

На правах рукописи

СКИДАНЕНКО Анна Валентиновна

**СТРУКТУРА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ
Au И AuAg СФОРМИРОВАННЫХ В СТЕКЛЕ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону – **2019**

Работа выполнена на физическом факультете Южного федерального университета, Ростов-на-Дону.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Бугаев Лусеген Арменакович
(Южный федеральный университет, зав. кафедрой теоретической и вычислительной физики)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Лагутин Борис Михайлович
(Ростовский государственный университет путей сообщения, профессор кафедры «Физика»)
доктор физико-математических наук, доцент
Сухоруков Борис Львович
(Гидрохимический институт, зав. лабораторией)

Ведущая организация: **Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН**

Защита состоится **20 марта 2019** года в **14.30** часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.05 (*физико-математические науки*) по специальности 01.04.07 - *Физика конденсированного состояния*, при Южном федеральном университете по адресу: Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова Южного федерального университета по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж, и на сайте ЮФУ <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/df5de683-d4b6-400f-9999-3481ffc0b86f/>.

Автореферат разослан

« ____ » января 2019 года

Отзыв на автореферат (*укажите дату отзыва, полностью свои ФИО, степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail*) с заверенной Вашей подписью и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. ученому секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf – на e-mail geguzina@sfedu.ru.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.208.05 при ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Золотые и серебряные наночастицы обладают многообещающими оптическими свойствами, которые обусловлены наличием поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Явление ППР позволяет локализовать электромагнитную волну на наномасштабах, что открывает широкие возможности для создания устройств фотоники, наноплазмоники и оптоэлектроники. Так, с помощью ППР осуществляется эффективный перевод световой энергии в тепловую энергию электронов, что используется для создания элементов преобразования солнечной энергии. С другой стороны, настройка параметров плазмонного резонанса позволяет добиться селективного поглощения электромагнитных волн, на основе чего разрабатываются наноантенны, наносенсоры, волноводы и элементы квантовых компьютеров. Характеристики плазмонного резонанса: его интенсивность и энергетическое положение, зависят, в первую очередь, от атомного строения, геометрических параметров наночастиц и их массивов, то есть размеров частиц и межчастичных расстояний.

Воздействие лазерного ультрафиолетового (УФ) облучения с энергией ниже порога абляции, не приводящего к разрушению поверхности стекла, на золотую пленку на этой поверхности позволяет получать массивы наночастиц с настраиваемыми в широких диапазонах характеристиками поверхностного плазмонного резонанса. Сформированные таким образом массивы наночастиц пространственно локализованы в области, задаваемой не сравнительно большим размером пятна нагревательного элемента, а высокоточными лазерными шаблонами или решетками, что особенно важно для разработки перечисленных выше практических приложений. Для получения массивов плазмонных наночастиц с характеристиками, соответствующими конкретному применению, важно установить зависимость параметров ППР от атомной структуры наночастиц и строения их массивов, которые могут управляться выбором параметров лазерного излучения. Определение атомной структуры монометаллических наночастиц Au, биметаллических наночастиц AuAg, а также строения их массивов, сформированных в силикатных стеклах с помощью ультрафиолетового (УФ) лазерного излучения, исследование влияния параметров излучения на оптические свойства получаемых нанокompозитных плазмонных материалов, является важной и актуальной задачей физики конденсированного состояния. Таким образом, тема диссертации, посвященной установлению зависимости структуры и оптических свойств наночастиц Au и

AuAg, сформированных в стекле УФ лазерным облучением, от режимов их синтеза, является **актуальной**.

Цель работы: установить зависимость «Характеристики ППР – Атомная структура монометаллических Au, биметаллических AuAg наночастиц и строение их массивов, сформированных в силикатных стеклах с помощью УФ лазерного излучения – параметры используемого лазерного излучения».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Определить области локализации и средний размер наночастиц, распределение частиц по размерам, а также наличие агломератов монометаллических наночастиц Au в образцах Au/стекло и биметаллических наночастиц AuAg в образцах AuAg/стекло, сформированных с помощью используемого экспериментального метода.

2. Установить степень изменения характеристик плазмонного резонанса в спектрах оптической экстинкции образцов Au/стекло, AuAg/стекло от числа и интенсивности УФ лазерных импульсов, используемых при приготовлении плазмонных частиц.

3. Разработать подход, основанный на методике фитинга экспериментальных оптических спектров экстинкции монометаллических частиц Au и Ag, позволяющий из экспериментального спектра экстинкции получать статистические характеристики среднего агрегата частиц: размер агрегата – минимальное число частиц, достаточное для описания экспериментального ППР спектра, среднее расстояние между частицами в агрегате, их средний размер, распределение частиц по размерам и межчастичным расстояниям.

4. Установить на основе прямых расчетов спектров оптической экстинкции для моделей атомного строения биметаллических наночастиц AuAg (ядро (Au)-оболочка (Ag), ядро(Ag)-оболочка(Au), сплав AuAg), связь характеристик поверхностного плазмонного резонанса с особенностями архитектуры внутреннего строения наночастиц.

5. Определить тип архитектуры (ядро-оболочка или сплав) биметаллических наночастиц AuAg в образцах AuAg/стекло, полученных с использованием различного числа УФ лазерных импульсов.

Объекты и методы исследования

Объекты: монометаллические плазмонные наночастицы Au в приповерхностном слое силикатного стекла, приготовленные с помощью облучения УФ лазером золотой пленки, нанесенной на поверхность стекла и биметаллические плазмонные наночастицы AuAg в приповерхностном слое силикатного стекла, приготовленные с помощью облучения УФ лазером золотой пленки на поверхности стекла, предварительно допированного ионами серебра.

Использовались **методы** оптической спектроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения (XAFS) в протяженной (EXAFS) энергетической области, рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей (TEM) и сканирующей (SEM) электронной микроскопии.

Научная новизна: впервые:

– экспериментально и теоретически определена атомная структура и оптические свойства наночастиц Au в образцах Au/стекло и биметаллических наночастиц AuAg в образцах AuAg/стекло, сформированных с помощью УФ лазерного излучения с энергией ниже порога абляции стекла;

– предложен и реализован подход к решению обратной задачи – определению характеристик пространственного распределения однокомпонентных наночастиц в их массивах из экспериментального оптического спектра экстинкции путем фитинга, выполняемого на основе метода многосферных Т-матриц рассеяния;

– с помощью предложенного подхода получены статистические структурные характеристики «среднего» агрегата наночастиц золота в приповерхностном слое стекла: минимальное число наночастиц в агрегате, достаточное для описания экспериментального ППР спектра, среднее расстояние между наночастицами, их средний размер, распределение наночастиц по размерам и межчастичным расстояниям;

– предложен комплексный подход для определения атомного строения (архитектуры) биметаллических наночастиц AuAg в образцах AuAg/стекло, основанный на согласованном анализе информации, полученной методами TEM, SEM, результатов обработки XRD и XAFS спектров, информации о составе наночастиц, а также использовании оригинальной программы визуализации распределения компонентов по объему биметаллической наночастицы;

– установлена взаимосвязь между числом УФ лазерных импульсов, используемых для облучения образцов AuAg/стекло, и получаемой структурой биметаллических наночастиц AuAg.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные зависимости атомного строения наночастиц Au и AuAg от условий синтеза, как и установленное влияние строения наночастиц на демонстрируемые ими оптические свойства, являются полезными при разработке устройств фотоники и наноэлектроники, таких как nanoантенны, наносенсоры, элементы преобразования солнечной энергии и волноводы. Выявленное прямыми расчетами различие в положениях пика ППР у биметаллических наночастиц со структурой типа сплава и «ядро-оболочка», имеющее место при одинаковой концентрации одного из компонентов, может быть использовано для определения архитектуры биметаллических наночастиц при синтезе их различными альтернативными методами.

