

УДК 535.399

ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ ПРИ ВВОДЕ ИОНОВ МЕДИ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

И.А. Дёмичев^а, А.И. Сидоров^а, Н.В. Никоноров^а, Т.А. Шахвердов^а

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

Адрес для переписки: demichevia@yandex.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 06.10.14, принята к печати 17.12.14

doi: 10.17586/2226-1494-2015-15-1-54-59

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Дёмичев И.А., Сидоров А.И., Никоноров Н.В., Шахвердов Т.А. Формирование люминесцентных оптических волноводов в силикатном стекле при вводе ионов меди методом ионного обмена // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 1. С. 54–59

Аннотация. Представлены спектры поглощения и люминесценции щелочно-силикатных стекол с ионами меди, введенными в приповерхностные слои стекла методом ионного обмена, для разных режимов ионного обмена. Показано, что при вводе в стекло ионов меди из расплава соли двухвалентной меди при температурах 550–600 °С восстановительные процессы в приповерхностном слое стекла приводят к переходу части двухвалентной меди в одновалентное и нейтральное состояние, и непосредственно в ионообменном процессе участвуют ионы Cu^+ и Na^+ . Появление в приповерхностном слое стекла нейтральных атомов меди способствует формированию субнаноразмерных молекулярных кластеров меди Cu_n . Показано, что волноводный слой, возникший в приповерхностном слое стекла в результате ионного обмена, обладает люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении люминесценции ультрафиолетовым излучением. При этом вклад в люминесценцию вносят ионы Cu^+ , молекулярные кластеры Cu_n и димеры Cu^+-Cu^+ . В процессе высокотемпературного ионного обмена (600 °С) наблюдается смещение равновесия процессов формирования и разрушения молекулярных кластеров меди Cu_n . Так, при длительности 1 ч имеет место разрушение, а при длительности около 18 ч, а также менее 30 мин – формирование. Ионный обмен длительностью 18,5 ч приводит к образованию в матрице значительного количества ионов двухвалентной меди Cu^{2+} .

Ключевые слова: ионный обмен, медь, щелочно-силикатное стекло, люминесценция, люминесцентный волновод.

Благодарности. Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

FORMATION OF LUMINESCENT OPTICAL WAVEGUIDES IN SILICATE GLASS MATRIX BY THE ION-EXCHANGE TECHNIQUE

I.A. Demichev^а, A.I. Sidorov^а, N.V. Nikonorov^а, T.A. Shahverdov^а

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

Corresponding author: demichevia@yandex.ru

Article info

Received 06.10.14, accepted 17.12.14

doi: 10.17586/2226-1494-2015-15-1-54-59

Article in Russian

Reference for citation: Demichev I.A., Sidorov A.I., Nikonorov N.V., Shahverdov T.A. Formation of luminescent optical waveguides in silicate glass matrix by the ion-exchange technique. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 54–59 (in Russian)

Abstract. We present spectra of the alkali-silicate glasses with copper ions in near-surface area, introduced by ion exchange of different temperature and duration. It is shown that the reduction of Cu^{2+} in the near-surface area causes existence of Cu^+ and neutral atoms in glass after the ion-exchange in divalent salt. The ion-exchange itself involves only Cu^+ and Na^+ ions. The formation of subnanometer clusters Cu_n is due to neutral copper atoms staying in near-surface zone. We have shown that the waveguide layer in near-surface area, made by ion-exchange, has a visible luminescence with the excitation by UV-radiation. At the same time, the contribution to luminescence is made by Cu^+ ions, molecular clusters Cu_n and by dimers Cu^+-Cu^+ . During the high-temperature ion-exchange at 600 °C the formation and destruction equilibrium shift of molecular clusters Cu_n can be seen. An hour ion-exchange leads to molecular clusters Cu_n destruction, while at time periods less than 30 min and around 18 hours it leads to the formation of Cu_n . The sample turns green after 18,5 hours ion-exchange showing formation of a considerable amount of divalent copper ions Cu^{2+} therein.

