第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210033

综 合 评 述

银纳米团簇与稀土离子共掺发光玻璃

俞建忠，叶　松，许新玲，王德平

(同济大学材料科学与工程学院，上海 201804)

摘　要：银纳米团簇(Ag-NCs)是由几个银原子及银离子组成的寡聚体，其具有离散的能级结构和与尺寸相依赖的可调发光，量子产率可接近商业荧光粉。Ag-NCs 的优异发光特性使其成为稀土离子的理想敏化剂，可以实现面向多种应用的发光增强和可调发光。玻璃具有良好的透明性、以及优异的化学和热稳定性，是分散和稳定 Ag-NCs 的理想基质之一。从 Ag-NCs 掺杂玻璃的制备与调控、Ag-NCs 的发光特性及其对稀土离子的敏化、以及以 Ag-NCs 与稀土离子共掺杂发光玻璃在白光 LED、可调发光、太阳能电池等领域的应用为例进行了综述，并对目前研究存在的问题和未来的研究方向予以分析和展望。

关键词：银纳米团簇；稀土离子；能量传递；玻璃
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1519–08
网络出版时间：2021–07–15



Silver Nanoclusters and Rare-earth Ions Co-doped Luminescent Glasses

YU Jianzhong, *YE Song*, *XV Xinling*, *WANG Deping*
(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Silver nanoclusters (Ag-NCs) with a small number of silver atoms or ions have discrete energy bands, thus exhibiting a size-dependent tunable emitting behavior with a high quantum yield. The Ag-NCs can be used as desirable sensitizers for rare-earth element ions to achieve an enhanced and tunable emission for diverse applications. Glasses are desirable matrixes to disperse and stabilize Ag-NCs due to their high transparency and excellent chemical/thermal stability. This review represented the preparation and control of Ag-NCs dispersed glasses, the luminescent properties of Ag-NCs and their sensitization for rare-earth element ions as well. The applications of Ag-NCs and rare-earth element ions co-doped glasses in a white and tunable light emission and solar cells were described. Besides, the problems encountered in current studies and the corresponding possible solutions were also discussed.

Keywords: silver nanoclusters; rare earth ions; energy transfer; glass

稀土掺杂发光玻璃在白光 LED、光纤通讯、太阳能电池、固体激光器等领域发挥着重要作用。然而相当数量的发光玻璃的能量吸收是建立在 3 价稀土离子 4*f* 壳层内的禁戒跃迁，不仅吸收很弱而且频谱窄，导致稀土离子不能被紫外和可见光高效激发，这在很大程度上制约了其应用的深度和广度。除了 *f-d* 跃迁稀土离子，近年来银纳米团簇(Ag-NCs)也被广泛地应用为 *f-f* 跃迁稀土离子的敏化剂来获得高效发光。

宏观尺度的金属材料及其相应尺寸较大的纳米颗粒不会产生荧光发射，但是当组成颗粒的原子或离子数目减少到一定程度时将形成具有离散能级结构和辐射发光性能的纳米团簇，这些纳米团簇不具备完整的晶格结构[1]。其中，Ag-NCs 是一种可以稳定地分散于胶体、沸石以及玻璃基质中的发光中心，其量子效率最高可达 70%[2−4]。银在玻璃基质中能够以 Ag^+、Ag-NCs、银纳米颗粒(Ag-NPs) 3 种形式存在。作为 Ag^+与 Ag−NPs 之间的一种中间状态，

收稿日期：2021–01–06。　修订日期：2021–01–26。
基金项目：国家自然科学基金项目(51872200，51772210)；上海市自然科学基金项目(18ZR1441900)。
第一作者：俞建忠(1997—)，男，硕士研究生。
通信作者：叶　松(1978—)，女，博士，副教授。

Received date: 2021–01–06.　**Revised date:** 2021–01–26.
First author: YU Jianzhong (1997–), Master candidate.
E-mail: 1930668@tongji.edu.cn
Correspondent author: YE Song (1978–), female, Ph. D., Associated Professor.
E-mail: yesong@tongji.edu.cn

Ag-NCs 一般仅含几个到几百个 Ag 原子或 Ag^+，如 Ag 的二聚体 Ag_2^+、Ag 的三聚体 Ag_3^{2+}、以及 Ag 的多聚体 Ag_m^{n+}等[5–8]。当分布于液相或晶体材料中时，Ag-NCs 的发射光谱一般是位于可见光波段的窄带发射；当分布于非晶态玻璃基质中时，通常呈现连续的宽带发射，半高宽可超过 150 nm。此外，Ag-NCs 的发光性能不仅取决于所处的基质材料，还与其尺寸的分布息息相关。随着构成 Ag-NCs 的原子或离子数目增加(即 Ag-NCs 尺寸的增大)，其激发和发射光谱均会产生红移，光谱可调范围从 380 nm 延伸至 1 000 nm[3,9–10]。

由于 Ag-NCs 具有发光效率高、光稳定性强、以及与尺寸相依赖的可调发光特性，Ag-NCs 掺杂玻璃有望成为设计制造高性能光子器件的理想材料。本文从 Ag-NCs 掺杂玻璃的制备与调控、Ag-NCs 的发光特性及其对稀土离子的能量传递、以及在可调发光、白光 LED、太阳能电池等领域的应用综述了 Ag-NCs 与稀土离子共掺发光玻璃的研究进展。

1 含 Ag-NCs 发光玻璃的设计与制备

通常贵金属团簇不够稳定，倾向于通过聚合来降低其表面能，设计合适的玻璃基质能够促使 Ag-NCs 在其中稳定赋存，这是因为玻璃具有刚性的骨架结构，同时在没有受到外界能量刺激(比如热处理、射线辐照等)的情况下不会和 Ag^+/Ag^0 产生电子的收授[3,10]。一般认为玻璃基质中银纳米粒子的生长过程及不同赋存状态下的特征如下：(1) 玻璃中 Ag^+的吸收和发射大多位于紫外光波段，部分 Ag^+在玻璃熔制过程中可以被还原为 Ag 原子；(2) 部分被还原的 Ag 原子与 Ag^+聚合组装形成不具备完整晶格结构、但具有辐射发光性能的 Ag-NCs；(3) 随着聚合组装过程的持续进行，当 Ag-NCs 的尺寸达到一定的临界值时会形成立方结构的 Ag-NPs[11–14]。Ag-NPs 具有表面等离子体共振(SPR)吸收特性，其吸收峰的中心位置随基质玻璃折射率改变而有所不同，一般在硅酸盐玻璃基质中吸收峰的中心位置在 420 nm 左右。制备含银玻璃主要包括离子交换法、直接掺杂法、溶胶凝胶法、离子注入法等，其中前两种为目前普遍采用的方法[15–17]。