Развитый на основе метода многосферных Т-матриц рассеяния подход к количественному анализу экспериментальных оптических спектров наночастиц Au в стеклах, позволяющий определять статистические характеристики массивов наночастиц - минимальное число частиц, достаточное для описания экспериментального ППР спектра, средней размер частиц, среднее межчастичное расстояние, распределение по размерам и расстояниям - может быть использован для определения строения массивов других плазмонных наночастиц по их оптическим спектрам экстинкции.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. При облучении УФ наносекундным лазером с длиной волны 193 нм поверхности стекла, покрытой золотой плёнкой толщиной 70 нм, в приповерхностном слое стекла формируются плазмонные наночастицы Au со средним размером 15 нм. Локальное окружение атомов в них соответствует ГЦК структуре массивного образца золота.

2. Для теоретического описания оптических спектров экстинкции наночастиц золота в матрице силикатного стекла достаточно учесть их плазмонное взаимодействие в рамках агрегатов, состоящих из небольшого (~ 10) числа частиц. Фитинг экспериментальных оптических спектров, выполняемый с учетом такого взаимодействия, на основе метода многосферных Т-матриц, позволяет определить статистические характеристики среднего агрегата: среднее расстояние между частицами, распределение частиц по размеру.

3. Зависимости длин волн плазмонного резонанса биметаллических наночастиц AuAg от концентрации серебра в них, существенно отличаются для структур типа сплава и ядро-оболочка: для структур типа сплава они занижены по сравнению с правилом Вегарда, а в случае структур ядро (Au)-оболочка (Ag) и ядро (Ag)-оболочка (Au) с концентрациями серебра менее 75 % – завышены.

4. Облучение УФ наносекундным лазером с длиной волны 193 нм поверхности стекла, предварительно подготовленной путем ионного обмена $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ и затем покрытой слоем золота толщины 70 нм, приводит к образованию монометаллических частиц серебра и биметаллических частиц AuAg с типом архитектуры, зависящим от числа лазерных импульсов при малом числе импульсов (~ 10) формируются частицы со структурой типа ядро(Au)-оболочка(Ag), а при числе импульсов более 50 – со структурой типа сплава.

Степень достоверности основных результатов

Надежность и достоверность полученных результатов обеспечивается тем, что экспериментальные спектры измерены на современном высокоточном оборудовании, установках мега-класса: синхротронных центрах BESSY II (Берлин, Германия), ESRF (Гренобль, Франция), а также на оборудовании Галле-Виттенбергского университета имени Мартина Лютера (Галле, Германия). Все полученные экспериментальные данные имеют хорошую воспроизводимость. Анализ экспериментальных данных и теоретическое моделирование проводилось с использованием подходов, находящихся в согласии с существующими физическими представлениями и теориями. Результаты анализа спектров EXAFS, выполненного с помощью собственного программного обеспечения, проверялись путем применения (где это возможно) и других хорошо апробированных программ Athena и Artemis. Предложенные теоретические подходы и их компьютерные реализации были протестированы на имеющихся в литературе экспериментальных и расчётных данных по исследованию родственных объектов.

Апробация основных результатов диссертации проходила на 51-й школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2017), на шестом международном молодежном междисциплинарном симпозиуме «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (Ростов-на-Дону, 2017), на Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школе (Москва, 2017), на 18-й Международной конференции «Лазерная оптика» (Санкт-Петербург, 2018), 7-й Международной школе для молодых ученых «Интеллектуальные наноматериалы» (Ростов-на-Дону, 2018).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в рецензируемых российских и зарубежных международных научных журналах, а также в статье и шести тезисах в сборниках трудов всероссийских и международных конференций. Список публикаций, снабженных литерой А, приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Автором совместно с научным руководителем, проф. Бугаевым Л.А., и соавтором, доц. Авакяном Л.А. выбрано направление исследований, сформулированы цель и задачи работы, научные положения, выносимые на защиту, основные результаты и выводы, проведено обсуждение и обобщение полученных данных. Автор лично провела анализ экспериментальных данных, моделирование экспериментальных спектров и теоретические расчеты спектров экстинкции монометаллических наночастиц Au и биметаллических наночастиц AuAg в силикатных стеклах. При непосредственном участии автора были проведены эксперименты на источниках синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия), ESRF (Гренобль, Франция), а также анализ AuL₃-EXAFS спектров монометаллических, Au, и биметаллических, AuAg, наночастиц. Автор участвовала в разработке и тестировании компьютерной программы на языке Python для анализа оптических спектров поглощения.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 101 наименования и списка основных публикаций автора по теме диссертации изложенных на 101 странице, включая 30 рисунков и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность и значимость темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены объекты и использованные в работе методы исследования. Отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приводятся основные научные положения, выносимые на защиту, степень достоверности полученных результатов, апробация результатов работы. Отмечен личный вклад автора в разработку исследуемой проблемы.

В **первом** разделе описана методика получения нанокompозитных материалов Au/стекло и AuAg/стекло. Проведен анализ современных литературных данных по использованным в работе и альтернативным методам исследования структуры объектов. Представлены методы исследования оптических свойств объектов. Приведены основные соотношения для определения коэффициента экстинкции наночастиц благородных металлов по методу T-матриц и теории Ми. Рассмотрена проблема учета диэлектрических характеристик (диэлектрической функции) материалов для исследования оптических свойств объектов AuAg/стекло. Кратко описаны методы исследования атомной структуры объектов, в частности метод спектроскопии рентгеновского поглощения (XAFS), дифракции (XRD).

Второй раздел посвящен исследованию структуры монометаллических наночастиц Au в объектах Au/стекло. На основании рассмотрения экспериментальных спектров оптической экстинкции установлено, что интенсивность первого лазерного импульса влияет на размер формируемых наночастиц Au. Данные результаты подтверждаются результатами просвечивающей электронной микроскопии ТЕМ. Микроскопические данные указывают, что второй лазерный импульс разрушает поверхность пленки и способствует образованию наночастиц, дальнейшие лазерные импульсы внедряют наночастицы Au под поверхность стекла.

С помощью методов спектроскопии рентгеновского поглощения и рентгеновской дифракции установлена структура внутренней упорядоченной области наночастиц, определен их размер. Полученные результаты находятся в согласии с данными просвечивающей электронной микроскопии, которая позволила определить размер и глубину расположения имплантированных наночастиц Au.

Изучение атомной структуры наночастиц Au, сформированных в стекле, выполнено с помощью анализа спектров AuL₃-EXAFS. В образцах экспериментальный сигнал EXAFS усредняется по различным структурным состояниям атомов золота, имеющих разные типы локальной структуры, в образце. Простейшая структурная модель наночастицы, которая может быть использована для учета различий состояния атомов золота внутри и на поверхности наночастицы, должна содержать два структурных состояния поглощающего атома металла [1, 2]: Au(1) – атомов во внутренней или центральной области наночастицы и Au(2) – атомов приповерхностной или оболочечной области, которая обычно менее упорядочена. Применимость этой модели показана (рис. 1, а) на примере образца Au/стекло после воздействия 50 лазерными импульсами, для которого сравниваются величины преобразований Фурье |F(R)| спектров AuL₃-EXAFS золотой фольги и наночастиц в исследуемом образце. Сравнение показывает, что в расширенном R-диапазоне (до ~ 5 Å) все пики в преобразованиях Фурье |F(R)| золотой фольги присутствуют в Фурье образах |F(R)| исследуемого образца, но с уменьшенными амплитудами. Это указывает на сохранении ГЦК- структуры, по меньшей мере, у части атомов золота, которые расположены в упорядоченной области ядра наночастиц золота.

Анализ EXAFS спектров позволил оценить [A2] средний размер наночастиц Au, имплантированных в стекло в образцах Au/стекло, как $D = (14 \pm 5)$ нм. На рентгенограмме образца (рис. 2), облученного 50 лазерными импульсами наблюдается особенность при угле , что соответствует наличию имплантированных частиц Au с ГЦК-структурой в их внутренней

области, что находится в согласии с результатами EXAFS данных. Анализ рентгенограмм позволил оценить средний размер частиц Au как $D = (20 \pm 5)$ нм.

