионного обмена в фото-термо-рефрактивном стекле // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 6. С. 1031–1037. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1031-1037

Аннотация

Предмет исследования. В работе впервые исследовано влияние длительности ионного обмена на спектрально-люминесцентные свойства кластеров серебра, сформированных в фото-термо-рефрактивном стекле. **Метод.** Для исследования было синтезировано матричное фото-термо-рефрактивное стекло на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{F}$, активированное оксидом сурьмы Sb_2O_3 в концентрации 0,002 мол.%. Серебро вводилось методом низкотемпературного ионного обмена, для чего образцы фото-термо-рефрактивного стекла погружались в смесь нитратов $5\text{AgNO}_3/95\text{NaNO}_3$ (мол.%) при температуре 320 °С. Длительность ионного обмена варьировалась от 5 минут до 21 часа. Люминесцентные кластеры серебра были сформированы в поверхностном слое фото-термо-рефрактивного стекла в результате последующей термообработки при температуре 450 °С. **Основные результаты.** При введении ионов серебра методом ионного обмена в фото-термо-рефрактивное стекло наблюдается длинноволновый сдвиг края ультрафиолетового поглощения. Положение края ультрафиолетового поглощения и максимума фотолюминесценции кластеров серебра определяется длительностью ионного обмена и сдвигается в красную область спектра при увеличении времени ионного обмена. Квантовый выход люминесценции с ростом длительности ионного обмена падает согласно уравнению Штерна–Фольмера. **Практическая значимость.** Результаты работы могут быть применены для разработки белых светодиодов и даун-конвертеров солнечного излучения.

Ключевые слова

кластеры серебра, ионный обмен, фото-термо-рефрактивное стекло, люминесценция

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00136).

LUMINESCENT PROPERTIES OF SILVER CLUSTERS FORMED BY ION EXCHANGE METHOD IN PHOTO-THERMO-REFRACTIVE GLASS

Y.M. Sgibnev^а, N.V. Nikonorov^а, A.I. Ignatiev^а, D.S. Starodubov^б

^а ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^б FOMS Inc., San Diego, CA, 92121, USA

Corresponding author: sgibnevem@gmail.com

Article info

Received 25.09.16, accepted 27.10.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1031-1037

Article in Russian

For citation: Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I., Starodubov D.S. Luminescent properties of silver clusters formed by ion exchange method in photo-thermo-refractive glass. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 6, pp. 1031–1037. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1031-1037

Abstract

Subject of Study. The paper deals with novel research of ion exchange duration influence on spectral-luminescent properties of silver clusters formed in photo-thermo-refractive glass. **Method.** Photo-thermo-refractive matrix glass based on $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{F}$ (% mol.) system doped with 0,002% mol. of Sb_2O_3 was synthesized for further research. Silver ions

were introduced with low temperature ion exchange method. The glass samples were immersed in the mixture of sodium and silver nitrates $5\text{AgNO}_3/95\text{NaNO}_3$ (% mol.) at the temperature of 320°C . Ion exchange duration varied from 5 minutes to 21 hours. Luminescent silver clusters were formed in surface layers of photo-thermo-refractive glass by subsequent heat treatment at the temperature of 450°C . **Main Results.** Embedding of silver ions in photo-thermo-refractive glass with ion exchange method led to long-wavelength shift of the UV edge of strong absorption. Location of the UV edge of strong absorption and emission peak of silver clusters depends on ion exchange duration and shifts to the greater wavelengths with increasing the ion exchange process time. Quantum yield of luminescence decreases significantly according to Stern-Volmer equation with the rising of ion exchange duration. **Practical Relevance.** Research results can be used for developing white LEDs and down-convertors of solar radiation.

Keywords

silver clusters, ion exchange, photo-thermo-refractive glass, luminescence

Acknowledgements

Research was funded by the Russian Science Foundation (Agreement No.14-23-00136).