离子交换法是先通过 Ag^+–K^+或 Ag^+–Na^+离子交换将 Ag^+扩散到玻璃基质中，然后再通过热处理、激光辐照、γ 射线辐照、X 射线辐照等方式促进 Ag-NCs 的形成。离子交换法的优点在于能够较为有效的控制 Ag^+、Ag-NCs 和 Ag-NPs 在玻璃基质中的比例，但由于扩散速度的限制，该方法仅能在玻璃样品表层几微米范围内获得 Ag-NCs，无法在整个玻璃基质中实现均匀分布。直接掺杂法是在制备玻璃原料中直接使用含银化合物，比如 $AgNO_3$、AgCl、AgF、Ag_2O 等，该方法可以实现 Ag-NCs 在整个玻璃基质中的掺杂，但不容易控制其在整个玻璃网络结构中的均匀分布。针对这个问题，比利时鲁汶大学的研究者率先报道了在硅酸盐玻璃组分中引入 $PbF_2/CdF_2/ZnF_2$ 以有助于 Ag-NCs 的均匀分布，但由于该玻璃体系中所含的 PbF_2/CdF_2 会对人体和环境造成损害，因而不宜广泛推广应用[18–19]。近期研究表明，在含有碱金属或碱土金属氟化物的玻璃基质中，如 SiO_2-BaF_2-La_2O_3-Na_2CO_3、SiO_2-Al_2O_3-SrF_2-ZnF_2-B_2O_3-Na_2O、SiO_2-B_2O_3-Na_2O-NaF-SrO、H_3BO_3-BaF_2 等，Ag-NCs 可在整个玻璃网络结构中均匀析出，同时还可对共掺杂的稀土离子产生高效能量传递，从而实现发光增强和对玻璃发光性能的调控[20–23]。值得说明的是，对于直接掺杂法制备的含银玻璃，通常采用后期热处理来促进 Ag-NCs 在玻璃基质中的有效形成，但过度的热处理会导致其进一步团聚形成不发光的 Ag-NPs，因此合理的热处理机制对于获得高效 Ag-NCs 掺杂发光玻璃非常重要。根据玻璃的组分和银掺杂量不同，一般来说可在 400~700 ℃之间退火或热处理 2~4 h 左右。

2 Ag-NCs 的发光特性

不同于 Ag-NPs 所呈现的典型的 SPR 吸收，由数个 Ag^+/Ag^0 成的 Ag-NCs 具有可调的辐射发光性能，其吸收、激发和发射光谱会随其组成团簇的 Ag^+/Ag^0 数的增加而产生红移。图 1a 为 $AgNO_3$ 掺杂 SiO_2–Al_2O_3–CdF_2–PbF_2–ZnF_2 玻璃样品的能量过滤透射电子显微图像，可以观察到析出的 Ag-NCs 的尺寸不到 1 nm[19]。图 1b 的发射光谱表明玻璃基质中析出的 Ag-NCs 具有一定尺寸分布，较长波段能够更有效激发较大尺寸的 Ag-NCs 而产生红移的发射[23]。目前对富存于不同组分玻璃基质中能够产生辐射跃迁的 Ag-NCs 的几何结构和能级结构还没有完全明确，一般认为具有辐射发光性能的团簇可能是 Ag_2^+、Ag_3^{2+}、Ag_4^{2+}等[5–6,24–25]。图 2 所示的是基于密度泛函理论提出的氟氧玻璃基质中 Ag-NCs 的能级图[18]，其中具有发光性能的 Ag-NCs 被认为是包裹在萤石型晶格中的 Ag_4^{2+}四聚体，其能级结构包括单重态(S_0，S_1，S_2)与三重态(T_1，T_2)。

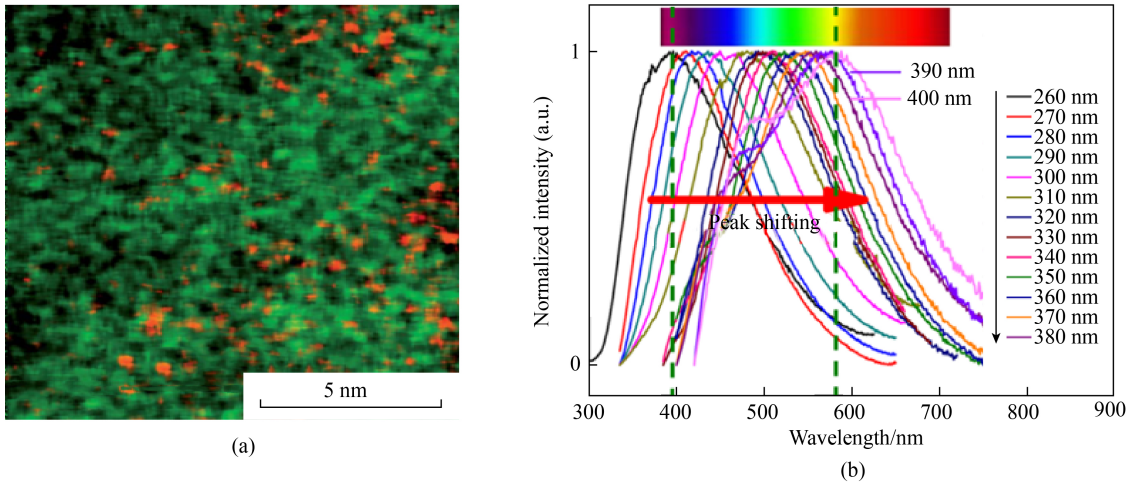


图 1　(a)掺杂 1% (质量分数) $AgNO_3$ 和 3.5% (摩尔分数) YbF_3 的玻璃样品的能量过滤透射电子显微图像。图中红色以及绿色分别代表 Ag 和 Yb[19]，(b) 260~380 nm 波长激发下 Ag-NCs 在氟氧化物玻璃中的发射光谱[23]