Keywords: ion-exchange, copper, alkali-silicate glass, luminescence, luminescent waveguide.

Acknowledgements. This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (Agreement #14-23-00136).

Введение

Люминесцентные оптические волноводы и волокна представляют практический интерес при разработке волоконных датчиков, например, для датчиков температуры, искрения, ультрафиолетового (УФ) излучения [1–3], а также при разработке волноводных концентраторов солнечного излучения для солнечных элементов [4]. Так, в работах [1, 2, 5] описаны люминесцентные стекла и стеклянные волокна, содержащие атомы и нейтральные молекулярные кластеры (МК) серебра, перспективные для создания чувствительных элементов волоконных датчиков. При этом серебро может вводиться в стекло как непосредственно при синтезе стекла, так и методом ионного обмена (ИО) [6]. В стеклах, содержащих нейтральные МК серебра и ионы редкоземельных металлов, может быть получена высокая температурная чувствительность интенсивности люминесценции [7]. В работах [3, 8] описаны люминесцентные волокна из стекол с квантовыми точками халькогенидов кадмия, которые могут быть использованы в волоконных датчиках искрения и дозиметрах УФ излучения. В работе [9] показано, что использование люминесцентных волокон в качестве чувствительных элементов в датчиках искрения позволяет существенно увеличить чувствительность такого датчика. В работе [10] представлены спектральные характеристики люминесцентных стекол для спектрального преобразования солнечного УФ излучения в видимую область спектра.

Достоинством люминесцентных стекол с ионами одновалентной меди Cu^+ является то, что в них может быть получен высокий квантовый выход люминесценции. Так, согласно [11], квантовый выход люминесценции ионов Cu^+ в стекле при комнатной температуре может достигать 78%. Кроме того, благодаря высокой поляризуемости ионов Cu^+ увеличивается модуляция показателя преломления стекла при вводе ионов меди методом ИО, что увеличивает эффективность каналирования волноводных мод в волноводном слое. По этой причине исследование особенностей формирования люминесцентного волновода при вводе ионов меди методом ИО представляет не только научный, но и практический интерес.

Целью настоящей работы было исследование влияния условий ИО на поглощение и люминесценцию ионов меди в силикатных стеклах.

Методика экспериментов

В качестве исходных образцов использовалось оптическое стекло К8 следующей системы: $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-BaO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$. Стекло К8 содержит малую добавку оксида As_2O_3 , который проявляет восстановительные свойства при температуре выше 500 °С.

Образцы представляли собой полированные стеклянные пластины толщиной 0,5–1,5 мм. Перед проведением ИО проводилась ультразвуковая очистка образцов в органических растворителях, в водном растворе КОН и промывка в дистиллированной воде. ИО проводился в керамическом тигле, в воздушной атмосфере, в расплаве смеси CuSO_4 (46 мол.%) + Na_2SO_4 (54 мол.%) вблизи температурной точки эвтектики расплава солей. При проведении ИО часть ионов Na выходит из стекла, и их место занимают ионы Cu. Для изготовления волноводных слоев были использованы различные температуры ИО: 550, 560, 585 и 600 °С. Длительность ИО варьировалась от 2 мин до 21 ч. Толщина волноводного слоя после ИО, которая определялась методом послойного удаления приповерхностных слоев стекла механической полировкой и измерения показателя преломления стекла, составила около 10 мкм для ИО при температуре 550 °С в течение 18,5 час.