Введение

В настоящее время большой интерес для практических приложений фотоники представляют молекулярные кластеры (субнаноразмерные комплексы, включающие несколько атомов и (или) ионов) металлов, так как они обладают уникальными свойствами, проявляющимися в результате квантовых явлений. Стоит отметить, что кластеры серебра, в отличие от наночастиц, не обладают свойством плазмонного резонанса, что вызвано различной структурой энергетических уровней кластеров и наночастиц [1, 2]. Люминесцентные свойства различных кластеров серебра хорошо изучены в органических растворах [3], цеолитах [4] и твердых матрицах инертных газов [5–7]. Серебряные молекулярные кластеры (СМК), сформированные в силикатных и оксифторидных стеклах, демонстрируют интенсивное излучение во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [8–10]. Люминесцентные материалы с кластерами серебра предлагается использовать в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения [8], даун-конвертеров излучения для солнечных батарей [11], а также для записи и хранения информации [12]. Одним из основных недостатков таких материалов являлся низкий квантовый выход, который долгое время не превышал 35% [9, 10]. Сегодня эффективность преобразования ультрафиолетового (УФ) излучения в видимое в стеклах с СМК достигает 63% [13], что открывает перспективы их практического использования в оптике и фотонике.

Одним из перспективных материалов для создания различных устройств фотоники сегодня является фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло [14]. ФТР стекло можно отнести к разряду полифункциональных материалов, так как оно объединяет в себе свойства нескольких монофункциональных материалов: фоторефрактивного, голографического, люминесцентного, плазмонного и ионообменного. Так, например, в [15] показана возможность записи высокоэффективных объемных фазовых голограмм в виде брэгговских решеток. Брэгговские решетки на основе ФТР стекла используются в качестве спектральных и пространственных селекторов, сверхузкополосных фильтров, компрессоров фемто- и пикосекундных световых импульсов, сумматоров мощных лазерных пучков и т.д. [16]. Несколько работ [17–19] посвящено легированию ФТР стекол редкоземельными элементами (иттербий, эрбий, неодим) и исследованию их спектрально-люминесцентных и лазерных характеристик. Плазмонные свойства наночастиц в ФТР стеклах, а также возможности применения технологий ионного обмена (ИО) и химического травления этих стекол описаны в работах [20–22].

Как известно, ФТР стекло представляет собой систему $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с добавками Sb_2O_3 , CeO_2 , Ag_2O , а также F^- и Br^- [14]. Церий, используемый в ФТР стеклах в качестве донора фотоэлектронов, обеспечивает чувствительность ФТР стекла к УФ излучению и, таким образом, является одним из основных компонентов. Ионы сурьмы и серебра играют роль акцепторов фотоэлектронов. Следует отметить, что концентрация оксида серебра в ФТР стеклах не превышает 0,1 мол.%, что связано с низкой растворимостью серебра в силикатных стеклах (порядка 10^{19} см^{-3} в натриево-кальциево-силикатных стеклах [23]). Так, увеличение концентрации Ag_2O в составе приводит к окрашиванию стекла вследствие формирования наночастиц серебра непосредственно в процессе синтеза. Одним из возможных методов повышения концентрации серебра в поверхностных слоях стекла является низкотемпературный ИО [24]. Данный метод основан на замене щелочных катионов из стекла (чаще всего Na^+) на ионы других щелочных (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) или переходных (Ag^+ , Cu^+ , Tl^+) металлов из расплава соли. Такая технология дает возможность получать высокую концентрацию ионов серебра, сопоставимую с концентрацией ионов щелочного катиона в исходном стекле. Например, при концентрации 4 мол.% AgNO_3 в расплаве около 90% ионов натрия заменяются ионами серебра в поверхностных слоях силикатного стекла в течение 30 мин при температуре ИО 320°C [25].

Люминесцентные свойства кластеров серебра, сформированные методом низкотемпературного ИО в силикатных стеклах, были изучены в работах [10, 11, 26]. Основное внимание исследователей было направлено на изучение влияния параметров последующей термообработки (время и температура), в то время как влияние параметров ионного обмена осталось без внимания.

В настоящей работе впервые исследовано влияние длительности ИО на спектрально-люминесцентные свойства кластеров серебра.

