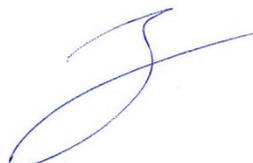


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Киряков Арсений Николаевич

**ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПРОЗРАЧНОЙ НАНОКЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре физических методов и приборов контроля качества
Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент,
Зацепин Анатолий Федорович

Официальные оппоненты: **Кузнецов Михаил Владимирович**,
доктор химических наук, старший научный
сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук, г.
Екатеринбург, директор института;
Важенин Владимир Александрович,
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, заведующий
лабораторией магнитного резонанса отдела
оптоэлектроники и полупроводниковой техники
НИИ физики и прикладной математики Института
естественных наук и математики;
Соколов Виктор Иванович,
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, ФГБУН Институт физики
металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный
научный сотрудник лаборатории оптики металлов.

Защита состоится «26» февраля 2021 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного
совета УрФУ 01.03.15 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420
(зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1841>

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Прозрачные среды на основе широкозонных оксидных диэлектриков широко применяются в устройствах оптоэлектроники и фотоники в качестве оптических элементов, источников света, резонаторов квантовых генераторов. Одними из ключевых требований к таким материалам является высокая прозрачность в широком диапазоне энергий, механическая, химическая и радиационная стойкость.

Наиболее распространёнными оптическими материалами, удовлетворяющими условиям жёстких эксплуатационных характеристик, являются монокристаллы широкозонных оксидов. Однако существует ряд негативных факторов, ограничивающих их эксплуатацию как оптических матриц. Прежде всего высокая стоимость роста монокристаллов, а кроме того, низкая прочность в определенных кристаллографических направлениях. Существует также проблема роста сложных оксидных монокристаллов, связанная с инконгруэнтным плавлением. В связи с этим, актуальной задачей является разработка новых методов получения оптических материалов на основе широкозонных оксидных диэлектриков.

Оптическая нанокерамика является одним из перспективных объектов в области разработки новых фотонных функциональных материалов. Нанокерамики обычно изготавливаются в условиях колоссальных давлений при относительно небольших температурах. Как следствие, высокая степень уплотнения и отсутствие роста нанозерен приводят к малому рассеянию на границах зерен и порах, в результате чего достигается прозрачность в широком спектральном диапазоне. Кроме того, в нанокерамиках развитая сеть межзеренных границ кристаллитов обеспечивает рост внутренней энергии, что обуславливает изменение фундаментальных характеристик как матрицы, так и примесных дефектов. Вместе с тем, в результате дефектности на границах зерен имеет место дополнительный вклад во внутреннюю энергию нанокристаллитов [1]. Тем не менее, влияние собственных и примесных дефектов на электронно-оптические свойства прозрачных нанокерамик изучено весьма слабо.

Появление современных методов прессования позволяет синтезировать прозрачные керамики из широкого спектра оксидных соединений, в том числе и из сложных оксидов. Керамики типа Y_2O_3 , ZrO_2 , YAG (алюмоиттриевый гранат) обладают повышенными прочностными характеристиками, а также широким окном оптического пропускания. Особое внимание привлекают керамики алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) благодаря её высокой радиационной стойкости, оптическому пропусканию в диапазоне 0,2-5,5 мкм, отсутствию двулучепреломления, высокой механической прочности. Указанные особенности позволяют использовать материалы, изготовленные из керамик алюмомагниевого шпинели, в качестве защитных куполов самонаводящихся ракет, окон реакторов, матриц для твердотельных лазеров, экранов люминесцентной диагностики плазмы [2, 3]. Синтез таких микрокерамик возможен при добавлении в качестве связующего вещества LiF и нагреве до температур порядка 1600 °C, что позволяет избавиться от излишней пористости и обеспечить рост зерен до размеров, при которых эффекты рассеяния на границах зерен будут малы.