Fig. 1　(a) Energy filtered transmission electron microscope image of a piece of the basic glass doped with 1% (in mass) $AgNO_3$ and 3.5% (in mole) of YbF_3: the red color represents Ag and the green color represents Yb, respectively[19], (b) PL spectra of Ag-NCs in oxyfluoride glasses under 260–380 nm excitations[23]

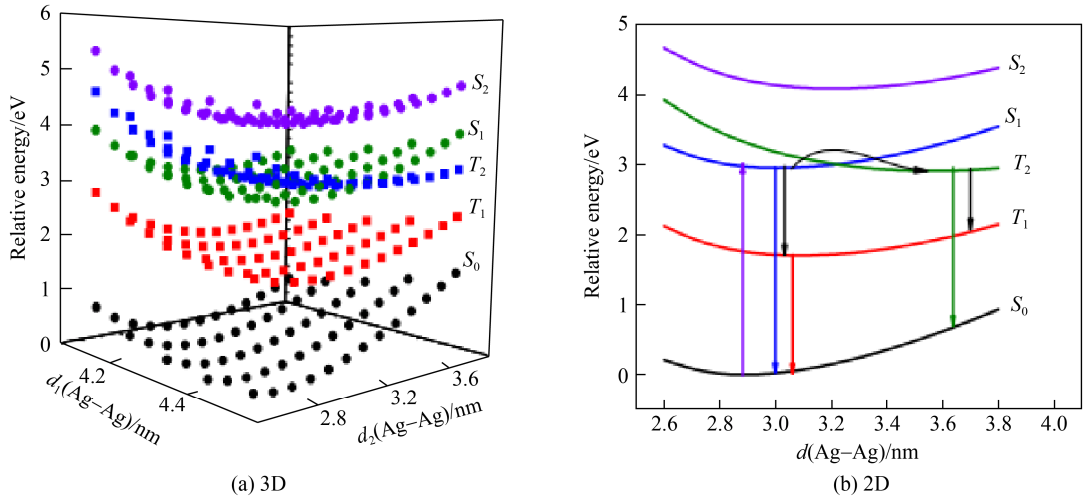


图 2　Ag_4^{2+}团簇的三维(a)和二维(b)能级位形坐标图[18]

Fig. 2　Three-dimensional (a) and two-dimensional (b) energy configuration coordinate diagram for the ground and several lowest excited states of the Ag_4^{2+} tetramer[18]

在近紫外-可见光激发下，电子由基态 S_0 能级跃迁至激发态 S_1 能级，随后可以无辐射弛豫至激发态 T_2 能级。返回基态的跃迁 $S_1 \rightarrow S_0$ 和 $T_2 \rightarrow T_1$ 为自旋允许跃迁，具有相对较短的荧光寿命；$S_1 \rightarrow T_1$、$T_2 \rightarrow S_0$ 和 $T_1 \rightarrow S_0$ 为自旋禁戒跃迁，荧光寿命相对较长。这些辐射跃迁共同构成了 Ag-NCs 覆盖近紫外-可见-近红外波段的超宽带发光。目前关于 Ag-NCs 对稀土离子能量传递的讨论大多建立在 Ag_4^{2+}四聚体不同能级之间跃迁的基础上。此外，玻璃基质中 Ag-NCs 的发光寿命范围很广，从纳秒到几十微秒不等，也表明 Ag-NCs 在玻璃基质中的尺寸和几何结构、以及所处配位场环境存在明显差异[5,18,26]。Ag-NCs 在玻璃基质中的发光量子效率随玻璃成分、银掺杂浓度和激发波长的不同，会有近 1 个数量级的变化[4]。比如 360 nm 激发下 Ag-NCs 在 SiO_2–$AlO_{1.5}$–CdF_2–PbF_2–ZnF_2:1% (质量分数) $AgNO_3$ 玻璃体系中的量子效率是 20%[27]，330 nm 激发下 Ag-NCs 在 SiO_2–Al_2O_3-ZnF_2–SrF_2–$B_2O_3Na_2O$:4.0% (摩尔分数) $AgNO_3$ 玻璃体系中的量子效率可以高达 96%[28]。此外，稀土离子的掺杂可以促进不同尺寸分布的 Ag-NCs 的形成，因此可以调控 Ag-NCs 在不同波段发射的量子效率[29]。

3 Ag-NCs 的发光调控及其对稀土离子的敏化

实现共振能量传递的条件之一是敏化剂的发射光谱与激活剂的激发光谱有效重叠。稳定富存于玻璃基质中的 Ag-NCs 具有在紫外-可见光波段的宽带吸收、以及在 380~1 000 nm 范围内的可调宽带发射，因此如何灵活有效地调控 Ag-NCs 的发射波段从而实现对稀土离子的高效能量传递具有重要意义。调控 Ag-NCs 发射带的关键是如何有效控制 Ag-NCs 在玻璃基质中的尺寸分布，现有研究表明 Ag-NCs 在玻璃基质中的形成和生长受很多因素的影响，比如制备方法、玻璃组分和网络结构、银掺杂浓度、稀土离子的共掺杂、后期辅助处理机制等。在诸多调控方法中，操作相对易行的是通过 X 射线辐照或热处理来促进玻璃中 Ag^+的还原和 Ag-NCs 的生长[22,30–32]，但该方法同时也会促进 Ag-NCs 聚合为更大尺度的 Ag NPs，因此很难有效控制 Ag-NCs 在某一尺度范围的有效富集。此外，有相关研究表明，玻璃组分中的 F 不仅有助于 Ag-NCs 在玻璃基质中的均匀分布，同时也能够促进 Ag-NCs 的高效形成。在氟氧化物玻璃基质中，通过调节玻璃组分的 F/O 比例可以有效调控 Ag-NCs 的析出效率和析出尺寸。有研究者在氟氧化物玻璃基质中，通过调节玻璃组分中的 F/O 比来探讨 F 含量对玻璃中 Ag-NCs 尺寸分布的影响，光谱测试结果显示 Ag-NCs 的发射光谱随着玻璃中 F/O 比的增加而发生显著红移，表明 Ag-NCs 的尺寸增大[19,22,27,33]。这是因为玻璃中引入氟化物会形成大量 F 色心，这些统计均匀地分布于整个玻璃基质内的 F 色心可以作为 Ag-NCs 的成核中心。因此玻璃基质 F/O 比增加可以认为是玻璃基质中 F 色心数目的增多，使得 Ag^+离子有更大几率分布在其周围而被还原为 Ag^0 原子，从而促进 Ag-NCs 的生长[19,34]。