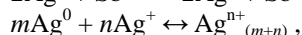
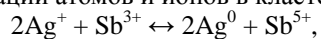
Методика эксперимента

Для исследования влияния параметров ИО было синтезировано матричное ФТР стекло на основе системы $14\text{Na}_2\text{O}-3\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{ZnO}-71,5\text{SiO}_2-6,5\text{F}$ (мол.%), активированное оксидом сурьмы Sb_2O_3 в концентрации 0,002 мол.%. Стекло синтезировалось в платиновом тигле при температуре 1500°C с перемешиванием расплава платиновой мешалкой в воздушной атмосфере. Температура стеклования составила величину $T_g=464^\circ\text{C}$. Далее изготавливались плоскопараллельные полированные образцы, толщина которых составляла 1 мм.

Серебро в ФТР стекло вводилось методом ионообменной диффузии. Образцы ФТР стекла погружались в смесь нитратов $5\text{AgNO}_3/95\text{NaNO}_3$ (мол.%) при температуре $T_{\text{ио}}=320^\circ\text{C}$, длительность ионного обмена варьировалась от 5 минут до 21 часа. Затем образцы подвергались термической обработке при температуре 450°C в течение 1–3 ч. Спектры поглощения образцов измерялись на двухлучевом спектрофотометре Lambda 650 (Perkin-Elmer). Спектры люминесценции и значения квантового выхода записывались с помощью многоканального приемника (PMA-12, Hamamatsu) с интегрирующей сферой при возбуждении излучением с длиной волны 360 нм. Погрешность измерения квантового выхода составляла $\pm 1\%$.

Результаты и обсуждение

В результате ИО и последующей термообработки в стекле формируются кластерные структуры серебра. Происходящие в процессе термообработки химические реакции восстановления ионов серебра и агрегации атомов и ионов в кластеры можно описать с помощью следующих уравнений:



где $m, n=0,1,2,\dots$

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности образцов стекла, подвергнутых ИО и термообработке в течение 3 ч. Из спектров следует, что положение края УФ поглощения смещается в красную область спектра при увеличении длительности ИО. Сдвиг края УФ поглощения в результате низкотемпературного серебряного ИО впервые был описан в [27]. Указанный сдвиг является следствием поглощения внедренных в стекло ионов Ag^+ , концентрация которых в стекле, очевидно, возрастает с увеличением времени ИО. Например, в результате ИО в течение 21 ч край УФ поглощения стекла смещается на величину порядка 130 нм по сравнению со спектром исходного стекла.

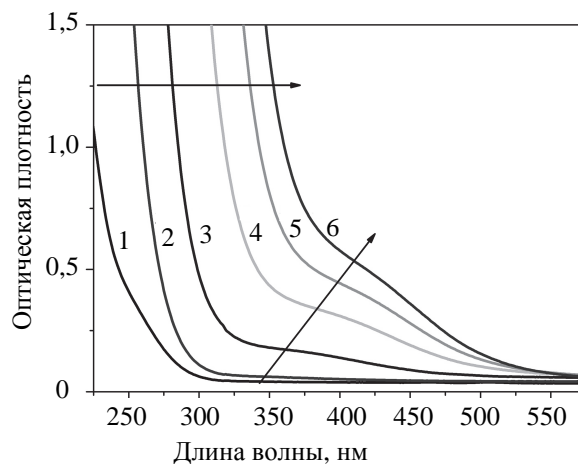


Рис. 1. Спектры оптической плотности образцов фото-термо-рефрактивного стекла до ионного обмена (1) и после ионного обмена с последующей термообработкой в течение 3 ч. Время ионного обмена составляло: 5 мин (2), 30 мин (3), 3 ч (4), 9 ч (5) и 21 ч (6)

Кроме того, в спектрах поглощения образцов наблюдаются широкие полосы поглощения в области до 550 нм. Наличие полос поглощения в области 350–600 нм характерно для кластеров серебра Ag_n ($n=1-4$) в матрицах инертных газов [5–7]. Таким образом, поглощение в указанной области, по всей видимости, является огибающей множества полос поглощения, соответствующих различным кластерным структурам серебра.