Для измерения спектров поглощения использовался спектрофотометр Lambda 650 (Perkin Elmer). Измерение спектров поглощения проводилось перпендикулярно поверхности планарного волновода, образованного ионами меди. Для измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции использовался спектрофлуориметр LS-55 (Perkin Elmer). Измерения спектров люминесценции и поглощения осуществлялись при комнатной температуре. Полученные спектры люминесценции корректировались с учетом спектральной чувствительности фотоприемников спектрофлуориметра.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектры оптической плотности образцов после ИО. Из рисунка видно, что у образцов после ИО появляются полосы поглощения в спектральной области 300–500 нм и широкая полоса поглощения вблизи 800 нм. Полоса поглощения ионов Cu^+ лежит в спектральном интервале 250–360 нм [12] и перекрывается с фундаментальной полосой поглощения матрицы стекла. Полосы поглощения в спектральном интервале 300–500 нм могут быть связаны с образованием при ИО в стекле нейтральных субнаноразмерных МК меди. Так, в ряде работ показано, что нейтральные МК Cu_n ($n \leq 8\text{--}14$) в жидких средах имеют характерные полосы поглощения 212, 231, 285, 290, 364 и 443 нм [13–15]. Образование нейтральных МК меди в калиево-алюмообратном стекле было отмечено в работе [16]. Необходимо отметить, что образование МК меди, как нейтральных, так и заряженных, возможно лишь в случае присутствия в стекле некоторого количества нейтральных атомов меди, так как ионы меди не могут формировать МК из-за кулоновского отталкивания. Исключением является димер $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+$ [17].

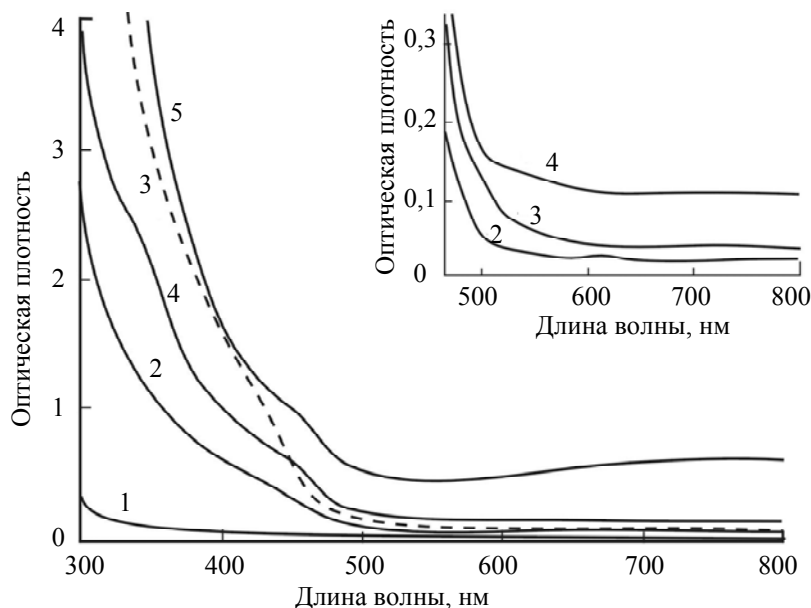


Рис. 1. Спектры оптической плотности образцов до ИО (1) и после ИО (2–5): 2 – $t = 550^\circ\text{C}$ в течение 1 ч; 3 – 585°C , 1 ч; 4 – 600°C , 1 ч; 5 – 600°C , 18,5 ч. На вставке – спектры оптической плотности для кривых 2, 3 и 4 в увеличенном масштабе

Поглощение в области 800 нм указывает на присутствие в стекле ионов двухвалентной меди Cu^{2+} [18]. Из рис. 1 видно, что полоса поглощения Cu^{2+} структурирована. Максимум может иметь сдвиг более чем на 80 нм, крайние полосы обнаружены на длинах волн 635 и 840 нм. При ИО длительностью 18 ч при $t = 600^\circ\text{C}$ наблюдается значительный рост содержания двухвалентной меди в образце. Это связано с термической диффузией ионов кислорода и серы в приповерхностные слои стекла, что сопровождается окислением ионов одновалентной меди. Образец при этом приобретает зеленую окраску, а прирост интенсивности полосы поглощения Cu^{2+} в таком образце по сравнению с ИО длительностью 5–60 мин достигает двух порядков. ИО при температуре 600°C в течение 1 ч приводит к уменьшению поглощения в спектральном интервале 300–450 нм (кривая 4 на рис. 1) по сравнению с ИО при температуре 585°C (кривая 3 на рис. 1). Причиной этого может быть термическое разрушение МК меди. В то же время ИО при температуре 600°C в течение 18,5 ч сопровождается ростом поглощения в указанном спектральном интервале (кривая 5 на рис. 1). Данный эффект может быть связан с тем, что увеличение продолжительности ИО приводит к увеличению концентрации меди в приповерхностном слое стекла. Однако соотношение концентраций $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ значительно падает. Происходит смещение равновесия в сторону образования ионов Cu^{2+} .