В отличие от большинства широкозонных оксидов (Al_2O_3 , MgO , SiO_2) в которых имеется один сорт катионов, матрица алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4) формируется двумя сортами катионов, с характерным октаэдрическим (Al^{3+}) и тетраэдрическим (Mg^{2+}) окружением ионами кислорода. В реальной структуре шпинели может существовать особый вид нарушений катионной подрешетки: *анти-сайт* дефекты, характеризующиеся вхождением ионов алюминия в регулярные тетраэдрические узлы магния $\text{Al}^{3+}|_{\text{Mg}^{2+}}$ и ионов магния в регулярные октаэдрические узлы алюминия $\text{Mg}^{2+}|_{\text{Al}^{3+}}$. Создание *анти-сайт* дефектов вследствие различных видов высокоэнергетического воздействия на шпинель, таких как ионная или нейтронная бомбардировка, термическая и термобарическая обработка, является важным фактором структурного разупорядочения. Количественно катионное разупорядочение характеризуется параметром $i = \text{Mg}_{\text{Al}}/\text{Al}_{\text{Al}}$ (доля ионов магния в позициях алюминия). В структурно нарушенных модификациях шпинели указанный параметр i может достигать 30% и выше [4].

Высокая концентрация *анти-сайт* дефектов ведет к модификации электронно-оптических свойств шпинели, и, как следствие, обеспечивает особую специфику абсорбционно-релаксационных явлений в матрице. В связи с этим, понимание механизмов взаимодействия *анти-сайт* дефектов с собственными и примесными оптически-активными центрами может служить базовой платформой для управления функциональными свойствами прозрачных керамик.

Таким образом, актуальность изучения электронно-оптических свойств прозрачных наноструктурированных и радиационно-модифицированных керамик определяется современными потребностями в новых функциональных материалах для активно развивающихся отраслей науки и техники.

Степень разработанности проблемы исследования. Активное изучение радиационных нарушений в шпинели в моно- и поликристаллических состояниях на протяжении ряда лет осуществляется научными группами А. Луцка и В. Грицины [5, 6]. Исследование оптических нанокерамик алюмомагниевого шпинели в настоящее время представлено несколькими работами [7, 8]. Авторы [9] указывают на наличие корреляций между структурными и оптическими характеристиками матрицы. Однако, открытым остается вопрос о влиянии размерного фактора, примесных ионов, а также режимов синтеза на структурные и оптические свойства нанокерамик.

Оптически-активные центры в алюмомагниевого шпинели формируются на точечных дефектах под влиянием корпускулярного воздействия, в качестве которого может выступать пучок электронов или ионов [10, 11]. Энергетическая структура точечных дефектов зависит от таких факторов как сила кристаллического поля, тип точечного дефекта, его локализация, взаимодействие с соседними ионами или дефектами и т.д. [12, 13]. В результате, спектроскопические параметры оптически-активных центров являются эффективным инструментом анализа их дефектной структуры. Кроме того, неясна роль наносостояния в парамагнитных свойствах как собственных, так и примесных оптически-активных центров.

Имеющиеся в настоящее время данные о роли собственных и примесных дефектов матрицы алюмомагниевого шпинели в низкоразмерном состоянии носят неполный либо противоречивый характер. Фундаментальные представления об

особенностях формирования энергетической структуры и спектроскопических характеристик наноструктурной модификации шпинели, в принципе, позволят спрогнозировать и создать интегральные компоненты сложных радиационно-стойких оптоэлектронных устройств нового поколения. Таким образом, существует настоятельная необходимость системного изучения и анализа дефектности и электронно-оптических свойств нанокерамик шпинели, модифицированных в результате корпускулярных воздействий.

Цель и задачи работы. Основная цель диссертационной работы – комплексное исследование структурно-морфологических особенностей, закономерностей и механизмов дефектообразования, электронно-оптических свойств прозрачных нанокерамик $MgAl_2O_4$.

Для достижения цели настоящей работы решались следующие задачи:

1. Осуществить и оптимизировать синтез нанокерамик с использованием термобарической закалки исходных нанопорошков. Проанализировать морфологию, кристаллографические параметры и комбинационное рассеяние света нанокерамик $MgAl_2O_4$, полученных в различных условиях синтеза и концентраций примесных ионов.