На рис. 2 представлены нормированные спектры люминесценции образцов после ИО и термической обработки в течение 3 часов. Отметим, что исходные и ионообменные образцы обладают очень слабой люминесценцией и поэтому не представлены на рис. 2. При увеличении длительности ИО максимум излучения смещается в длинноволновую сторону спектра. Так, например, максимум люминесценции наблюдается на длинах волн 555 и 665 нм для образцов, подвергнутых ИО в течение 5 мин и 21 ч соответ-

ственно. Смещение максимума излучения, по всей видимости, объясняется ростом поглощения коротковолнового излучения люминесценции кластеров серебра, вызванного сдвигом края УФ поглощения.

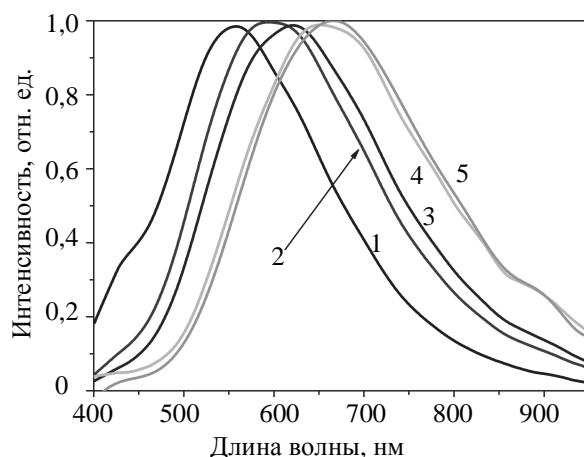


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции образцов фото-термо-рефрактивного стекла после ионного обмена и последующей термообработки в течение 3 ч. Время ионного обмена: 5 мин (1), 30 мин (2), 1 ч (3), 9 ч (4) и 21 ч (5)

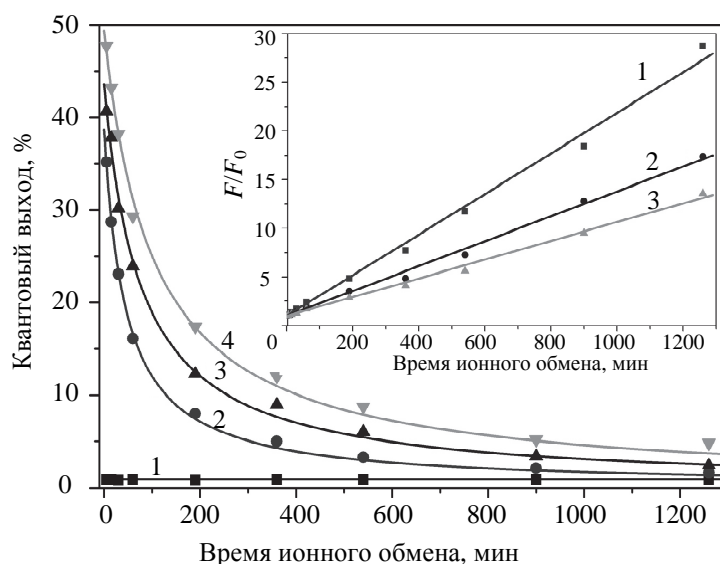


Рис. 3. Зависимость квантового выхода люминесценции от времени ионного обмена образцов после ионного обмена (1) и последующей термообработки в течение: 1 ч (2), 2 ч (3) и 3 ч (4). На вставке – зависимость квантового выхода образцов после ионного обмена и последующей термообработки в течение 1 ч (1), 2 ч (2) и 3 ч (3) в координатах Штерна–Фольмера