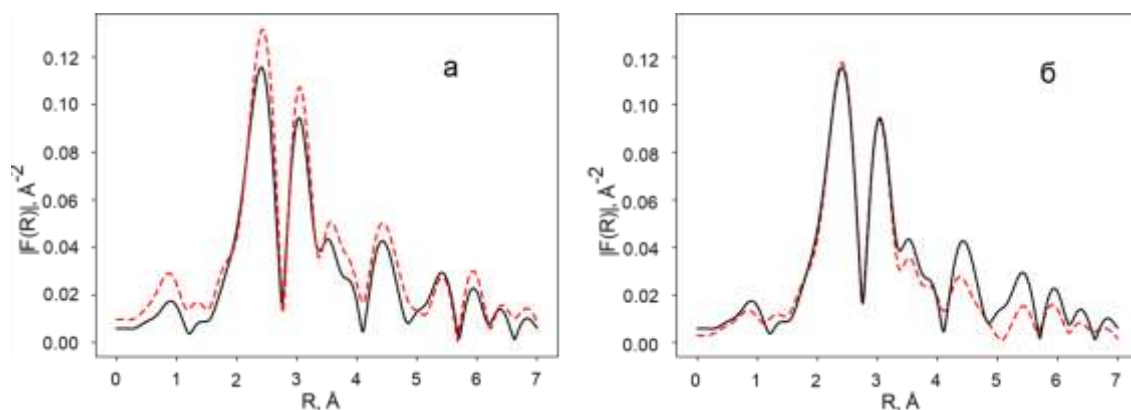


Рисунок 1 – Фурье-образы, полученные при $k_{\min} = 2,15 \text{ \AA}^{-1}$ и $k_{\max} = 10,1 \text{ \AA}^{-1}$:

- (а) для экспериментального спектра AuL₃-EXAFS золотой фольги (пунктирная кривая) и в образце, облученном 50 лазерными импульсами (сплошная кривая);
 (б) для экспериментального спектра AuL₃-EXAFS в том же образце (сплошная кривая) и подогнанной модели (пунктирная кривая)

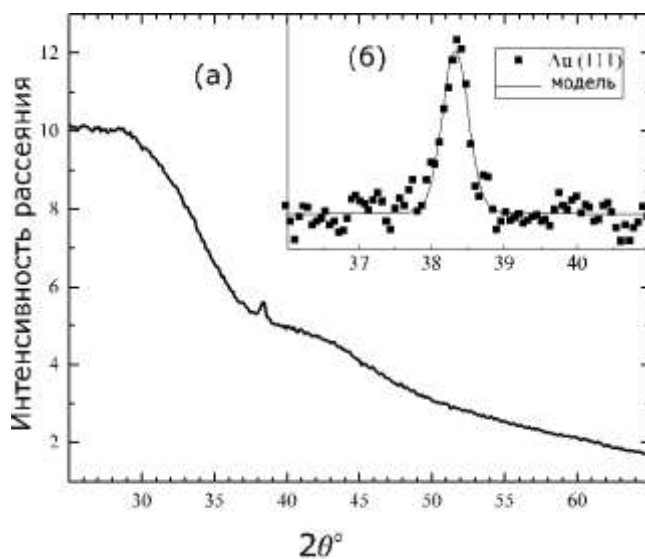


Рисунок 2 – Рентгенограмма образца после воздействия пятьюдесятью лазерными импульсами с интенсивностью первого лазерного импульса 140 мДж/см^2 и последующей очистки поверхности ацетоном: без вычитания фона и вертикального сдвига (а); рефлекс Au (111) после вычитания фона и соответствующая модель, построенная с помощью функции псевдо-Войта (вставка б)

Далее для получения информации о структурных параметрах наночастиц Au в образцах Au/стекло: размере и межчастичных расстояниях, мы исследовали в работе [A1] экспериментальные спектры оптической экстинкции образцов Au/стекло. Для этого была разработана методика исследования структуры агломератов наночастиц Au в стекле, основанная на анализе экспериментальных оптических спектров методом многосферных T-матриц (*multiple sphere T-matrix*

– *MSTM*), позволяющая определять статистические характеристики среднего агрегата: среднее расстояние между частицами, средний размер и распределение частиц по размерам. Здесь представлены тестовые расчеты характеристик оптических спектров экстинкции методом многосферных Т-матриц объектов, для которых доступны либо экспериментальные данные, либо результаты моделирования другими методами.

Эффект «насыщения» ППР по отношению к числу наночастиц в агрегате, полученный в теоретических [3, 4] и экспериментальных работах [5, 6] приводит к ожиданию того, что теоретическое описание спектра ППР всего материала может быть выполнено с использованием лишь группы, состоящей из конечного числа наночастиц, которую мы будем называть в дальнейшем как «агрегат». Другими словами, этот «агрегат» можно рассматривать как минимальную характерную группу частиц, достаточную для теоретического описания спектра оптической экстинкции. Более того, структурные характеристики этой группы могут быть установлены путем фитинга позиций частиц и диаметров (размеров) в повторяющихся расчетах *MSTM* спектров, выполненных для сведения к минимуму разницы между теоретическим и экспериментальным спектром. Такая процедура подгонки была применена для экспериментальных спектров экстинкции образцов Au/стекло с использованием метода наискорейшего спуска, реализованного в научной библиотеке Python (SciPy0.13).

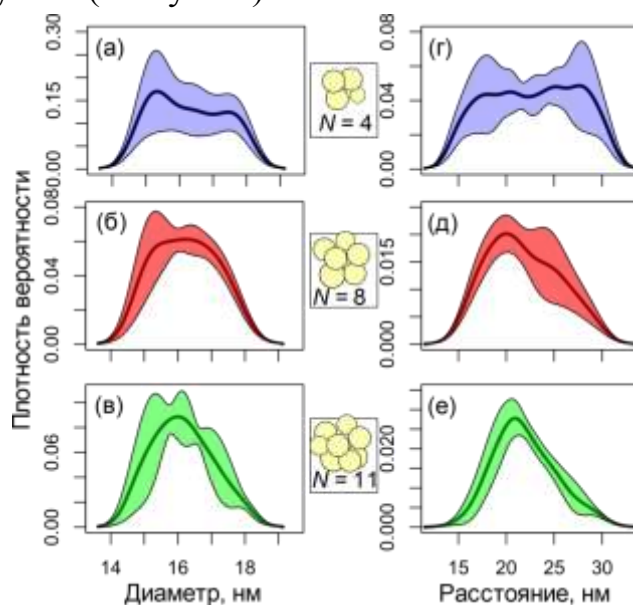


Рисунок 3 – Распределение по размерам частиц (а) - (в) и расстояниям между частицами (г) - (е) для разных агрегатов, описывающих экспериментальный спектр ППР, четырех частиц (а) и (г), восьми частиц ((б) и (д)) и 11 частиц (в) и (е).