2. Провести анализ парамагнитных собственных и примесных дефектов нанокерамики $MgAl_2O_4$, сформированных при различных типах энергетического воздействия (термобарический синтез, электронная и ионная бомбардировка,).

3. Исследовать оптические свойства прозрачной нанокерамики шпинели, а также закономерности и механизмы фотовозбуждения и излучательной релаксации точечных дефектов катионной и анионной подрешеток.

4. Исследовать микроструктурные особенности и электронно-оптические свойства прозрачных нанокерамик шпинели, модифицированных под воздействием импульсного облучения ускоренными электронами и ионами.

Научная новизна:

1. Впервые выполнен термобарический синтез и проведена аттестация оптических нанокерамик из чистых и легированных марганцем нанопорошков шпинели.

2. Впервые установлено, что степень оптической прозрачности нанокерамики в УФ и видимом диапазоне спектра определяется комплексом факторов: наряду с влиянием режимов синтеза, присутствием примесей и технологических дефектов существенную роль оказывают формируемые анти-сайт дефекты в катионной подрешетке.

3. Впервые обнаружено, что в условиях термобарического синтеза нанокерамики имеет место нерадиационное формирование F^+ центров с аномальными значениями силы осциллятора, превышающими таковые на порядок величины в известных модификациях $MgAl_2O_4$. Данный эффект (высокие температуры и давления) аналогичен экстремальному состоянию системы в локальных областях термических пиков под воздействием импульсных пучков ускоренных частиц.

4. Впервые найдено, что в спектре ЭПР нанокерамики константа сверхтонкой структуры примесного иона Mn^{2+} имеет аномальное значение, обусловленное

эффектом «сжатия» кристаллической решетки и соответствующим изменением распределения спиновой плотности в наноструктурном состоянии.

5. В оптической нанокерамике шпинели впервые обнаружена и интерпретирована полоса 5,2 эВ люминесценции экситонов, связанных на анти-сайт дефектах ($Al^{3+}|Mg^{2+}$, $Mg^{2+}|Al^{3+}$).

6. Впервые в матрице оптической нанокерамики синтезированы плазмонные наночастицы металлической меди. Экспериментально показано, что в процессе имплантации в приповерхностном слое нанокерамики формируются структуры типа «ядро-оболочка».

7. Предложена оригинальная модель ионно-индуцированного формирования плазмонных наночастиц металлической меди.

8. Зарегистрирован эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР) на границе «наночастица-керамическая матрица». Исследованы спектральные свойства синтезированных медных наночастиц.

9. Впервые в прозрачной нанокерамике, легированной медью, обнаружен эффект гигантского усиления колебательных мод, обусловленный поглощением энергии электромагнитного излучения по механизму ППР.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Полученные результаты расширяют представления о механизмах формирования дефектной структуры и углубляют понимание физики электронно-оптических явлений в оксидных нанокерамических материалах. Установленные закономерности представляют собой научную основу для создания новых функциональных устройств оптоэлектроники и нанофотоники на базе шпинелеподобных структур.

2. Предложенная на основе результатов оптической и ЭПР спектроскопии модель марганцевых анти-сайт дефектов представляет интерес для детального анализа и математического моделирования аналогичных дефектов в материалах со структурой шпинели.

3. Эффект усиления колебательных мод в керамике, содержащей плазмонные наночастицы меди, представляет интерес для конверсии лазерного излучения, что может быть использовано в наносенсорах и фотодетекторах нового поколения.

4. Высокая радиационно-оптическая стойкость нанокерамик $MgAl_2O_4$ обеспечивает возможность их использования в фотоэлектронных и фотонных устройствах, функционирующих в интенсивных радиационных полях.