玻璃结构中网络修饰离子对 Ag-NCs 的形成及尺度分布也有着明显的影响。比如，与 Na^+相比，玻璃网络修饰离子 K^+可以促进大尺寸的 Ag-NCs 以及 Ag-NPs 的形成，Li^+则在一定程度上抑制 Ag-NCs 生长，这可能与其离子半径和电负性有一定关系[27,35]。因此，可以通过调节玻璃网络修饰离子的种类来调控 Ag-NCs 的尺寸分布，进而获得其理想的发射波段。此外，有报道稀土氟化物 MF_3 (M=La, Y, Gd)的微量掺杂可以不同程度地促进大尺寸 Ag-NCs 的形成，未掺杂、以及 1.5%稀土氟化物 MF_3 (M=La, Y, Gd)掺杂的 SiO_2–B_2O_3–Na_2O–NaF–SrO:1.5% $AgNO_3$ 玻璃，其在各自最有效激发波长 280、320、340 nm 和 380 nm 的激发下，发射峰位分别位于 430、510、520 nm 和 570 nm，利用积分球测试得到的外量子效率分别为 24.6%、40.7%、56.3%和 30.7%。该方法的优点在于选取了在可见波段既无吸收也无发射的 La^{3+}、Y^{3+}、Gd^{3+}作为掺杂离子，从而有效避免了因 Ag-NCs 对稀土离子的能量传递而导致的发光强度降低、以及不必要的可见发射的混杂。该研究为实现玻璃中 Ag-NCs 的可控生长以及在特定波长区域的高效发光提供了新思路。

玻璃中的 Ag-NCs 及 Ag–NPs 都是由被还原的 Ag^0 与 Ag^+团聚组装而形成，可通过控制 Ag^+还原的过程可成为实现对 Ag-NCs 尺寸调控的另一个思路。大量的实验表明，一些变价稀土离子的存在可以促进玻璃中 Ag^+的还原和 Ag-NCs 的生长。在含 Ag^+的硼酸盐和硼硅酸盐玻璃、以及 Ag^+-Na^+离子交换后的铝硅酸盐玻璃中，部分由 Eu^{3+}自发还原成的 Eu^{2+}可以作为还原剂来还原分布于其周围的 Ag^+，自身则被重新氧化为 Eu^{3+}，如此反复的过程会促进 Ag^+的还原和 Ag-NCs 的生长(如图 3 所示)[21,36]。此外，研究表明 SmF_3 掺杂的氟氧化物玻璃中含有较多的 Sm^{3+}及少量的 Sm^{2+}，其作用与 $Eu^{2+/3+}$类似，都可以促进 Ag^+的还原及 Ag-NCs 的生长[22]。稀土离子 Yb^{3+}的掺杂则可以抑制小尺寸 Ag-NCs 的进一步生长，因而获得波长蓝移的发光[19,34,37]。

由于稳定分布于玻璃基质中的 Ag-NCs 在 380~1 000 nm 范围内具有可调宽带发光，通过光谱调控能够实现与多种稀土离子吸收光谱的重叠，满足共振能量传递所需要的必要条件，因而成为了诸多稀土离子的理想敏化中心。目前已有 Ag-NCs 对 Eu^{3+}、Sm^{3+}、Tb^{3+}、Tm^{3+}、Yb^{3+}等稀土离子进行能量传递的报道，相关的能量传递可以通过稳态和时间分辨光谱测试得到很好的证明。然而由于 Ag-NCs 在玻璃基质中的分布位点并不完全一致，无法确定其准确的几何结构和能级结构，因而不同 Ag-NCs 之间可能存在的能量传递、以及 Ag-NCs 对稀土离子能量传递的物理机制研究仍有待深入探讨[19,22–23,27–28,33,37–42]。此外，由于 Ag-NCs 在玻璃基质中的超宽带发射光谱可以同时交叠于一种以上共掺杂稀土离子的激发光谱，因而具备同时敏化多种稀土离子的能力，比如在 $AgNO_3$/EuF_3/YbF_3 三掺杂 SiO_2–B_2O_3–Na_2O–NaF–SrO 玻璃中，实现 Ag-NCs 同时对 Eu^{3+}、Yb^{3+} 两种稀土离子的高效敏化[34]。

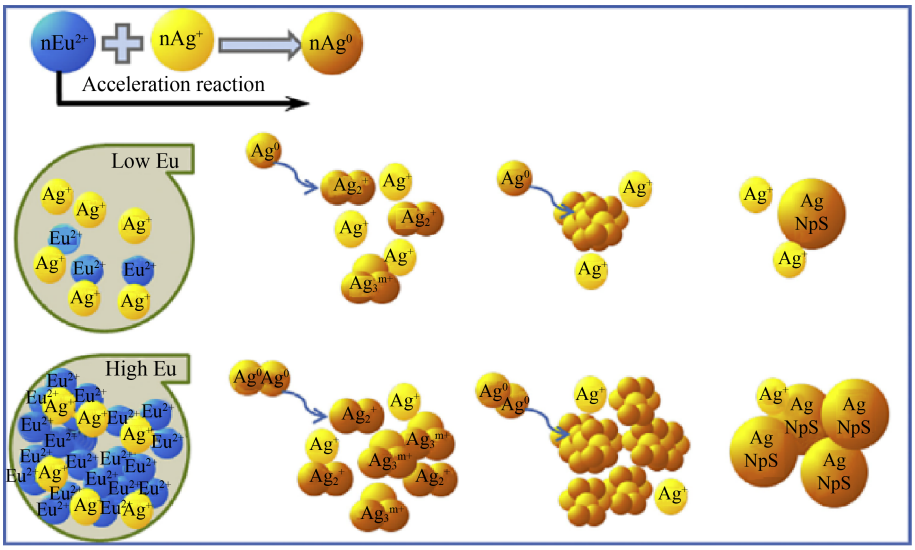


图 3　分别在 0.1 % Eu 和 0.5 % Eu 掺杂样品中 Ag-NCs 形成与生长示意图[36]