Заполненные области плотности вероятности соответствуют дисперсии структурных характеристик различных агрегатов, полученных путем подгонки спектра ППР наночастиц Au с использованием метода *MSTM*

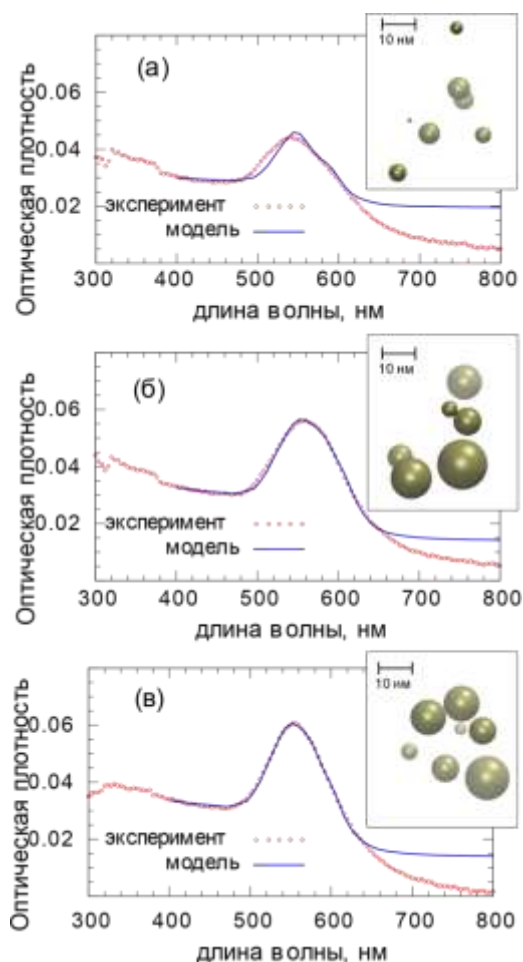


Рисунок 4 – Качество фитинга спектров ППР образцов Au/стекло после воздействия на золотую пленку 5 (а), 10 (б) и 50 (в) лазерными импульсами

Чтобы найти стабильные характеристики агрегата частиц, для каждого из агрегатов, содержащих четыре, восемь и одиннадцать частиц, нами была выполнена [A1] серия из десяти фитингов с альтернативными начальными конфигурациями. Каждый полученный агрегат характеризовался следующими средними параметрами: диаметром частицы и расстоянием между частицами. Статистические распределения этих параметров для различных фитингов были оценены (рис. 3) с использованием системы статистики R. Для ясности представления кривые, соответствующие фитингам с одинаковым количеством частиц в агрегате, были сгруппированы и усреднены внутри группы. так что показаны только усредненные кривые (толстые центральные линии) и области, иллюстрирующие отклонение от средней кривой, соответствующие половине дисперсии. Как и ожидалось, функции распределения становятся более плавными с ростом числа частиц в агрегате, в то время как резкие флуктуации сглаживаются. Различия между распределениями, соответствующими 8 и 11 частицам, меньше различий в распределениях агрегатов из 4 и 8 частиц, что указывает на то, что совокупность из 8 частиц уже достаточно близка к «насыщенному» агрегату.

Построенная методика исследований оптических спектров экстинкции была применена к объектам Au/стекло. В результате нами были получены в работе [A1] распределения частиц по размерам и межчастичным расстояниям. Представлено качество фитинга оптических спектров образцов Au/стекло, полученных после воздействия 5, 10, 50 лазерными импульсами (рис. 4), при которых средние размеры частиц (9 ± 2) , (15 ± 5) , (15 ± 3) нм соответственно.

В **третьем** разделе на основе прямых расчетов методом многосферных Т-матриц спектров оптической экстинкции для моделей атомного строения биметаллических наночастиц AuAg (ядро(Au)-оболочка(Ag), ядро(Ag)-оболочка(Au), сплав AuAg) нами в работе [A4] получена связь характеристик поверхностного плазмонного резонанса с особенностями архитектуры внутреннего строения наночастиц. Представлены результаты для трех типов размеров наночастиц: небольшие (16 нм), средние (30 нм) и крупные (60 нм), с варьируемым типом архитектуры: ядро-Au оболочка-Ag (Au@Ag), ядро-Ag оболочка-Au (Ag@Au) и структура однородного сплава (Au_{1-x}Ag_x) с концентрацией серебра, варьируемой в пределах от 0 до 100 % с шагом 5 %. Показано, что положение плазмонного резонанса можно настраивать в широких пределах варьируя состав металлов в наночастицах AuAg, имеющих архитектуру как ядро-оболочка так и типа сплава.

Мы исследовали [A4] влияние плазмонного взаимодействия между двумя частицами на спектр ППР. В случае биметаллических наночастиц длина плазмонного взаимодействия характеризуется значениями, промежуточными между соответствующими характеристиками монометаллических наночастиц.

Рассматривается возможность решения обратной задачи – восстановления структуры наночастицы по оптическому спектру. Применение методики подгонки оптического спектра к спектрам монодисперсных невзаимодействующих биметаллических наночастиц с заранее заданной архитектурой, оказалось достаточно эффективным для определения внутренней структуры наночастиц в широком диапазоне рассмотренных структур, за исключением случая крупных наночастиц с радиусом более ~60 нм, содержащих менее ~25 % атомов серебра. В большинстве случаев удается надежно определить структурные параметры, заложенные при построении модельных спектров оптической экстинкции невзаимодействующих монодисперсных наночастиц, используя оригинальный метод подгонки альтернативными структурными моделями в широком интервале длин волн (от 350 до 800 нм). Трудности и неоднозначности возникают при рассмотрении очень крупных частиц (радиусом более 60 нм) и малых (менее 25 %) концентраций серебра.

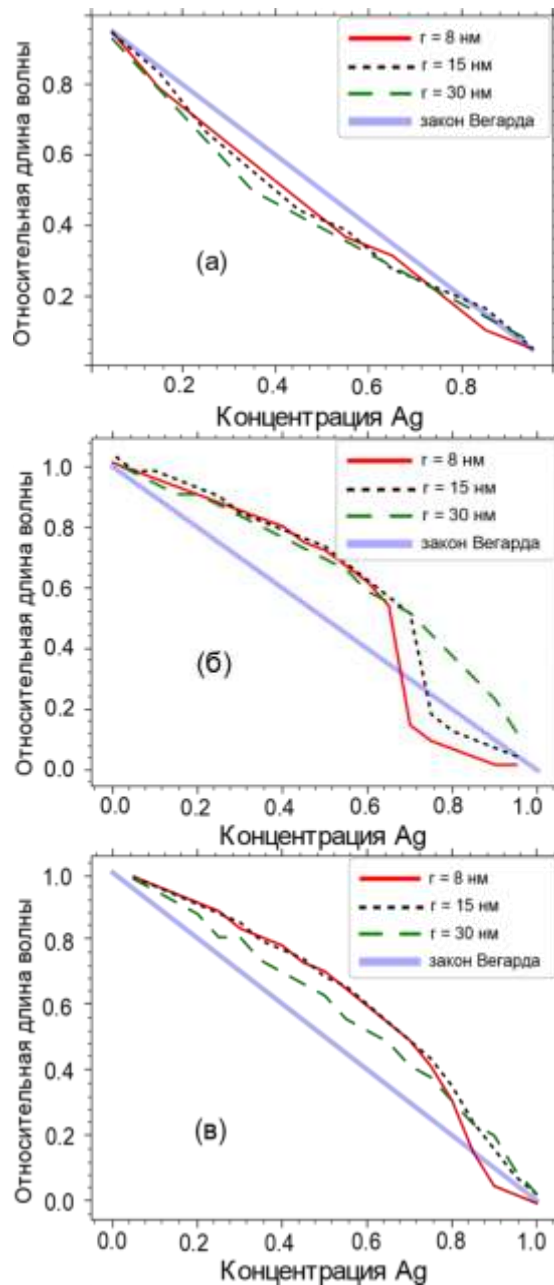


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости положения максимума ППР и линейный закон, подобный правилу Вегарда, для частиц со структурой сплав AuAg(a), для частиц со структурой ядро (Ag)-оболочка (Au) (б), ядро (Au)-оболочка (Ag) (в)

Для оценки свойств сплавов, таких как параметр решетки и ширина запрещенной щели, часто используется эмпирическое правило Вегарда, которое устанавливает линейную зависимость свойства от атомной концентрации. Применение этого правила для оценки длины волны плазмонного резонанса, при условии равенства размера наночастиц, дает:

$$\lambda_{\text{Vegard}}(x, R) = (1 - x) \cdot \lambda_{\text{Au}}(R) + x \cdot \lambda_{\text{Ag}}(R), \quad (1)$$

где x – концентрация атомов серебра, $\lambda_{\text{Au}}(R)$ и $\lambda_{\text{Ag}}(R)$ – длины волн плазмонного резонанса монометаллических наночастиц радиуса R . Точность выполнения правила Вегарда в этом случае легко проверить, рассмотрев положения

максимумов на рассчитанных с помощью MSTM кривых. Для сравнения результатов для частиц разного размера удобнее перейти к «относительным длинам волн (Λ), согласно:

$$\Lambda = \frac{\lambda - \lambda_{Au}(R)}{\lambda_{Ag}(R) - \lambda_{Au}(R)} \quad (2)$$

Тогда, предсказание по правилу Вегарда будет описываться функцией $\Lambda_{\text{Vegard}}(x) = 1-x$, не зависящей от размера. Действительно, «относительные» длины волн ППР по вертикальной оси для рассмотренных частиц оказываются близкими (рис. 5) к линейному закону.