Квантовый выход люминесценции образцов без последующей термообработки не зависит от времени ИО и составляет $2 \pm 1\%$ (рис. 3). Для образцов, подвергнутых термической обработке в течение 1–3 ч, помимо сдвига максимума люминесценции, наблюдается значительное падение квантового выхода при увеличении длительности ИО. Экспериментальная зависимость квантового выхода люминесценции от времени ионообменной обработки с высокой точностью описывается функцией вида

$$y = a / (1 + bx),$$

где a и b – некие коэффициенты; x – время ионного обмена; y – квантовый выход люминесценции кластеров серебра. Известное уравнение Штерна–Фольмера [28], которое позволяет количественно оценить изменение квантового выхода люминесценции донора при изменении концентрации акцептора, выглядит следующим образом:

$$F/F_0 = 1 + K_{SV}[Q],$$

где F – квантовый выход люминесценции донора в присутствии акцептора; F_0 – квантовый выход в отсутствие акцептора; K_{SV} – константа тушения; $[Q]$ – концентрация акцептора. Функция аппроксимации экспериментальной зависимости квантового выхода от времени ИО соответствует уравнению Штерна–Фольмера при условии, что в качестве F_0 выбрано значение $y(0)$, полученное экстраполяцией экспериментальных данных до точки $x=0$. Отметим, что $y(0)$ – расчетное значение квантового выхода, так как в отсутствие ионов серебра (время ионного обмена равно нулю) формирование люминесцентных кластеров

серебра невозможно. Зависимость квантового выхода люминесценции от времени ИО в координатах Штерна–Фольмера представлена на рис. 3 (вставка). Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, при этом коэффициент Штерна–Фольмера уменьшается с ростом длительности термообработки. Таким образом, можно утверждать, что изменение квантового выхода люминесценции при увеличении времени ионного обмена описывается уравнением Штерна–Фольмера при используемых в работе параметрах эксперимента. При этом в качестве тушителей люминесценции могут выступать как ионы серебра, так и крупные кластеры, которые не обладают люминесцентными свойствами. Механизмы тушения люминесценции кластеров серебра в ионообменных ФТР стеклах требуют дополнительных исследований.



Рис. 4. Фотография образцов фото-термо-рефрактивного стекла, подвергнутых ионному обмену и последующей термообработке в течение 3 ч при возбуждении ртутной лампы. Время ионного обмена увеличивается (5 мин, 15 мин, 30 мин, 1 ч, 3 ч, 6 ч, 9 ч, 15 ч, 21 ч) слева направо. Ширина каждого образца около 1 см

Наглядно изменение цвета люминесценции кластеров серебра в ФТР стекле показано на рис. 4. Цвет излучения изменяется от холодного белого к теплomu белому, а затем к желтому и оранжевому при увеличении длительности ионного обмена.

Заключение

В работе впервые было исследовано влияние длительности ионного обмена на спектрально-люминесцентные свойства кластеров серебра, сформированных методом низкотемпературного ионного обмена, в фото-термо-рефрактивном стекле. Показано, что при увеличении длительности ионного обмена наблюдается сдвиг края ультрафиолетового поглощения и смещение максимума излучения в длинноволновую область спектра. Кроме того, падение квантового выхода люминесценции кластеров серебра при увеличении времени ионного обмена описывается уравнением Штерна–Фольмера. Результаты работы могут быть применены для разработки белых светодиодов и даун-конвертеров солнечного излучения.

Литература

1. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different // *Chemical Society Reviews*. 2006. V. 35. N 7. P. 583–592. doi: 10.1039/b502142c
2. Royon A., Bouhris K., Béchou L., Cardinal T., Canioni L., Deshayes Y. Durability study of a fluorescent optical memory in glass studied by luminescence spectroscopy // *Microelectronics Reliability*. 2013. V. 53. N 9-11. P. 1514–1518. doi: 10.1016/j.microrel.2013.07.110
3. 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
4. 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
5. Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. Optical response of Ag₂, Ag₃, Au₂, and Au₃ in argon matrices // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. V. 99. N 8. P. 5712–5717.
6. Rabin I., Schulze W., Ertl G., Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J. Absorption and fluorescence spectra of Ar-matrix-isolated Ag₃ clusters // *Chemical Physics Letters*. 2000. V. 320. N 1-2. P. 59–64.
7. Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. Fluorescence and excitation spectra of Ag₄ in an argon matrix // *Chemical Physics Letters*. 1999. V. 313. N 1-2. P. 105–109.
8. Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Shestakov M.V., Moshchalkov V.V. Ag nanocluster functionalized glasses for