Fig. 3　Schematic illustration of the cluster formation and silver particle growth in 0.1% Eu sample and 0.5% Eu sample[36]

4　Ag-NCs 与稀土离子共掺发光玻璃的应用

4.1　白光 LED 与可调发光

白光发光二极管(LED)作为第四代照明光源具有高效节能、紧凑环保、使用寿命长等优点。白光 LED 实现白光发射的方法有 3 种：使用发射红光、绿光和蓝光的多个 LED；蓝光 LED 激发黄色荧光粉；UV-LED 激发三基色荧光粉。目前无机白光 LED 的白光大部分是由稀土离子的可见光发射产生的，近期研究表明 Ag-NCs 掺杂玻璃有望成为白光 LED 和可调谐发光的替代品。由于 Ag-NCs 的可调谐和超宽发射带覆盖了整个可见光区域，因此只要控制其在玻璃内的尺寸分布就可以获得白光或可调谐发射。比如，在 $NaPO_3$–ZnF_2–CdF_2–YF_3 和 SiO_2–Al_2O_3–CdF_2–ZnF_2 玻璃基质中通过改变 $AgNO_3$ 的掺杂浓度和激发波长，即可以实现白光发射和蓝光-绿光可调发光[43–44]。但是由于 Ag-NCs 的发光光强更多的集中在蓝绿波段缺少红光发射，因此白光发射显色指数不够理想(如图 4a 所示)。为了进一步提高激发效率和显色指数，通常选择红光发射稀土离子与 Ag-NCs 共掺杂，其中 Eu^{3+}被最多报道。通过结合 Ag-NCs 在蓝绿色区域的宽带发射和 Eu^{3+}的红色发射可以获得色坐标非常接近理想白光的高效发射，比如在 B_2O_3–CaF_2–$AgNO_3$–Y_2O_3、SiO_2–Al_2O_3–CaF_2、以及 H_3BO_3-BaF_2 等玻璃体系中，通过 Ag-NCs 对 Eu^{3+}的高效敏化以及对两者发射强度的调节实现了白光发射[20,39,45]。在这些体系中，Eu^{3+}掺杂的作用除了产生红光发射外，另一个贡献是极大地促进了 Ag-NCs 在玻璃基体中的形成，因而不仅提高了 Ag-NCs 的发射强度，同时还可以更有效地敏化 Eu^{3+}，从而获得高强度的白光发射。比如，$AgNO_3$/EuF_3 共掺杂 SiO_2–Al_2O_3–SrF_2–ZnF_2–B_2O_3–Na_2O 玻璃的可见发光强度，由于 Eu^{3+}促进了大量 Ag-NCs 的形成而获得了 8 倍的发光增强，其发光量子效率为 22%[21]。此外，某些玻璃基质中存在的部分 Eu^{2+}也参与了发光过程中的光谱调控，相关 EPR 研究表明 γ 射线辐照后的 Ag^+/Eu^{3+}共掺杂磷酸盐玻璃可形成 Ag_2^+和 Ag_3^{2+}团簇以及 Eu^{2+}，在 320~394 nm 近紫外光激发下可获得基于 Ag-NCs→Eu^{2+}，Ag-NCs→Eu^{3+}能量传递的可调发光及 360 nm 激发下的白光发射(如图 4b 所示)。该研究的下一步将集中在改善辐照后 Ag/Eu 共掺杂磷酸盐玻璃的发光稳定性和化学稳定性[30]。

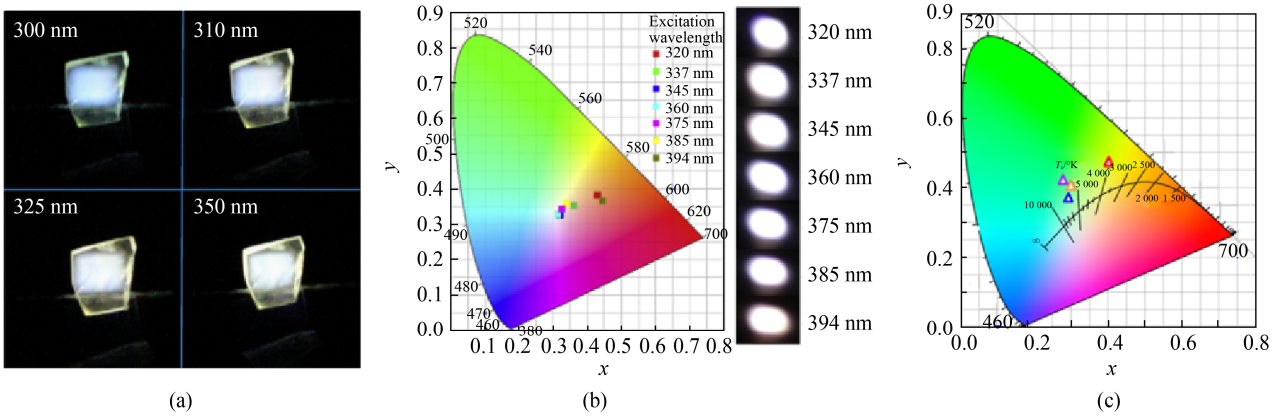
除了选择不同波长激发，通过调节玻璃组分 F/O 比例、改变玻璃网络修饰离子的种类，也可以实现 Ag-NCs 和稀土离子共掺杂玻璃的可调谐发射。如图 4c 表示的是 360 nm 激发下 $AgNO_3$ 单掺杂玻璃样品、以及 $AgNO_3$/EuF_3 共掺杂的具有不同网络修饰离子 Na^+/K^+和 F/O 比例玻璃发光的 CIE 色度图，可以观察到单掺杂的 SAgK 玻璃的发射颜色位于蓝绿色区域，共掺杂的 SAgEuK、SAgEuNa 和 SAgEuFK 玻璃发光的色坐标则对玻璃组分非常敏感，其中 SAgEuNa 可实现白光发射[40]。除了 Eu^{3+}，稀土离子 Tm^{3+}、Sm^{3+}、以及可发射红光的过渡金属离子 Mn^{2+}也被报道与 Ag-NCs 共掺杂来实现紫外光激发下增强的白光发射和可调发光[5,22,33,46–48]。