Концентрационные зависимости длины волны плазмонного резонанса отличаются существенно в зависимости от архитектуры: применение правила Вегарда для оценки положения плазмонного резонанса приводит к противоположным отклонениям, а именно, для наночастиц со структурой типа сплава оценка оказывается заниженной (см. рис. 5, а), а в случае архитектур ядро-оболочка и «обратные» ядро-оболочка с концентрациями серебра менее 75 % оценка завышена (см. рис. 5, б и в). Эта особенность может быть использована для определения реализующейся архитектуры на основании оптических спектров и данных о составе материала.

Четвертый раздел диссертации посвящен выявлению влияния режимов синтеза на структуру наночастиц, сформированных в объектах AuAg/стекло. Исследование мы проводили в работе [А3] с использованием методики EXAFS анализа, моделированием экспериментальных спектров ППР методом многосферных T-матриц, построением кластерных моделей на основе EXAFS данных и данных о составе, полученных на основании данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Анализ оптических спектров экстинкции образцов AuAg/стекло показал, что положение резонансного пика в спектрах смещается с увеличением числа импульсов из его положения в спектрах образцов Au/стекло в положение в спектрах образцов Ag/стекло (рис. 6). Однако эти изменения не могут быть воспроизведены простой линейной комбинацией соответствующих спектров для образцов Au/стекло и Ag/стекло, что указывает на образование в процессе синтеза частиц, содержащих одновременно атомы металлов Au и Ag.

Структурный анализ наночастиц в образцах AuAg/стекло проводили с использованием EXAFS спектров поглощения AuL_3 - EXAFS и AgK - EXAFS. Для обработки EXAFS спектров в биметаллических наночастицах требуется варьировать большое количество структурных и неструктурных параметров, которые обычно сильно коррелируют друг с другом.

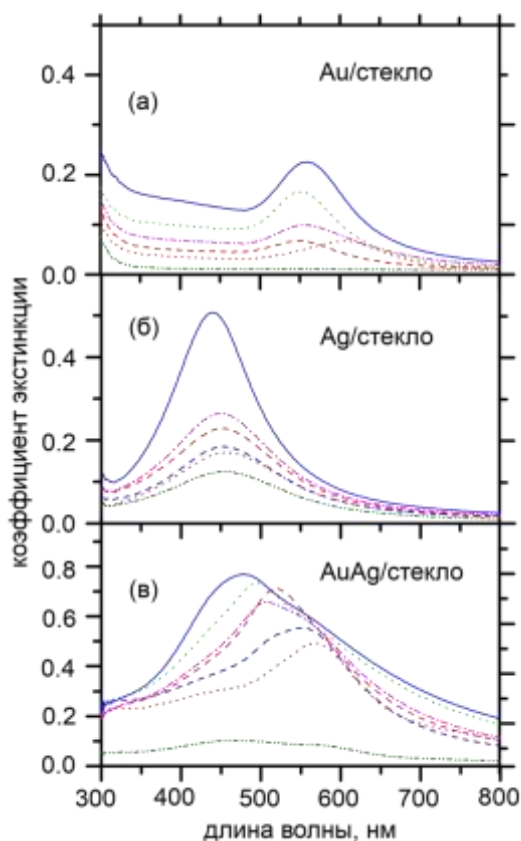


Рисунок 6 – Спектры оптической экстинкции образцов Au/стекло (а), Ag/стекло (б) и AuAg/стекло (в) после облучения различным количеством лазерных импульсов; кривые в зависимости от увеличения интенсивности резонансного пика: 2, 5, 10, 50, 100, 200 и 1000 импульсов

Чтобы уменьшить влияние этих корреляций на полученные значения структурных параметров, экспериментальные спектры обрабатывались с использованием техники [1, 2]. Для локальной структуры поглощающих атомов в биметаллической наночастице используемый метод обеспечивает высокую точность определения структурных параметров: для межатомных расстояний $\sim 0,01 \text{ \AA}$ и для координационных чисел $\sim 7 \%$. Анализ AgK-EXAFS в образцах AuAg/стекло затруднен, поскольку большинство атомов серебра (более 90 %) связаны с кислородом стеклянной матрицы, так что становится сложно выделить вклад связей Ag-Ag и Ag-Au в биметаллических наночастицах на фоне связей Ag-O. Удастся оценить процентное содержание атомов серебра в наночастицах с использованием подхода [1], в котором в подгоняемую осциллирующую EXAFS функцию непосредственно включается экспериментальный спектр образца до воздействия лазерными импульсами ($N = 0$), согласно выражению:

$$\chi_{Ag}^N(k) = C \cdot \chi_{Ag}^{Expel(N=0)}(k) + (1-C) \cdot (N_{Ag-Ag} \cdot \chi_{Ag-Ag}^N(k) + N_{Ag-Au} \cdot \chi_{Ag-Au}^N(k)) \quad (3)$$

где $(1-C)$ – доля атомов серебра в наночастицах (в чисто серебряных или биметаллических). Получаемые малые значения $(1-C) < 0,1$ и сделанный выбор

верхней границы интервала волновых чисел для Фурье-преобразования $k_{max} = 7 \text{ \AA}^{-1}$, позволяют пренебречь вкладом второго члена в (3) при фитинге первого $F(R)$, и оценить величину C , соответствующую доли атомов Ag, связанных с кислородом. Учитывая оценку доли атомов Ag в биметаллической наночастице $\text{Ag:Au} \sim 13:1$, полученную по данным энергодисперсионной спектроскопии (EDX), становится возможно оценить максимально возможную концентрацию серебра в биметаллических наночастицах AuAg как

$$C_{\text{Ag,max}} \approx 1 - 1/(1+13 \cdot (1-C)). \quad (4)$$

Сравнение Фурье-образов $|F(R)|$ экспериментальных AgK-EXAFS спектров образцов AuAg/стекло (рис. 7, а) показывает, что с увеличением числа лазерных импульсов уменьшается интенсивность первого пика ($R \sim 1,5 \text{ \AA}$), в котором доминируют связи Ag-O, и рост интенсивности второго пика ($R \sim 3,0 \text{ \AA}$), в котором можно ожидать заметный вклад связей Ag-Ag и Ag-Au. Это указывает на то, что часть ионов Ag в стеклянной матрице восстанавливается до атомов Ag, образующих наночастицы Ag и биметаллические наночастицы AuAg.

Аналогичное рассмотрение Фурье образов $|F(R)|$ (см. рис. 7, б) демонстрирует отсутствие пика при малых R , соответствующего связям с легкими атомами, в том числе, Au-O, что позволяет рассматривать только связи Au-Au и Au-Ag. С увеличением числа импульсов заметно уменьшение первого пика на $R \sim 2,3 \text{ \AA}$ и одновременное увеличение второго пика при $R \sim 3,0 \text{ \AA}$, что наблюдается также и для теоретических вкладов, рассчитанных для атомных пар: (Au) – поглощающий атом и (Au) – соседний атом, и (Au) – поглощающий атом и (Ag) – соседний атом, (см. рис. 7, в). Таким образом, наблюдаемые монотонные изменения величин и положений первого и второго пиков $|F(R)|$ (см. рис. 7, б) отражают увеличение числа связей Au-Ag и уменьшение числа связей Au-Au по мере увеличения числа лазерных импульсов. Дальняя структура Фурье-образов $|F(R)|$ для образцов AuAg/стекло ($R > 3,5 \text{ \AA}$), повторяет особенности $|F(R)|$ для спектра золотой фольги, что указывает на то, что кристаллическая атомная структура атомов Au в наночастицах близка к гранецентрированной. Изложенное выше качественное рассмотрение Фурье-образов $|F(R)|$ экспериментальных AuL₃-EXAFS спектров позволяет провести количественный анализ (фитинг), описывая экспериментальный спектр $\chi_{\text{Au}}(k)$ моделью, содержащей вклады $\chi_{\text{Au-Au}}$ и $\chi_{\text{Au-Ag}}$, где первое обозначение в индексе указывает на поглощающий фотон атом Au, а второе на атом Au или Ag, рассеивающий фотоэлектрон:

$$\chi_{\text{Au}}(k) = N_{\text{Au-Au}} \cdot \chi_{\text{Au-Au}}(k) + N_{\text{Au-Ag}} \cdot \chi_{\text{Au-Ag}}(k) \quad (5)$$

где $N_{\text{Au-Au}}$, $N_{\text{Au-Ag}}$ – это числа атомов определенного типа в первой координационной сфере поглощающего атома Au (парциальные

координационные числа), усредненные по всем поглощающим атомам Au всех наночастиц в материале.