References

1. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 2006, vol. 35, no. 7, pp. 583–592. doi: 10.1039/b502142c
2. Royon A., Bouhris K., Béchou L., Cardinal T., Canioni L., Deshayes Y. Durability study of a fluorescent optical memory in glass studied by luminescence spectroscopy. *Microelectronics Reliability*, 2013, vol. 53, no. 9-11, pp. 1514–1518. doi: 10.1016/j.microrel.2013.07.110
3. 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
4. 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
5. Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. Optical response of Ag₂, Ag₃, Au₂, and Au₃ in argon matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 99, no. 8, pp. 5712–5717.
6. Rabin I., Schulze W., Ertl G., Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J. Absorption and fluorescence spectra of Ar-matrix-isolated Ag₃ clusters. *Chemical Physics Letters*, 2000, vol. 320, no. 1-2, pp. 59–64.
7. Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. Fluorescence and excitation spectra of Ag₄ in an argon matrix. *Chemical Physics Letters*, 1999, vol. 313, no. 1-2, pp. 105–109.
8. 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. 10065–10075. doi: 10.1039/c3nr02798h
9. Cattaruzza E., Caselli V. M., Mardegan M., Gonella F., Bottaro G., Quaranta A., Valotto G., Enrichi F. $Ag^{+} \leftrightarrow Na^{+}$ ion exchanged silicate glasses for solar cells covering: down-shifting properties // *Ceramics International*, 2015, V. 41, N 5, P. 7221–7226. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.060
 10. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. Luminescence of silver clusters in ion-exchanged cerium-doped photo-thermo-refractive glasses // *Journal of Luminescence*, 2016, V. 176, P. 292–297. doi: 10.1016/j.jlumin.2016.04.001
 11. Cattaruzza E., Mardegan M., Pregiolato T., Ungaretti G., Aquilanti G., Quaranta A., Battaglin G., Trave E. Ion exchange doping of solar cell coverglass for sunlight down-shifting // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, V. 130, P. 272–280. doi: 10.1016/j.solmat.2014.07.028
 12. Klyukin D.A., Sidorov A.I., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Luminescence quenching and recovering in photo-thermo-refractive silver-ion doped glasses // *Optical Materials*, 2014, V. 38, P. 233–237. doi: 10.1016/j.optmat.2014.10.037
 13. Nikonorov N.V., Aseev V.A., Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Ivanov S.A., Sgibnev Y.M., Sidorov A.I. Design and fabrication of optical devices based on new polyfunctional photo-thermo-refractive glasses // *Proc. 4th Int. Conf. on Photonics, Optics and Laser Technology PHOTOPTICS 2016*, Rome, Italy, 2016, P. 20–27.
 14. Nikonorov N.V., Panysheva E.I., Tunimanova I.V., Chukharev A.V. Influence of glass composition on the refractive index change upon photothermoinduced crystallization // *Glass Physics and Chemistry*, 2001, V. 27, N 3, P. 241–249. doi: 10.1023/A:1011392301107
 15. Ivanov S.A., Ignat'ev A.I., Nikonorov N.V., Aseev V.A. Holographic characteristics of a modified photothermorefractive glass // *Journal of Optical Technology*, 2014, V. 81, N 6, P. 356–360. doi: 10.1364/JOT.81.000356
 16. Andrusyak O., Smirnov V., Venus G., Rotar V., Glebov L. Spectral combining and coherent coupling of lasers by volume Bragg gratings // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2009, V. 15, N 2, P. 344–353. doi: 10.1109/JSTQE.2009.2012438
 17. Aseev V.A., Nikonorov N.V. Spectroluminescence properties of photothermorefractive nanoglass-ceramics doped with ytterbium and erbium ions // *Journal of Optical Technology*, 2008, V. 75, N 10, P. 676–681.
 18. Sato Y., Taira T., Smirnov V., Glebova L., Glebov L. Continuous-wave diode-pumped laser action of Nd 3+-doped photo-thermo-refractive glass // *Optics Letters*, 2011, V. 36, N 12, P. 2257–2259. doi: 10.1364/OL.36.002257
 19. Ignat'ev A.I., Nikonorov N.V., Tsekhomskii V.A., Tsygankova E.V. Features of the photosensitivity of photothermorefractive laser nanoglass-ceramics doped with rare-earth ions // *Journal of Optical Technology*, 2009, V. 76, N 1, P. 43–47.
 20. Nikonorov N.V., Savin A.A., Tsekhomskii V.A. Influence of ionizing radiation on the spectral properties of photo-thermo-refractive glass containing silver nanoparticles // *Glass Physics and Chemistry*, 2013, V. 39, N 3, P. 261–265. doi: 10.1134/S1087659613030152
 21. Sgibnev Y., Nikonorov N., Ignatiev A., Vasilyev V., Sorokina M. Photostructurable photo-thermo-refractive glass // *Optics Express*, 2016, V. 24, N 5, P. 4563–4572. doi: 10.1364/OE.24.004563
 22. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Vasilev V.N., Ignatiev A.I. Optical gradient waveguides in photo-thermo-refractive glass formed by ion exchange method // *Journal of Lightwave Technology*, 2015, V. 33, N 17, P. 3730–3735. doi: 10.1109/JLT.2015.2456239