Методология и методы исследования. Для анализа морфологии и структурных характеристик были использованы методы сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп SIGMAVP, Carl Zeiss, Germany оснащенный детектором вторичных электронов (In-lens). Ускоряющее напряжение электронов составляло 3 кВ), рентгеновской дифракции (дифрактометр STADI-P (Stoe), оснащенный линейным мини-PSD-детектором с использованием излучения $CuK_{\alpha 1}$ в диапазоне 2θ от 5° до 120° с шагом $0,02^\circ$), комбинационного рассеяния света (конфокальный спектрометр LabRam HR800 Evolution, Horiba). Электронно-оптические свойства прозрачных керамик были исследованы при комнатной

температуре методами оптического поглощения (Lambda 35, PerkinElmer) и электронного парамагнитного резонанса (ELEXSYS 580, Bruker).

Облучение ускоренными электронами с энергией 10 МэВ выполнено на ускорителе электронов UERL – 10С в Уральском Федеральном Университете ($E = 10$ МэВ, флюенс $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Образцы размещали в специальной камере с водным охлаждением. Температура образцов при облучении не превышала 70°C .

Нанокерамика была облучена на импульсном электронном ускорителе РАДАН – ЭКСПЕРТ с энергией электронов 130 кэВ длительностью импульса 1 нс и плотностью тока 60 А/см^2 в течение 20 импульсов. Использование электронов меньшей энергии для нанокерамики обусловлено высокой чувствительностью образцов к ускоренным электронам.

Ионная бомбардировка выполнена на импульсном ускорителе с энергией частиц Cu^{2+} равной 30 кэВ, током разряда 60 А, длительностью импульса 0,4 мс, в диапазоне флюенсов от 5×10^{15} до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Положения, выносимые на защиту:

1. В условиях термобарического синтеза реализуются две стадии процесса, отличающиеся проявлением *эффекта катионного перемешивания*, значениями кристаллографических параметров решетки и величиной остаточных напряжений в структуре нанокерамики MgAl_2O_4 . Оптическая прозрачность нанокерамики определяется преимущественно структурно-морфологическими особенностями, а именно: сверхплотной упаковкой кристаллитов, узким распределением по их размерам, устойчивостью к трещинообразованию за счет индуцированной нанопластичности.

2. Микропримеси Mn^{2+} являются индикаторами *эффекта катионного перемешивания* с формированием анти-сайт дефектов. Микромеханизм синтеза легированной и нелегированной нанокерамики включает формирование анти-сайт дефектов $\text{Mn}^{2+} |_{\text{Al}^{3+}}$ и $\text{Al}^{3+} |_{\text{Mg}^{2+}}$ с различным механизмом зарядовой компенсации. Существуют две разновидности анти-сайт позиций $\text{Mn}^{2+} |_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^{3+} |_{\text{Mg}^{2+}}$ и $\text{Mn}^{2+} |_{\text{Al}^{3+}/\text{F}^+}$, отличающихся локальным окружением и характером зарядовой компенсации.

3. В нанокристаллическом состоянии *«эффект сжатия» анионной подрешетки* шпинели обеспечивает возникновение специфической разновидности F^+ центров, отличающейся от таковых в микрокристаллическом и монокристаллических фазах: сила осциллятора f_{nano} превышает на порядок величины f_{macro} . *«Эффект сжатия» катионной подрешетки* приводит тригональной деформации локального окружения ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{octa}}$, что проявляется в повышении силы (Dq) кристаллического поля и соответствующего изменения структуры энергетических уровней оптических центров.

4. УФ люминесценция нанокристаллических керамик шпинели при комнатных температурах обусловлена свечением триплетных *экситонов*, связанных на анти-сайт дефектах ($\text{Al}^{3+} |_{\text{Mg}^{2+}}$, $\text{Mg}^{2+} |_{\text{Al}^{3+}}$). В синтезированных термобарическим методом нанокерамиках *квантовый конфайнмент* эффект обуславливает синий сдвиг экситонной люминесценции.

5. Механизм формирования *плазмонных наночастиц* в процессе импульсной ионной имплантации включает стадию присоединения положительно заряженного иона меди к нейтральному металлическому кластеру с последующей электронной пассивацией. Ионизация электронной ловушки и формирование кулоновской блокады на заряженном кластере позволяет осуществлять управление размером плазмонных наноструктур в процессе синтеза.