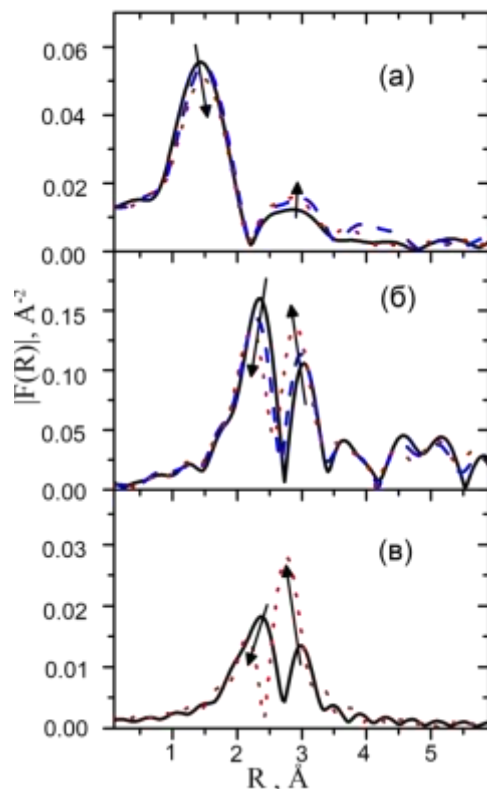


Рисунок 7 – Преобразование Фурье $|F(R)|$ осциллирующих функций $k \cdot \chi(k)$ экспериментального Ag K – EXAFS (а) и Au L_3 – EXAFS спектров (б) для образцов AuAg/стекло: образец до воздействия лазерными импульсами (сплошная кривая), после воздействия 10 (пунктирная кривая) и 1000 лазерными импульсами (точки). Часть (в) – сравнение $|F(R)|$ теоретических функций $k \cdot \chi(k)$, рассчитанных для атомных пар: (Au) поглощающий атом - (Au) соседний атом (сплошная кривая) и (Au) поглощающий атом - (Ag) соседний атом (точки)

Значение спектроскоп-фактора S_0^2 , учитывающего неупругие потери при фотоионизации, установлено $S_0^2(\text{Au})=0,87$ на основании фиттинга соответствующего спектра золотой фольги. Варьируемыми параметрами являются: парциальные координационные числа $N_{\text{Au-Au}}$, $N_{\text{Au-Ag}}$, соответствующие им параметры Дебая - Валлера (DW) $\sigma_{\text{Au-Au}}^2$, $\sigma_{\text{Au-Ag}}^2$, учитывающие температурную и структурную разупорядоченность координационной сферы, и межатомные расстояния $R_{\text{Au-Au}}$, $R_{\text{Au-Ag}}$. Результаты фиттинга, представленные в таблице 1, показывают, что полученные значения параметров Дебая - Валлера σ^2 оказываются типичными для комнатной температуры [7], что подтверждает выбранную модель фиттинга (5), наряду с достаточно малыми изменениями длин связей и адекватными значениями координационных чисел.

Таблица 1 – Структурные параметры связей Au-Au и Au-Ag в образцах AuAg/стекло, синтезированных в результате воздействия лазерными импульсами

Число импульсов	Au-Au			Au-Ag		
	$R_{\text{Au-Au}}, \text{ \AA}$	$N_{\text{Au-Au}}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$R_{\text{Au-Ag}}, \text{ \AA}$	$N_{\text{Au-Ag}}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$
2	$2,88 \pm 0,01$	$10,0 \pm 0,7$	$0,009 \pm 0,001$	$2,90 \pm 0,03$	$0,7 \pm 0,6$	$0,010 \pm 0,002$
5	$2,88 \pm 0,01$	$9,8 \pm 0,7$	$0,008 \pm 0,001$	$2,89 \pm 0,03$	$1,4 \pm 0,6$	$0,010 \pm 0,002$
10	$2,88 \pm 0,01$	$9,9 \pm 0,7$	$0,010 \pm 0,001$	$2,90 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,6$	$0,011 \pm 0,001$
50	$2,88 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,5$	$0,008 \pm 0,001$	$2,88 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,5$	$0,009 \pm 0,001$
100	$2,88 \pm 0,01$	$7,7 \pm 0,5$	$0,008 \pm 0,001$	$2,88 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,5$	$0,008 \pm 0,001$
200	$2,88 \pm 0,01$	$6,8 \pm 0,5$	$0,008 \pm 0,001$	$2,88 \pm 0,01$	$3,3 \pm 0,5$	$0,007 \pm 0,001$
1000	$2,88 \pm 0,01$	$5,7 \pm 0,4$	$0,008 \pm 0,001$	$2,88 \pm 0,01$	$4,2 \pm 0,4$	$0,009 \pm 0,001$

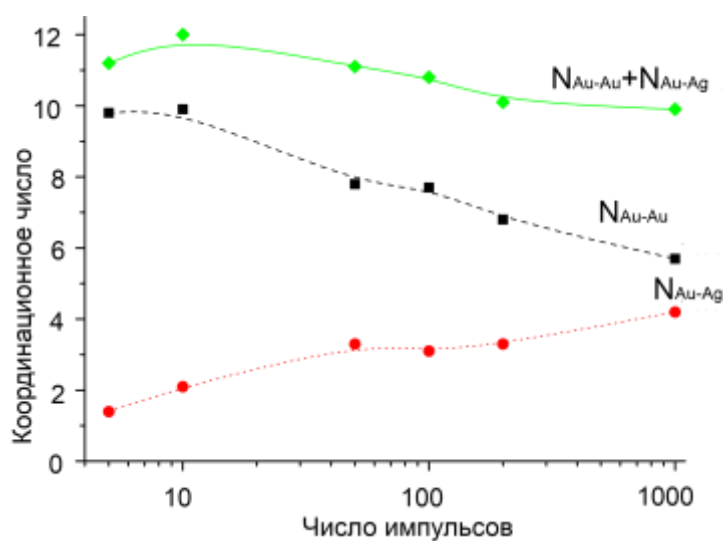


Рисунок 8 – Зависимости парциальных координационных чисел $N_{\text{Au-Au}}$ (пунктирная кривая), $N_{\text{Au-Ag}}$ (точки) и общее координационное число $N_{\text{Au}} = N_{\text{Au-Au}} + N_{\text{Au-Ag}}$ (сплошная кривая) поглощающего атома Au в образцах AuAg/стекло от числа лазерных импульсов, переданных при синтезе на образцы

Построены зависимости значений парциальных координационных чисел из таблицы 1 и общего координационного числа $N_{\text{Au}} = N_{\text{Au-Au}} + N_{\text{Au-Ag}}$ поглощающего атома Au в средней частице AuAg от числа лазерных импульсов (рис. 8), используемых для приготовления образцов AuAg/стекло. При небольшом числе импульсов наночастицы начинают формироваться. После воздействия 10 лазерными импульсами образец характеризуется большим числом соседей атома Au в образце ($N_{\text{Au}} \approx 12$), что является признаком структуры ядро-оболочка, в которой атомы Au в основном расположены в глубине наночастицы AuAg, а в оболочка преимущественно состоит из атомов Ag. По мере увеличения числа лазерных импульсов координационное число N_{Au} уменьшается, что указывает на то, что архитектура ядро-оболочка разрушается и формируется структура неупорядоченного твердого раствора.