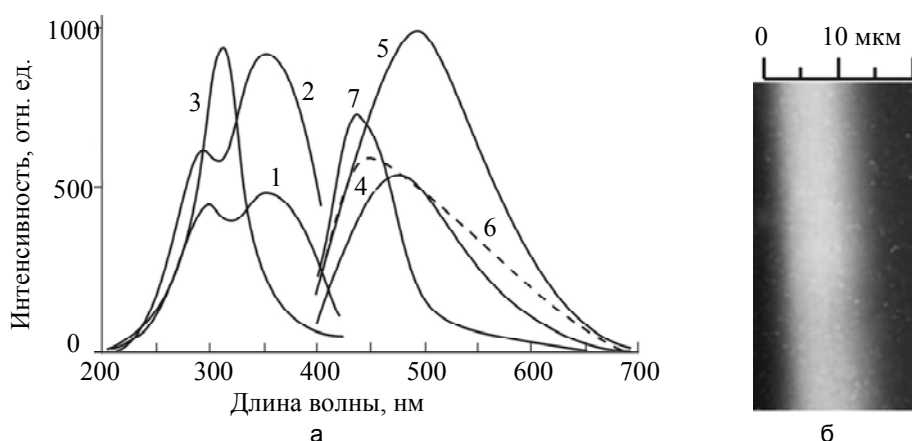


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (1–3) и люминесценции (4–7) образца после ИО при температуре 550°C в течение 1 ч. Длина волны люминесценции: 1 – 450 нм; 2 – 500 нм; 3 – 540 нм. Длина волны возбуждения: 4 – 280 нм; 5 – 300 нм; 6 – 330 нм; 7 – 370 нм (а). Фотография торца люминесцентного волновода, образовавшегося после ИО при $t = 585^\circ\text{C}$ длительностью 1 ч. Возбуждение производится ртутной лампой в диапазоне 300–400 нм. Снимок сделан на оптическом микроскопе (б)

В случае добавления меди в шихту стекла формирование окружения ионов меди начинается еще в расплаве стекла при его синтезе [19]. В случае ИО, несмотря на то, что расплав солей содержит ионы Cu^{2+} , ИО происходит преимущественно между одновалентными ионами $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$, так как подвижность ионов Cu^{2+} в стекле существенно меньше, чем подвижность ионов Cu^+ [20]. Профили концентрации ионов меди, введенной методом ИО, описанные в [21, 22], подтверждают увеличение концентрации одновалентных катионов меди и уменьшение концентрации натрия в поверхностных слоях образцов. Ионы двухвалентной меди образуют тонкий слой на поверхности стекла в результате ИО $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Na}^+$. Толщина такого слоя по данным измеренных нами послонных спектров поглощения не превышает 2 мкм. Появление одновалентных ионов меди в стекле связано с процессом восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ в приповерхностном слое стекла. Известно [23], что в приповерхностном трещиноватом слое стекла, возникающем при его механической полировке, может содержаться до 50 монослоев связанных молекул воды, которые могут быть удалены только при длительном прогреве стекла в вакууме при температуре выше 500 °С. Известно также [24–26], что молекулы воды и радикалы ОН могут приводить в стекле к восстановлению ионов металлов, например, ионов серебра. Аналогичные процессы могут приводить и к появлению в стекле нейтральных атомов меди. Указанные выше процессы способствуют образованию в приповерхностном слое стекла ионов одновалентной меди Cu^+ , способной диффундировать в стекле и замещать ионы натрия Na^+ . Однако ограничивающим фактором для ИО $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ является слой невосстановленной двухвалентной меди вблизи поверхности с положительным зарядом. Методом послонных спектров поглощения обнаружено, что слой образца после ИО, содержащий одновалентную медь, погружен в стекло на глубину 2–5 мкм и может достигать толщины 50–70 мкм. Образующийся в результате такого распределения планарный люминесцентный волновод градиентного типа показан на рис. 2, б. Стекло К8 содержит также ионы калия, однако эти ионы имеют значительно меньшую подвижность, чем ионы натрия, поэтому ИО $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ в нашем случае можно пренебречь [6, 27].