Степень достоверности результатов работы определяется применением современной высокоточной техники и аттестованных методик исследования. Полученные в ходе работы данные не противоречат ранее известным результатам, полученным в независимых исследованиях подобного рода.

Апробация результатов. Основные результаты настоящей работы докладывались и обсуждались: на научных семинарах кафедры физических методов и приборов контроля качества ФТИ УРФУ, на 4-х Всероссийских и 17-и Международных конференциях и конгрессах.

Международные: International congress on «Energy flux and radiation effects – EFREE 2016» (Томск, Россия, 2016г.), 3rd International school and conference on «Optoelectronics, photonics, engineering and nanostructures – OPEN 2016» (Санкт-Петербург, Россия 2016 г.), III Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2016» (Екатеринбург, Россия, 2016 г.), 2nd International conference on «Composite materials and material engineering – ICCME – 2017» (Ченгду, Китай, 2017 г.), IV Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2017». (Екатеринбург, Россия, 2017 г.), V Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2018» (Екатеринбург, Россия, 2018 г.), «Association of Sino-Russian technical universities» (Екатеринбург, Россия, 2018 г.), International conference «Scanning probe microscopy and workshop Modern nanotechnology – SPM-2018» (Екатеринбург, Россия, 2018 г.), VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества – ФНМ 2018» (Суздаль, Россия, 2018 г.), V Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии-ЛаПлаз 2019» (Москва, Россия, 2019 г.), VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2018» (Екатеринбург, Россия, 2019 г.), XXIV Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-2019, МИФИ Москва, Россия), Международная конференция по модифицированию поверхности материалов ионными пучками (SMMIB-2019, ТПУ, Томск, Россия), Международная конференция «Современные проблемы ядерной физики и ядерных технологий» (СПЯФиЯТ, 2019, Ташкент, Узбекистан), VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии-ЛаПлаз 2020», VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2020», International congress on «Energy flux and radiation effects – EFREE 2020» (Томск, Россия, 2020г.).

Всероссийские: Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных – ВНКСФ 25 (Симферополь, Россия, 2019 г.), XIX Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного

состояния вещества (СПФКС–19) (Екатеринбург, Россия), XX Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–20) (Екатеринбург, Россия), XI Ежегодная Конференция Нанотехнологического общества России (НОР, МГУ, Москва, Россия, 2020г.).

Личный вклад автора. Цель работы, а также задачи исследования сформулированы научным руководителем.

Синтез и аттестация методом РФА нанокерамик выполнена в Лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН совместно с к.х.н. Дьячковой Т.В., к.х.н. Тютюнником В.П., синтез микрозернистой оптической керамики выполнен в Санкт-Петербургском политехническом университете им. Петра Великого (СПбПУ) к.х.н. Е.В. Гольевой, импульсная ионная имплантация выполнена в Лаборатории пучков частиц ИЭФ УрО РАН д.т.н., член-корр. В.Н. Гавриловым.

Экспериментальные исследования электронной структуры имплантированных керамик проведены методом РФЭС к.ф.-м.н. Зацепиным Д.А.

Экспериментальные исследования парамагнитных свойств исследуемых образцов выполнены совместно с к.ф.-м.н. Байtimiровым Д.Р. и к.ф.-м.н. Фокиным А.В.

Синхротронные измерения проведены в ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» на накопителе ВЭПП-3 д.ф.-м.н. Пустоваровым В.А.

Весь комплекс спектроскопических измерений осуществлен лично автором. Автор также принимал определяющее участие в интерпретации результатов, подготовке научных публикаций и докладов на конференциях.

Награды и премии.

Стипендии Президента РФ, 2018 г., Стипендия Губернатора Свердловской области, 2018 г., Доклад автора на международной конференции «Association of Sino-Russian technical universities, Екатеринбург, 2018 был признан лучшим среди докладов регулярных спикеров.