Оценка максимальной концентрации атомов Ag в биметаллической наночастице, рассчитанная по выражению (4) привела к значениям $C_{Ag,max} = 44\%$, 48% и 57% для образцов, приготовленных в результате воздействия 50, 100 и 1000 лазерных импульсов, соответственно. Трехмерные атомные модели наночастиц, удовлетворяющие таким ограничениям, а также имеющие парциальные координационные числа, соответствующие полученным из анализа EXAFS спектров (см. табл. 1), были построены нами методом, описанном в работе [8]. Размер частиц, удовлетворяющий значениям $C_{Ag,max}$, в соответствие с кластерными моделями, находится в пределах от 7 до 20 нм.

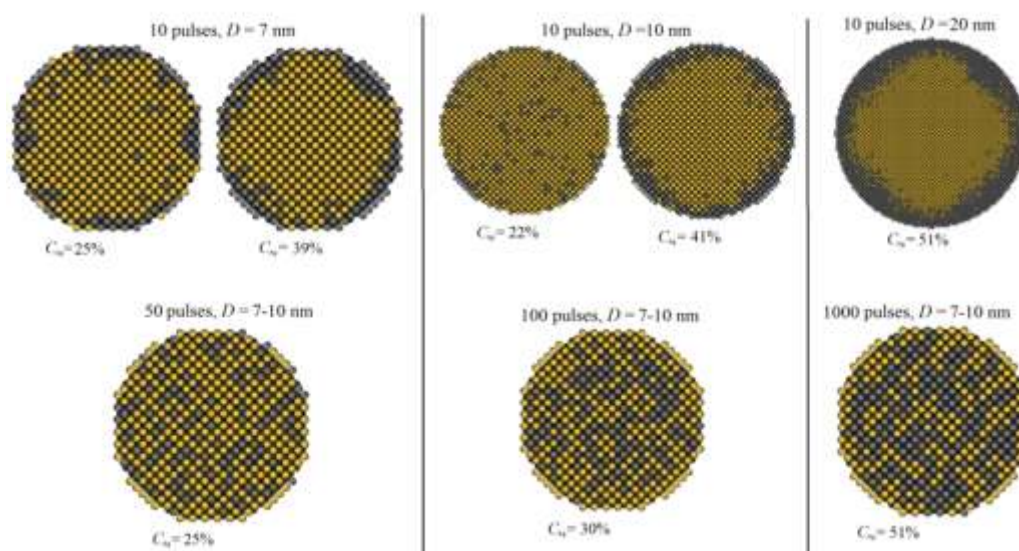


Рисунок 9 – Поперечные сечения атомных кластерных моделей биметаллических наночастиц AuAg в образцах AuAg/стекло, облученных 10, 50, 100 и 1000 импульсами. Атомы Au и Ag показаны как светлые и темные шарики, соответственно

Нами в работе [A3] получены поперечные сечения таких кластерных моделей биметаллических AuAg наночастиц в образцах AuAg/стекло (рис. 9), полученных при воздействии 10, 50, 100 и 1000 лазерными импульсами. На моделях в верхней строке, при малом числе лазерных импульсов (~ 10) наблюдается избыток серебра в приповерхностной области кластеров, независимо от их размеров. Однако толщина серебряной оболочки и её непрерывность уже зависят от выбранных значений C_{Ag} и D . При увеличении числа импульсов (50 и более – нижняя строка) происходит перемешивание атомов оболочки Ag и атомов ядра Au, что приводит к разрушению архитектуры ядро-оболочка и образованию структуры сплава. Большее выбранное значение доли атомов серебра C_{Ag} для кластерных моделей таких частиц связано с продолжающимся восстановлением ионов серебра под воздействием лазерного излучения, в то время как количество атомов золота не увеличивается.

Для установления связи между полученными моделями атомных структур и наблюдаемыми оптическими свойствами нами выполнен расчет [А3] оптических спектров методом многосферных Т-матриц для чистых наночастиц золота и серебра и для наночастиц со структурой ядро-оболочка. В результате сопоставления теоретических спектров наночастиц разного размера и состава удалось выбрать наиболее существенные вклады в экспериментальный спектр, не противоречащие установленным моделям (рис. 10) для образцов, полученных после 10 и 200 лазерных импульсов. В обоих экспериментальных спектрах можно выделить вклад частиц Ag размером ~ 7 нм, что, в соответствии с данными ТЕМ, указывает на наночастицы, формирующиеся в глубине образца. Однако особенности основных пиков ППП требуют учета также и биметаллических частиц AuAg.

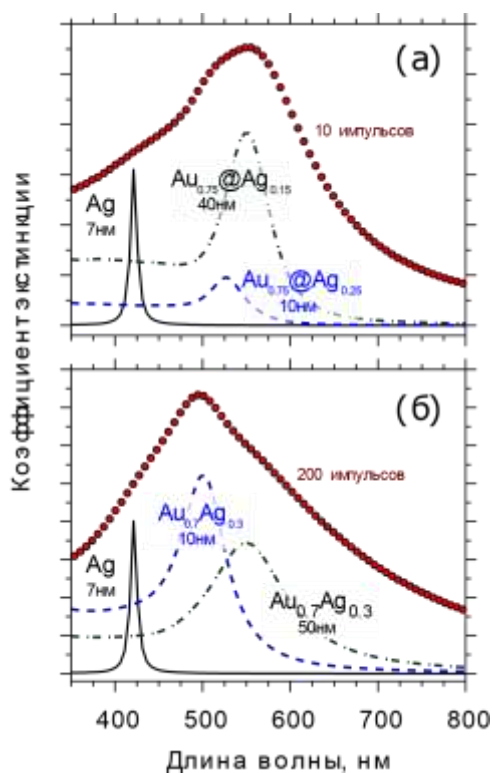


Рисунок 10 – Разложение экспериментальных спектров оптической экстинкции (точки) образцов AuAg/стекло после 10 (а) и 200 (б) лазерных импульсов, по ряду теоретических спектров изолированных частиц, таких как наночастицы Ag размером 7 нм (сплошные линии); наночастицы ядро(Au)-оболочка(Ag) с 25 % Ag размером 10 нм (часть (а), пунктирная линия) и 40 нм (часть (а), штрихпунктирная линия); наночастицы типа сплава с 30 % Ag размером 10 нм (часть (б), пунктирная линия) и размером 50 нм (часть (б), штрихпунктирная линия)

Таким образом, в случае образца AuAg/стекло при 10 импульсах, основные характеристики максимума можно отнести к частицам AuAg с архитектурой ядро-оболочка (Au-ядро, Ag-оболочка) с долей атомов серебра $C_{Ag} \sim 25\%$ и двумя разными размерами ~ 10 нм и ~ 40 нм. Аналогичное разложение

особенностей спектра образца, полученного после 200 импульсов, демонстрирует наличие наночастиц типа сплава с долей атомов серебра $C_{Ag} \sim 30\%$ и размерами наночастиц от 10 до 40 нм. Полученные результаты качественно согласуются с данными ТЕМ и структурными моделями, предложенными EXAFS.

В **Заключении** сформулированы её основные результаты и выводы.