 23. Morain M., Barton J.L. *Proc. Symp. sur la Surface du Verre et ses Traitements Modernes*. Luxembourg, 1967, P. 207.
 24. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // *Optical Engineering*, 2011, V. 50, N 7, Art. 071107. doi: 10.1117/1.3559213
 25. Borsella E., Gonella F., Mazzoldi P., Quaranta A., Battaglin G., Polloni R. Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass // *Chemical Physics Letters*, 1998, V. 284, N 5, P. 429–434.
 9. Cattaruzza E., Caselli V. M., Mardegan M., Gonella F., Bottaro G., Quaranta A., Valotto G., Enrichi F. $Ag^{+} \leftrightarrow Na^{+}$ ion exchanged silicate glasses for solar cells covering: down-shifting properties. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, no. 5, pp. 7221–7226. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.060
 10. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. Luminescence of silver clusters in ion-exchanged cerium-doped photo-thermo-refractive glasses. *Journal of Luminescence*, 2016, vol. 176, pp. 292–297. doi: 10.1016/j.jlumin.2016.04.001
 11. Cattaruzza E., Mardegan M., Pregiolato T., Ungaretti G., Aquilanti G., Quaranta A., Battaglin G., Trave E. Ion exchange doping of solar cell coverglass for sunlight down-shifting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, vol. 130, pp. 272–280. doi: 10.1016/j.solmat.2014.07.028
 12. Klyukin D.A., Sidorov A.I., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Luminescence quenching and recovering in photo-thermo-refractive silver-ion doped glasses. *Optical Materials*, 2014, vol. 38, pp. 233–237. doi: 10.1016/j.optmat.2014.10.037
 13. Nikonorov N.V., Aseev V.A., Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Ivanov S.A., Sgibnev Y.M., Sidorov A.I. Design and fabrication of optical devices based on new polyfunctional photo-thermo-refractive glasses. *Proc. 4th Int. Conf. on Photonics, Optics and Laser Technology PHOTOPTICS 2016*. Rome, Italy, 2016, pp. 20–27.
 14. Nikonorov N.V., Panysheva E.I., Tunimanova I.V., Chukharev A.V. Influence of glass composition on the refractive index change upon photothermoinduced crystallization. *Glass Physics and Chemistry*, 2001, vol. 27, no. 3, pp. 241–249. doi: 10.1023/A:1011392301107
 15. Ivanov S.A., Ignat'ev A.I., Nikonorov N.V., Aseev V.A. Holographic characteristics of a modified photothermorefractive glass. *Journal of Optical Technology*, 2014, vol. 81, no. 6, pp. 356–360. doi: 10.1364/JOT.81.000356
 16. Andrusyak O., Smirnov V., Venus G., Rotar V., Glebov L. Spectral combining and coherent coupling of lasers by volume Bragg gratings. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2009, vol. 15, no. 2, pp. 344–353. doi: 10.1109/JSTQE.2009.2012438
 17. Aseev V.A., Nikonorov N.V. Spectroluminescence properties of photothermorefractive nanoglass-ceramics doped with ytterbium and erbium ions. *Journal of Optical Technology*, 2008, vol. 75, no. 10, pp. 676–681.
 18. Sato Y., Taira T., Smirnov V., Glebova L., Glebov L. Continuous-wave diode-pumped laser action of Nd 3+-doped photo-thermo-refractive glass. *Optics Letters*, 2011, vol. 36, no. 12, pp. 2257–2259. doi: 10.1364/OL.36.002257
 19. Ignat'ev A.I., Nikonorov N.V., Tsekhomskii V.A., Tsygankova E.V. Features of the photosensitivity of photothermorefractive laser nanoglass-ceramics doped with rare-earth ions. *Journal of Optical Technology*, 2009, vol. 76, no. 1, pp. 43–47.
 20. Nikonorov N.V., Savin A.A., Tsekhomskii V.A. Influence of ionizing radiation on the spectral properties of photo-thermo-refractive glass containing silver nanoparticles. *Glass Physics and Chemistry*, 2013, vol. 39, no. 3, pp. 261–265. doi: 10.1134/S1087659613030152
 21. Sgibnev Y., Nikonorov N., Ignatiev A., Vasilyev V., Sorokina M. Photostructurable photo-thermo-refractive glass. *Optics Express*, 2016, vol. 24, no. 5, pp. 4563–4572. doi: 10.1364/OE.24.004563
 22. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Vasilev V.N., Ignatiev A.I. Optical gradient waveguides in photo-thermo-refractive glass formed by ion exchange method. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, vol. 33, no. 17, pp. 3730–3735. doi: 10.1109/JLT.2015.2456239
 23. Morain M., Barton J.L. *Proc. Symp. sur la Surface du Verre et ses Traitements Modernes*. Luxembourg, 1967, pp. 207.
 24. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. *Optical Engineering*, 2011, vol. 50, no. 7, art. 071107. doi: 10.1117/1.3559213
 25. Borsella E., Gonella F., Mazzoldi P., Quaranta A., Battaglin G., Polloni R. Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass. *Chemical Physics Letters*, 1998, vol. 284, no. 5, pp. 429–434.