Ag-NCs 掺杂的发光玻璃用于白光 LED 和可调谐发光的显著优点在于，与窄带的 *f*–*f* 跃迁稀土离子激发峰相比，Ag-NCs 具有更宽的紫外激发窗口和更高的吸收截面，同时实现白光或可调谐发射也更加灵活，只需选择激发波长就可以较为容易地控制发射光的色坐标。

4.2 太阳能电池

目前越来越多的国家开始将目光转向于开发和利用太阳能。太阳能电池作为一个清洁便利的可持续能源系统，将为太阳能的有效应用提供更广阔的前景。然而，由于太阳光入射光子能量与半导体禁带宽度失配，太阳光的大部分能量不能被太阳能电池有效吸收利用。太阳能电池专家们指出，未来光电转换效率的提高将主要依靠对输入的太阳光谱进行调制，包括两条路径：上转换发光和下转换发光[49–51]。在通过下转换方法提高硅太阳能电池转效率的研究中，Yb^{3+}被首选为发光中心，因为其位于 1 000 nm 左右的发射与硅基太阳能电池的最佳响应波段相匹配。由于 Ag-NCs 可以有效敏化 Yb^{3+}[19,52–53]，且 Ag-NCs 在玻璃中具有与其尺寸依赖的宽带可调发光特性，可通过对 Ag-NCs 的尺寸调控来实现对太阳光谱高能波段的有效吸收，因而 Ag-NCs/Yb^{3+}共掺杂玻璃有望应用于提高硅太阳能电池的光电转换效。

目前将 Ag-NCs 应用于实现宽带光谱转换的研究已在较多玻璃体系中报道，比如在 SiO_2–Al_2O_3–SrF_2–ZnF_2–B_2O_3–Na_2O 玻璃中，通过 $AgNO_3$/YbF_3 共掺杂实现了基于 Ag-NCs 对 Yb^{3+}高效能量传递的宽带下转换发光，其中 Yb^{3+}的发射强度在 Ag-NCs 的高效敏化下提高了 4 倍[28]。此外，也有研究者在 $AgNO_3$/YbF_3 共掺杂 SiO_2–B_2O_3–Na_2O–SrO 玻璃体系中，通过 0.1%Eu^{3+}的微量掺杂来有效促进 Ag-NCs 在玻璃基质中的析出，从而获得了 Yb^{3+}发光强度的显著增强[37]。在 Tb_4O_7/Yb_2O_3/$AgNO_3$ 三掺杂的 SiO_2–BaF_2–La_2O_3–Na_2CO_3 玻璃中，通过 Ag-NCs→Tb^{3+}→Yb^{3+}的能量传递路径，不但可将 Ag-NCs 在 300~450 nm 波段的宽带吸收高效转换为 Yb^{3+}离子的近红外发射，同时 Yb^{3+}的发射强度也由于 Ag-NCs 的敏化而增加了 1.5 倍[23]。还有必要指出的是，当调节 Ag-NCs 的宽带发射光谱同时重叠于不止 1 种共掺杂稀土离子的激发光谱时，而是可以产生 Ag-NCs 对这些发光中心的多重能量传递。比如在 $AgNO_3$/EuF_3/YbF_3 三掺杂 SiO_2–B_2O_3–Na_2O–NaF–SrO 玻璃中，实现了基于 Ag-NCs 同时对 Eu^{3+}、Yb^{3+}两种稀土离子高效敏化的宽带下转换发光，即通过 Ag-NCs→Yb^{3+}、Ag-NCs→Eu^{3+}→Yb^{3+}、Eu^{3+}→Yb^{3+}这 3 种能量传递路径，将 300~500 nm 的宽波段吸收高效转换为 1 000 nm 左右的近红外发射。相较于单纯稀土 EuF_3/YbF_3 共掺样品，Yb^{3+}近红外发射强度在 $AgNO_3$/EuF_3/YbF_3 三掺玻璃中增强了 23 倍[34]。



(a) (b) (c)

图 4 (a) $AgNO_3$ 掺杂氟氧化物玻璃在 300 nm、310 nm、325 nm、以及 350 nm 激发下的实物图[44]；(b) γ 射线辐照后的 Ag/Eu 共掺杂磷酸盐玻璃在不同波长紫外激发发光的色坐标和实物图[30]；(c) 360 nm 激发下氟氧化物玻璃 SAgK (紫色三角)、SAgEuK (黄色三角)、SAgEuNa (蓝色三角)和 SAgEuFK (红色三角)发光的色坐标[27]

Fig. 4 Photographs of luminescence of $AgNO_3$ doped oxyfluoride glasses under the excitation of 300 nm, 310 nm, 325 nm and 350 nm (a)[44]. Emission spectra of Ag/Eu co-doped phosphate glass after γ-irradiation under excitation of various NUV wavelengths (b)[30], and the corresponding CIE 1931 chromaticity diagram (c)[27]