Эксперименты показали, что после ИО в приповерхностном слое стекла возникает люминесценция в видимой области спектра при возбуждении УФ излучением спектрального интервала 250–400 нм (рис. 2, а). Спектры возбуждения люминесценции структурированы и могут содержать, по крайней мере, три спектральные полосы с максимумами на длинах волн 250, 300 и 360 нм. Спектры люминесценции также структурированы и содержат две полосы – одну с максимумом вблизи 430 нм и вторую, более широкую, с максимумом вблизи 510 нм. В люминесценцию в спектральном интервале 460–550 нм вносят вклад, в основном, ионы Cu^+ [28, 29]. Данным люминесцентным центрам соответствует полоса возбуждения с максимумом на длине волны 300 нм. Коротковолновая полоса люминесценции связана с присутствием в стекле МК меди [14, 30, 31]. Этой полосе люминесценции также соответствует полоса возбуждения с максимумом на длине волны 300 нм. Люминесценция в спектральном интервале 550–600 нм вызвана димерами Cu^+-Cu^+ с соответствующей полосой возбуждения, имеющей максимум на длине волны 360 нм [17]. В образцах после ИО при температурах 585 и 600 °С при возбуждении в области спектра вблизи 250 нм образуется также полоса люминесценции на длине волны 350 нм. Ионы двухвалентной меди Cu^{2+} не имеют полос люминесценции в видимой области спектра. Увеличение продолжительности и температуры ИО приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Это вызвано в первую очередь ростом поглощения, который приводит к потерям как возбуждающего излучения, так и излучения люминесценции. Кроме того, в этом случае увеличивается концентрация в стекле ионов двухвалентной меди и, соответственно, уменьшается концентрация ионов одновалентной меди, которая является основным люминесцентным центром.

Заключение

Представленные результаты показывают, что при вводе в щелочно-силикатное стекло ионов меди из расплава соли двухвалентной меди, восстановительные процессы в приповерхностном слое стекла приводят к переходу части двухвалентной меди в одновалентное и нейтральное состояние. В результате этого непосредственно в ионообменном процессе участвуют ионы Cu^+ и Na^+ . Появление в приповерхностном слое стекла нейтральных атомов меди способствует формированию молекулярных кластеров меди Cu_n . Волноводный слой, возникший в приповерхностном слое стекла в результате ионного обмена, обладает люминесценцией в видимой области спектра, причем вклад в люминесценцию вносят ионы Cu^+ , молекулярные кластеры Cu_n и димеры Cu^+-Cu^+ .