1. Локальное окружение атомов в золотых наночастицах Au, сформированных в силикатных стеклах ультрафиолетовым лазерным облучением с энергией ниже порога абляции на поверхности силикатного стекла соответствует структуре ГЦК объёмного золота, средние размеры наночастиц (15 ± 5) нм;

2. С использованием подхода многосферных T-матриц разработан метод фитинга экспериментальных оптических спектров экстинкции, позволяющий определять геометрические параметры агрегата (число частиц, распределение частиц по размерам и межчастичным расстояниям, средний размер частиц, среднее межчастичное расстояние);

3. Фитинг экспериментальных оптических спектров экстинкции позволил определить статистические характеристики наночастиц Au, сформированных в силикатных стеклах: средний размер, среднее межчастичное расстояние статистические распределения частиц по размерам и расстояниям;

4. Предложен метод определения структуры биметаллических наночастиц: сплав AuAg или ядро (Au)-оболочка (Ag), на основе данных о положении пика плазмонного резонанса и концентрации одного из металлов;

5. С помощью EXAFS анализа экспериментальных спектров AuL₃-края и AgK-края, кластерного моделирования, моделирования экспериментальных оптических спектров экстинкции полученных для биметаллических наночастиц AuAg в силикатных стеклах определена структура биметаллических наночастиц AuAg, полученных при различных режимах синтеза;

6. Установлено, что структура биметаллических наночастиц, состоящих из атомов Au и Ag зависит от числа переданных на образец импульсов: при их малом числе, порядка 10, формируются частицы со структурой типа ядро (Au)-оболочка (Ag), а при числе импульсов более 50 – со структурой сплава AuAg.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Srabionyan, V.V. EXAFS study of changes in atomic structure of silver nanoparticles in soda-lime glass caused by annealing [Text] / V.V. Srabionyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko, A.V. Makhboroda, E.B. Rusakova, L.A. Avakyan, R. Schneider, M. Dubiel, L.A. Bugaev // J. Non Cryst. Solids – 2013 - Vol. 382/– P. 24 – 31.
- [2] Srabionyan, V.V. EXAFS study of size dependence of atomic structure in palladium nanoparticles [Text] / V.V. Srabionyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko, L.A. Avakyan, J.A. van Bokhoven, L.A. Bugaev // J. Phys. Chem. Solids – 2014. - Vol. 75/– P. 470 – 476.
- [3] Citrin, D.S. Plasmon polaritons in finite-length metal–nanoparticle chains: the role of chain length unraveled [Text] / D.S. Citrin // Nano Lett. – 2005. - Vol. 5. N. 5.– P. 985–989.
- [4] Harris, N. Plasmonic resonances of closely coupled gold nanosphere chains [Text] / N. Harris, M.D. Arnold, M.G. Blaber, M.J. Ford // J. Phys. Chem. – 2009. - Vol. 113. N 7. – P. 2784-2791.
- [5] Maier, S.A. Observation of coupled plasmon–polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: estimation of waveguide loss [Text] / S.A. Maier, P.G. Kik, H.A. Atwater // Appl. Phys. Lett. – 2002. - Vol. 81. – P. 1714–6.
- [6] Barrow, S.J. Surface plasmon resonances in strongly coupled gold nanosphere chains from monomer to hexamer [Text] / S.J. Barrow, A.M. Funston, D.E. Gómez, T. J. Davis, P. Mulvaney // Nano Lett. – 2011. - Vol.11. – P. 4180–7.
- [7] Kittel, C., McEuen, P. Introduction to solid state physics / Wiley New York. 1986.
- [8] Avakyan, L.A. Construction of three-dimensional models of bimetallic nanoparticles based on X-ray absorption spectroscopy data [Text] / L.A. Avakyan, V.V. Srabionyan, V.V. Pryadchenko, N.V. Bulat, L.A. Bugaev // Opt. Spectrosc. – 2016. - Vol. 120. – P. 926–932.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

- A1. Avakyan, L.A. Insight on agglomerates of gold nanoparticles in glass based on surface plasmon resonance spectrum: study by multi-spheres T-matrix method [Text] / L.A. Avakyan, M. Heinz, **A. V Skidanenko**, K.A. Yablunovski, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L.A. Bugaev // J. Phys. Condens. Matter. – 2018. Vol. 30 – P. 45901(1-9).
- A2. Heinz, M. Formation and implantation of gold nanoparticles by ArF-excimer laser irradiation of gold-coated float glass [Text] / M. Heinz, V. V. Srabionyan, L.A. Avakyan, A.L. Bugaev, **A. V. Skidanenko**, V. V. Pryadchenko, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L.A. Bugaev// J. Alloys Compd.– 2018. Vol. 736.–P. 152–162.
- A3. Heinz, M. Formation of bimetallic gold-silver nanoparticles in glass by UV laser irradiation [Text] / M. Heinz, V.V. Srabionyan, L.A. Avakyan, A.L. Bugaev, **A.V. Skidanenko**, S.Y. Kartelinin, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L.A. Bugaev // J. Alloys Compd.– 2018. Vol. 767.– P. 1253–1263.
- A4. Скиданенко, А.В. Влияние внутреннего строения биметаллических наночастиц на оптические свойства материала AuAg/стекло [Текст] / **А.В. Скиданенко**, Л.А. Авакян, Е.А. Козинкина, Л.А. Бугаев // Физика твердого тела. – 2018. N 12. – С.115–122.

A5. Skidanenko, A.V. The method of structural study of aggregates of plasmonic gold nanoparticles by UV/visible spectroscopy [Text] / **A.V. Skidanenko**, L.A. Avakyan, M. Heinz, L.A. Bugaev // Proc. of the 7th Intern. school for young researchers “Smart nanomaterials”. Workshop “Desesign of polyfunctional structures: theory and synthesis”, Rostov-on-Don – Taganrog: SFedU Press, 2018 – P. 504 - 510.

A6. Skidanenko, A.V. T-matrix study of optical extinction spectra of bimetallic silver-gold particles in glass [Text] / **A.V. Skidanenko**, L.A. Avakyan, M. Heinz, K.A., St. Petersburg, 2018 – P.427.

A7. Скиданенко, А.В. Моделирование плазмонного резонанса в спектрах оптического поглощения агломератов наночастиц золота в стекле [Текст] / **А.В. Скиданенко**, К. А. Яблуновский, М. Heinz, Л. А. Авакян, М. Dubiel, Л. А. Бугаев // Сб. тез. 51 школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Санкт-Петербург, 2017.– С.211.

A8. Skidanenko, A.V. Nanostructured silicate glasses for plasmonic problems: modeling plasmon resonance spectrum [Text] / **A.V. Skidanenko**, L.A. Avakyan, S.Yu. Kartelinin, N.V. Bulat, M. Dubiel, M. Heinz, L.A. Bugaev // Сб. трудов Шестого международного молодежного междисциплинарного симпозиума "Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)", Ростов-на-Дону–Туапсе. Ростов-на-Дону – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2018. – Т. 2. – С.254–255.

A9. Каптелинин, С. Ю. Изучение зависимости локальной атомной структуры биметаллических наночастиц AgAu в силикатных стеклах в зависимости от условий их синтеза [Текст] / С. Ю. Каптелинин, В. В. Срабионян, **А.В. Скиданенко**, Г.Б. Сухарина, В.В. Прядченко, Л.А. Авакян // Там же. – С.256–259.

A10. Durymanov, V.A. Effect of thermal treatment on the atomic structure of plasmonic Au nanoparticles in glass matrix by EXAFS spectroscopy [Text] / V. A. Durymanov, V.V. Srabionyan, S.Yu. Kartelinin, **A.V. Skidanenko**, V.A. Tolstopyatenco, L.A. Bugaev // Proc. of the 7th Intern. school for young researchers “Smart nanomaterials”. Workshop “Desesign of polyfunctional structures: theory and synthesis” Rostov-on-Don – Taganrog: SFedU Press, 2018. – P.25.

A11. Каптелинин, С.Ю. Построение трехмерных кластерных моделей биметаллических наночастиц золота-серебра в силикатных стеклах по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии [Текст] / С.Ю. Каптелинин, В.В. Срабионян, **А.В. Скиданенко**, Г.Б. Сухарина, В.В. Прядченко, А.Л. Бугаев, Л.А. Авакян, М. Хайнц, Л.А. Бугаев // Сб. тр. Юбилейной XV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы, Москва, 2017 – С.25.