Публикации. Автором опубликовано 20 работ, связанных непосредственно с электронно-оптическими свойствами прозрачных нанокерамик $MgAl_2O_4$, из них 8 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные Web of Science, Scopus; 12 тезисов, представленных на международных и всероссийских конференциях,

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 150 страниц, включая 57 рисунков, 14 таблиц и библиографический список из 240 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения, апробация работы и структура диссертации

В 1-й главе «Прозрачная оксидная керамика: синтез, структура и электронно-оптические свойства» представлен краткий обзор методов

получения оптических керамик, приведено обоснование перспективности $MgAl_2O_4$ шпинельной оптической керамики. Выполнен анализ фононных, электронных и оптических свойств матрицы алюмомагниевого шпинели. Показано, что особую роль в матрице шпинели играют алюминийевые и магниевые анти-сайт дефекты, обусловленные встраиванием ионов алюминия в регулярные тетраэдрические позиции магния ($Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$) и наоборот. Обсуждается вклад анти-сайт дефектов в модификацию электронно-оптических свойств оптически-активных центров в матрице шпинели в монокристаллическом состоянии.

Рассмотрены электронно-оптические свойства примесных дефектов. Показано, что изменение спектроскопических параметров примесных центров может рассматриваться в качестве маркеров наличия анти-сайт дефектов. Кроме того, проведен анализ взаимодействия матрицы алюмомагниевого шпинели с корпускулярными пучками. Обсуждается роль таких воздействий в формировании собственных дефектов матрицы, а также модификации энергетической структуры примесных оптически-активных центров.

Особое внимание уделено электронно-оптическим свойствам собственных и примесных дефектов шпинели в низкоразмерном состоянии, а также влиянию низкоразмерного состояния на формирование анти-сайт дефектов. Основываясь на проведенном литературном обзоре, были сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во 2-й главе «Исследуемые образцы и экспериментальные методики» приведено описание технологии синтеза объектов исследования, измерительных установок и экспериментальных методик.

Синтез исходных нанопорошков $MgAl_2O_4:Mn$ выполнен «золь-гель» методом. Аттестация полученных образцов выполнена методами рентгеновской дифракции, Рамановской спектроскопией, сканирующей электронной микроскопии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для исследования парамагнитных свойств использовалась ЭПР спектроскопия высокого разрешения на спектрометре ELEXSYS 580, Bruker. Исследование спектрально-люминесцентных свойств выполнено с помощью спектроскопии оптического поглощения, люминесцентной спектроскопии, а также ВУФ спектроскопии и спектроскопии при возбуждении синхротронным пучком. Спектры оптического поглощения были зарегистрированы с помощью спектрофотометра Lambda 35 (Perkin Elmer). Спектры фотолюминесценции и возбуждения регистрировались в импульсном режиме с помощью спектрометра LS-55 (Perkin Elmer). ВУФ спектроскопия выполнена при помощи многофункционального спектроскопического комплекса VuVAS 1000 PL (McPherson). В качестве синхротронного источника выбран накопитель ВЭПП-3 в ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения». Все измерения, представленные в настоящей работе, выполнены при комнатной температуре.

В 3-й главе «Структурно-морфологические особенности прозрачной нанокерамики $MgAl_2O_4$, синтезированной в термобарических условиях» представлены результаты характеристики исследуемых образцов на основе данных

дифракционного анализа, комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Анализ фазового состава исходных нанопорошков, а также нанокерамик, полученных методом термобарического прессования показал, что синтезированные образцы приписываются к кубической фазе $MgAl_2O_4$ с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Обнаружено, что тип структурной модификации (микро-, нано-) влияет на кристаллографические параметры (постоянная решетки, область когерентного рассеяния, микронапряжения) алюмомагниевого шпинели. Метастабильное состояние, сформированное при синтезе прозрачных нанокерамик, приводит к росту микронапряжений, одновременно с этим происходит изменение постоянной решетки, обусловленное конкурирующими процессами катионного перемешивания и температурного расширения структурных единиц кислорода (октаэдров).