Литература

1. Demichev I.A., Ignat'ev A.I., Nikonorov N.V., Sgibnev E.M., Sidorov A.I., Khrushcheva T.A., Shakhverdov T.A. Specific features of the luminescence of silicate glasses with silver introduced by ion exchange. *Optics and Spectroscopy*, 2014, vol. 116, no. 4, pp. 587–592. doi: 10.1134/S0030400X14040080
2. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses. *Optical Materials*, 2014, vol. 36, no. 4, pp. 753–759. doi: 10.1016/j.optmat.2013.11.018

3. Agafonova D.S., Sidorov A.I., Kolobkova E.V., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Luminescent optical fibers with silver molecular clusters and semiconductor quantum dots for detection of ultraviolet and visible radiation. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2014, vol. 9141, art. 91411T. doi: 10.1117/12.2052259
4. Rowan B.C., Wilson L.R., Richards B.S. Advanced material concepts for luminescent solar concentrators. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2008, vol. 14, no. 5, pp. 1312–1322. doi: 10.1109/JSTQE.2008.920282
5. Kolobkova E.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A. Luminescence of molecular silver clusters in oxyfluoride glasses. *Optics and Spectroscopy*, 2013, vol. 114, no. 2, pp. 236–239. doi: 10.1134/S0030400X13020124
6. 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
7. Agafonova D.S., Sidorov A.I., Kolobkova E.V., Nikonorov N.V. The effect of ions of rare-earth metals on the temperature dependence of the luminescence of molecular clusters of silver in oxyfluoride glasses. *Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal)*, 2014, vol. 81, no. 7, pp. 408–413. doi: 10.1364/JOT.81.000408
8. Agafonova D.S., Kolobkova E.V., Sidorov A.I. Temperature dependence of the luminescence intensity in optical fibers of oxyfluoride glass with CDS and $\text{CDS}_x\text{SE}_{1-x}$ quantum dots. *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, no. 7, pp. 629–631. doi: 10.1134/S1063785013070158
9. Agafonova D.S., Sidorov A.I. Fiber-optic indicator of the appearance of a spark and an arc with spectral conversion of the radiation to be detected. *Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal)*, 2011, vol. 78, no. 11, pp. 735–738. doi: 10.1364/JOT.78.000735
10. Afanas'ev V.P., Vasil'ev V.N., Ignat'ev A.I., Kolobkova E.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A. New luminescent glasses and prospects of using them in solar energy. *Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal)*, 2013, vol. 80, no. 10, pp. 635–641. doi: 10.1364/JOT.80.000635
11. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Spectroscopic properties and quantum yield of Cu-doped SiO_2 glass. *Journal of Luminescence*, 1997, vol. 75, no. 3, pp. 213–219.
12. Guo H., Wei R.F., Liu X.Y. Tunable white luminescence and energy transfer in $(\text{Cu}^+)_2$, Eu^{3+} codoped sodium silicate glasses. *Optics Letters*, 2012, vol. 37, no. 10, pp. 1670–1672. doi: 10.1364/OL.37.001670
13. Wei W., Lu Y., Chen W., Chen S. One-pot synthesis, photoluminescence, and electrocatalytic properties of subnanometer-sized copper clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, no. 7, pp. 2060–2063. doi: 10.1021/ja109303z
14. Vilar-Vidal N., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A., Rivas J., Serra C. Electrochemical synthesis of very stable photoluminescent copper clusters. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no. 38, pp. 15924–15930. doi: 10.1021/jp911380s
15. Vazquez-Vazquez C., Banobre-Lopez M., Mitra A., Lopez-Quintela M.A., Rivas, J. Synthesis of small atomic copper clusters in microemulsions. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 14, pp. 8208–8216. doi: 10.1021/la900100w
16. Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A., Shakhverdov T.A. Broadband copper luminescence in potassium-aluminum borate glasses. *Optics and Spectroscopy*, 2013, vol. 114, no. 3, pp. 379–383. doi: 10.1134/S0030400X13030211
17. Srikumar T., Kityk I.V., Srinivasa Rao C., Gandhi Y., Piasecki M., Bragiel P., Ravi Kumar V., Veeraia N. Photostimulated optical effects and some related features of CuO mixed $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass ceramics. *Ceramics International*, 2011, vol. 37, no. 7, pp. 2763–2779. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.04.031
18. Gonella F. Characterization of Cu–Na ion-exchanged glass waveguides. *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 69, no. 3, pp. 314–315.
19. Bogomolova L.D., Gan'shin V.A., Jachkin V.A., Kubrinskaya M.E., Petrova V.Z. EPR and optical study of copper diffusion layers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1981, vol. 45, no. 2, pp. 249–255. doi: 10.1016/0022-3093(81)90191-5
20. Karlsson S., Jonson B., Reibstein S., Wondraczek L. Surface ruby colouring of float glass by sodium-copper ion exchange. *Glass Technology European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 2013, vol. 54, no. 3, pp. 100–107.
21. Gonella F., Quaranta A., Padovani S., Sada C., D'Acapito F., Mauricio C., Battaglin G., Cattaruzza E. Copper diffusion in ion-exchanged soda-lime glass. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2005, vol. 81, no. 5, pp. 1065–1071. doi: 10.1007/s00339-004-2949-7
22. Yoko T., Nishiwaki T., Kamiya K., Sakka S. Copper-alkali ion exchange of alkali aluminosilicate glasses in copper-containing molten salt: II, divalent copper salts, CuCl_2 and CuSO_4 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, no. 5, pp. 1112–1116. doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04350.x
23. Frolova E.S., Minaicheva V.E. *Vakuumnaya Tekhnika. Spravochnik* [Vacuum Equipment. Handbook]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985, 360 p.