26. Simo A., Polte J., Pfander N., Vainio U., Emmerling F., Rademann K. Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. V. 134. N 45. P. 18824–18833. doi: 10.1021/ja309034n
27. 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, CeO₂-doped, and (CeO₂ + Sb₂O₃)-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
28. Keizer J. Nonlinear fluorescence quenching and the origin of positive curvature in Stern-Volmer plots // *Journal of the American Chemical Society*. 1983. V. 105. N 6. P. 1494–1498.
26. Simo A., Polte J., Pfander N., Vainio U., Emmerling F., Rademann K. Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, no. 45, pp. 18824–18833. doi: 10.1021/ja309034n
27. 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, CeO₂-doped, and (CeO₂ + Sb₂O₃)-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
28. Keizer J. Nonlinear fluorescence quenching and the origin of positive curvature in Stern-Volmer plots. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, vol. 105, no. 6, pp. 1494–1498.

Авторы

Сгибнев Евгений Михайлович – инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, sgibnevem@gmail.com

Никоноров Николай Валентинович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, nikonorov@oi.ifmo.ru

Игнатьев Александр Иванович – заведующий лабораторией, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ignatiev@oi.ifmo.ru

Стародубов Дмитрий Сергеевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Производство оптического волокна в космосе, Сан Диего, 92121, США, dstarodubov@fomsinc.com

Authors

Yevgeniy M. Sgibnev – engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, sgibnevem@gmail.com

Nikolay V. Nikonorov – D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, nikonorov@oi.ifmo.ru

Alexander I. Ignatiev – Head of laboratory, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ignatiev@oi.ifmo.ru

Dmitry S. Starodubov – PhD, Chief scientist, FOMS Inc., San Diego, CA, 92121, USA, dstarodubov@fomsinc.com