5 结论与展望

玻璃基质可以为金属纳米团簇的赋存提供长期稳定的环境，通过选择合适的制备方法、设计玻璃组分和优化制备参数，可以在一定程度上控制 Ag-NCs 的析出及其尺寸分布，从而实现不同的光学功能。现有的研究为玻璃基质中通过 Ag-NCs 对稀土离子的能量传递来获得光谱调控和发光增强提供了必要的理论支持，预示了 Ag-NCs 和稀土离子共掺杂发光玻璃在新一代无汞白光照明、可调发光、提高太阳能电池转换效率等领域与单纯稀土离子掺杂发光玻璃相媲美的应用前景。然而目前的研究还缺乏系统性，比如玻璃基质中 Ag-NCs 的可控生长尚未深入探讨，不同几何结构的 Ag-NCs 的能级结构尚未系统建立、Ag-NCs 的发光机理及其对稀土离子的能量传递机制仍不够明确。通过对 Ag-NCs 尺寸分布的调节，理论上可以实现 Ag-NCs 对任何在近紫外-可见-近红外波段有吸收的稀土离子的高效敏化，但目前的研究对象主要集中于 Eu^{3+}、Yb^{3+}、Tb^{3+}、Ho^{3+}、Tm^{3+}等稀土离子。另一方面，目前已报道的 Ag-NCs 和稀土离子共掺杂发光玻璃基质大多集中于两类：一类是含 PbF_2/CdF_2 的玻璃，另一类是含有 RF (R=Li、Na、K)或 MF_2 (M=Ca、Sr、Ba)的玻璃。因此，非常有必要在不同玻璃体系中探索 Ag-NCs 对多种稀土离子的高效灵活敏化，开发系列 Ag-NCs 与稀土离子共掺杂高效发光玻璃，并探索其新的应用领域。

参考文献:

[1] KREIBIG U, VOLLMER M. Optical Properties of Metal Clusters[M]. Springer-Verlag, 1995.

[2] COUTIÑO-GONZALEZ E, BAEKELANT W, STEELE J A, et al. Silver clusters in zeolites: From self-assembly to ground-breaking luminescent properties[J]. Accounts Chem Res, 2017, 50: 2353–2361.

[3] DIEZ I, RAS R H, Fluorescent silver nanoclusters[J]. Nanoscale, 2011, 3: 1963–1970.

[4] KUZNETSOV A S, VELÁZQUEZ J J, TIKHOMIROV V K, et al. Quantum yield of luminescence of Ag nanoclusters dispersed within transparent bulk glass vs. glass composition and temperature[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101: 251106.

[5] CUONG N T, TIKHOMIROV V K, CHIBOTARU L F, et al. Experiment and theoretical modeling of the luminescence of silver nanoclusters dispersed in oxyfluoride glass[J]. J Chem Phys, 2012, 136: 174108.

[6] SHESTAKOV M V, CUONG N T, TIKHOMIROV V K, et al. Quantum chemistry modeling of luminescence kinetics of Ag nanoclusters dispersed in glass host[J]. J Phys Chem C, 2013, 117: 7796–7800.

[7] GRANDJEAN D, COUTIÑO-GONZALEZ E, CUONG N T, et al. Origin of the bright photoluminescence of few-atom silver clusters confined in LTA zeolites[J]. Science, 2018, 361: 686–690.

[8] XU X, ZHAO J, LUO X, ET al. Stabilization of fluorescent $[Ag_m]^{n+}$ quantum clusters in multiphase inorganic glass-ceramics for white LEDs[J]. ACS Appl Nano Mater, 2019, 2: 2854–2863.

[9] KUZNETSOV A S, TIKHOMIROV V K, SHESTAKOV M V, et al. Ag nanocluster functionalized glasses for efficient photonic conversion in light sources, solar cells and flexible screen monitors[J]. Nanoscale, 2013, 5: 10065–10075.

[10] GONELLA F. Silver doping of glasses[J]. Ceram Int, 2015, 41: 6693–6701.

[11] SHENG J. Growth of silver nanoclusters embedded in soda-lime silicate glasses[J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34: 2471–2474.

[12] SHENG J, LI J, YU J. The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses[J]. Int J Hydrogen Energy. 2007, 32: 2598–2601.

[13] SHESTAKOV, M V, MELEDINA M, TURNER S, et al. The size and structure of Ag particles responsible for surface plasmon effects and luminescence in Ag homogeneously doped bulk glass[J]. J Appl Phys, 2013, 114: 073102.

[14] SIMO A, POLTE J, PFANDER N, et al. Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134: 18824–18833.

[15] STEPANOV A L, HOLE D E, TOWNSEND P D. Formation of silver nanoparticles in soda-lime silicate glass by ion implantation near room temperature[J]. J Non Cryst Solids, 1999: 65–74.

[16] ZHAO J, YANG Z, YU C, et al. 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 Eu^{3+} ions[J]. Chem Eng J, 2018, 341: 175–186.

[17] SVECOVA B, NEKVINDOVA P, MACKOVA A, et al. Study of Cu^{+}, Ag^{+} and Au^{+} ion implantation into silicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356: 2468–2472.

[18] VELÁZQUEZ J J, TIKHOMIROV V K, CHIBOTARU L F, et al. Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host[J]. 2012, 20: 13582–13591.

[19] TIKHOMIROV V K, RODRÍGUEZ V D, KUZNETSOV A, et al. Preparation and luminescence of bulk oxyfluoride glasses doped with Ag nanoclusters[J]. Opt Express, 2010, 18: 22032–22040.

[20] LI J J, CHEN J D, WEI R F, et al. Combined white luminescence from Eu^{3+}, ML-Ag particles and Ag^{+} in Ag-Eu^{3+} Co-doped H_3BO_3-BaF_2 glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95: 1208–1211.

[21] MA R, GAO J, XU Q, et al. Eu^{2+} promoted formation of molecule-like Ag and enhanced white luminescence of Ag/Eu-codoped oxyfluoride glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 432: 348–353.

[22] GUO Z, YE S, LIU T, et al. SmF_3 doping and heat treatment manipulated Ag species evaluation and efficient energy transfer from Ag nanoclusters to Sm^{3+} ions in oxyfluoride glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2017, 458: 80–85.

[23] LIN H, CHEN D, YU Y, et al. Molecular-like Ag clusters sensitized near-infrared down-conversion luminescence in oxyfluoride glasses for broadband spectral modification[J]. Appl Phys Lett, 2013, 103: 091902.

[24] MA R, ZHAO J, CHEN X, et al. Stabilization of ultra-small $[Ag_2]^{2+}$ and $[Ag_m]^{n+}$ nano-clusters through negatively charged tetrahedrons in oxyfluoride glass networks: To largely enhance the luminescence quantum yields[J]. Phys Chem Chem Phys 2017, 19: 22638–22645.