24. Kaganovskii Yu., Mogilko E., Lipovskii A.A., Rosenbluh M. Formation of nanoclusters in silver-doped glasses in wet atmosphere. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, vol. 61, no. 1, pp. 508–512. doi: 10.1088/1742-6596/61/1/103
25. Egorov V.I., Sidorov A.I., Nashchekin A.V., Obraztsov P.A., Brunkov P.N. Investigation of the morphological features of silver nanoparticles in the near-surface layers of glass when they are synthesized by heat treatment in water vapor. *Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal)*, 2013, vol. 80, no. 3, pp. 174–178. doi: 10.1364/JOT.80.000174
26. Obraztsov P.A., Nashchekin A.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Panfilova A.V., Brunkov P.N. Formation of silver nanoparticles on the silicate glass surface after ion exchange. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 6, pp. 1272–1278.
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. Feng Q., Yunqiang T., Jian Z., Yinghui C., Jie Z., Pengfei W., Farrell G. Photoluminescence of copper ion-exchanged planar waveguides in commercial soda-lime glass. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2008, vol. 7134, art. 71343J.
29. Nebolova P., Spirkova J., Perina V., Jirka I., Mach K., Kuncova G. A study of the preparation and properties of copper-containing optical planar glass waveguides. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 141–142, pp. 609–615. doi: 10.1016/S0167-2738(01)00776-7
30. Kawasaki H., Kosaka Y., Myoujin Y., Narushima T., Yonezawa T., Arakawaa R. Microwave-assisted polyol synthesis of copper nanocrystals without using additional protective agents. *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no. 27, pp. 7740–7742. doi: 10.1039/c1cc12346g
31. Lu Y.Z., Wei W.T., Chen W. Copper nanoclusters: synthesis, characterization and properties. *Chinese Science Bull*, 2012, vol. 57, no. 1, pp. 41–47. doi: 10.1007/s11434-011-4896-y

Дёмичев Иван Алексеевич	– аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, demichevia@yandex.ru
Сидоров Александр Иванович	– доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, aisidorov@qip.ru
Никоноров Николай Валентинович	– доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, nikonorov@oi.ifmo.ru
Шахвердов Теймур Азимович	– кандидат физико-математических наук, ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, teimur@list.ru
Ivan A. Demichev	– postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, demichevia@yandex.ru
Alexander I. Sidorov	– D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, aisidorov@qip.ru
Nicolai V. Nikonorov	– D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, nikonorov@oi.ifmo.ru
Teimur A. Shakhverdov	– PhD, leading engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, teimur@list.ru