[25] LI Y, CHEN F, LIU C, et al. UV-Visible spectral conversion of silver ion-exchanged aluminosilicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2017, 471: 82–90.

[26] KUZNETSOV A S, TIKHOMIROV V K, MOSHCHALKOV V V.

Polarization memory of white luminescence of Ag nanoclusters dispersed in glass host[J]. Opt Express, 2012, 20: 21576–21582.

[27] YE S, GUO Z, WANG H, et al. Evolution of Ag species and molecular-like Ag cluster sensitized Eu^{3+} emission in oxyfluoride glass for tunable light emitting[J]. J Alloys Compd, 2016, 685: 891–95.

[28] MA R, QIAN J, CUI S, et al. Enhancing NIR emission of Yb^{3+} by silver nanoclusters in oxyfluoride glass[J]. J Lumin, 2014, 152: 222–225.

[29] GUO Z, YE S, QIAO X, et al. Luminescence properties and tunable emission of Ag-NCs in oxyfluoride glass through REF_3 (RE=Y, La and Gd) doping[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101: 732–738.

[30] FAN S, YU C, HE D, et al. White light emission from γ-irradiated Ag/Eu co-doped phosphate glass under NUV light excitation[J]. J Alloys Compd, 2012, 518: 80–85.

[31] KUZNETSOV A S, CUONG N T, TIKHOMIROV V K, et al. Effect of heat-treatment on luminescence and structure of Ag nanoclusters doped oxyfluoride glasses and implication for fiber drawing[J]. Opt Mater, 2012, 34: 616–621.

[32] ZHANG J, DONG W, SHENG J, et al. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation[J]. J Cryst Growth, 2008, 310: 234–239.

[33] SHESTAKOV M V, CHEN X M, KAYDASHEV V, et al. Oxyfluoride glass (SiO_2-PbF_2) co-doped with Ag nanoclusters and Tm^{3+} ions for UV-driven, Hg-free, white light generation with a tuneable tint[J]. Opt Mater Express, 2014, 4: 1227–1235.

[34] WANG H, YE S, LIU T, et al. Molecular-like Ag clusters and Eu^{3+} Co-sensitized efficient broadband spectral modification with enhanced Yb^{3+} emission[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99: 2376–2381.

[35] GUO Z, YE S, XIAO P, et al. Dual effects of LiF doping on the size evolution and luminescence properties of Ag nanoclusters in borosilicate glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 502: 83–88.

[36] JIAO Q, QIU J, ZHOU D, et al. Contribution of Eu ions on the precipitation of silver nanoparticles in Ag-Eu co-doped borate glasses[J]. Mater Res Bull, 2014, 51: 315–319.

[37] LIAO H, YE S, SHEN R, et al. Effective formation of Ag nanoclusters and efficient energy transfer to Yb^{3+} ions in borosilicate glasses for photovoltaic application[J]. Mater Res Bull, 2019, 111: 113–117.

[38] JIAO Q, WANG X, QIU J, et al. Effect of silver ions and clusters on the luminescence properties of Eu-doped borate glasses[J]. Mater Res Bull, 2015, 72: 264–268.

[39] GUO H. Ultraviolet light induced white light emission in Ag and Eu^{3+} co-doped oxyfluoride glasses[J]. Opt Express, 2010: 18900–18905.

[40] EICHELBAUM M, RADEMANN K. Plasmonic enhancement or energy transfer? On the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices[J]. Adv Funct Mater, 2009, 19: 2045–2052.

[41] SESHADRI M, RADHA M, MENDES G A, et al. Broadband emission and energy transfer process between silver species in photoluminescent borophosphate glasses[J]. J Lumin, 2019, 210: 444–451.

[42] HAOUARI M, BEN SLIMEN F, MAAOUI A, et al. Structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} doped tellurite glass containing silver nanoparticles[J]. J Alloys Compd, 2018, 743: 586–596.

[43] FARES H, CASTRO T, ORIVES J R, et al. White light and multicolor emission tuning in Ag nanocluster doped fluorophosphate glasses[J]. RSC Adv, 2017, 7: 44356–44365.

[44] KUZNETSOV A S, TIKHOMIROV V K, MOSHCHALKOV V V. UV-driven efficient white light generation by Ag nanoclusters dispersed in glass host[J]. Mater Lett, 2013, 92: 4–6.

[45] LI X, ZHONG H, CHEN B, et al. Highly stable and tunable white luminescence from Ag-Eu^{3+} co-doped fluoroborate glass phosphors combined with violet LED[J]. Opt Express, 2018, 26: 1870–1881.

[46] SANDRINI M, MUNIZ R F, ZANUTO V S, et al. Enhanced and tunable white light emission from Ag nanoclusters and Eu^{3+}-co-doped CaBAl glasses[J]. RSC Adv, 2018, 8: 35263–35270.

[47] LIU X Y, GUO H, YE S, et al. Enhanced tunable color emission in transparent Ag/Mn^{2+} codoped zinc borate glasses for broad band light source[J]. J Mater Chem C, 2015, 3: 5183–5191.

[48] SESHADRI M, BELL M J V, ANJOS V, et al. Influence of silver ions in Eu^{3+} doped glass for efficient reddish-orange and white light generation[J]. J Alloys Compd, 2020, 838: 155548.

[49] BROWN G F, WU J. Third generation photovoltaics[J]. Laser Photon Rev, 2009, 3: 394–405.

[50] TRUPKE T, GREEN M A, WÜRFEL P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons[J]. J Appl Phys, 2002, 92: 1668–1674.

[51] TRUPKE T, GREEN M A, WÜRFEL P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light[J]. J Appl Phys, 2002, 92: 4117–4122.

[52] TIKHOMIROV V K, VOSCH T, FRON E, et al. Luminescence of oxyfluoride glasses co-doped with Ag nanoclusters and Yb^{3+} ions[J]. RSC Adv, 2012, 2: 1496–1501.

[53] ENRICHI F, CATTARUZZA E, FINOTTO T, et al. Ag-sensitized NIR-emitting Yb^{3+}-doped glass-ceramics[J]. Appl Sci, 2020, 10: 2184.