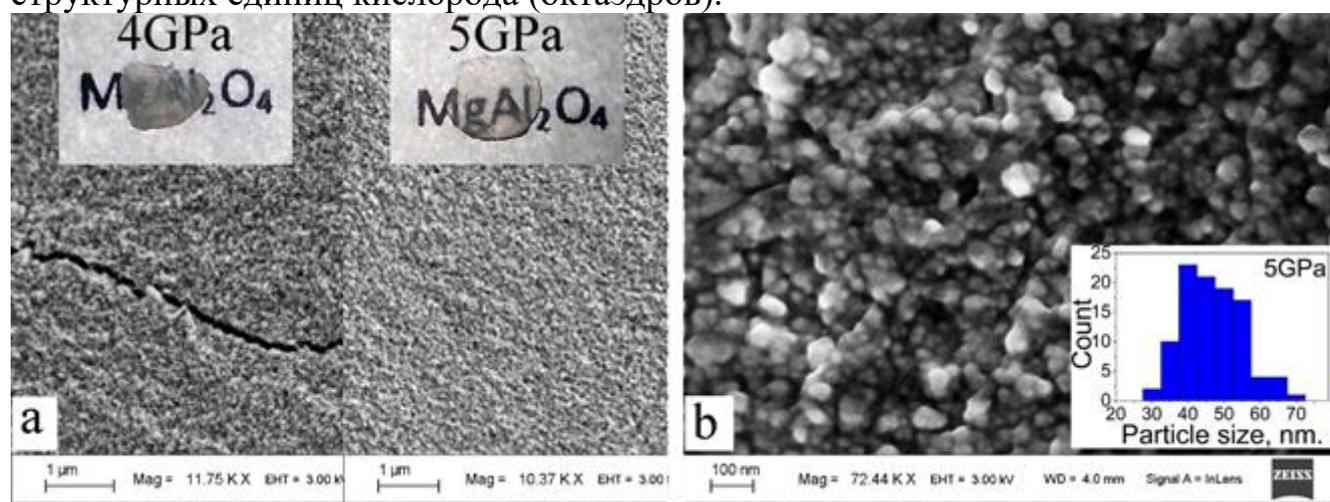


Рисунок 1 – СЭМ керамик, полученных при 4 и 5 ГПа, на вставке приведены фотоснимки соответствующих керамик – а, микрофотография участка микрокерамики полученной при 5 ГПа с большим приближением – б, вставкой снизу слева показано рассчитанное по микрофотографии распределение частиц по размерам.

Исследование методом электронной спектроскопии показало, что нанокерамика формируется благодаря плотной упаковке ~ 47 нм наноразмерных зерен с узким распределением по размеру (± 20 нм), рисунок 1. Размер области когерентного рассеяния кристаллитов, определенный из рентгеновских дифрактограмм составил 37 нм. Таким образом, реальный размер зерен, формирующих нанокерамику на 35% больше, чем рассчитанные по рентгенограммам области когерентного рассеяния, что обусловлено повышенными значениями микронапряжений, а также аморфизацией поверхности кристаллитов. Прозрачность керамики достигается в результате формирования нанозерен, а также малой концентрации пор, и трещин соразмерных с длиной волны проходящего через керамику электромагнитного излучения.

В качестве независимого метода аттестации был выполнен анализ спектров Рамановского рассеяния синтезированных нанокерамик и эталонных образцов. В рамановских спектрах присутствуют характерных для кубической симметрии

колебательные моды, что подтверждает монофазность исследуемых образцов, рисунок 2.

Рост интенсивности колебательных мод нанокерамики, помеченных звездочкой (388 см^{-1} , 721 см^{-1}) является следствием проявления *эффекта «катионного перемешивания»*, характеризующегося локализацией катионов алюминия в положении магния и катионов магния в положении алюминия ($Al^{3+}|Mg^{2+}$, $Mg^{2+}|Al^{3+}$). Кроме того, в нанокерамиках обнаружены дополнительные моды, нехарактерные для эталонов, которые могут быть отнесены, к повышенной дефектности нанокристаллитов, а также к поверхностным колебаниям наноразмерных зерен (на рисунке 2 помечены стрелками).

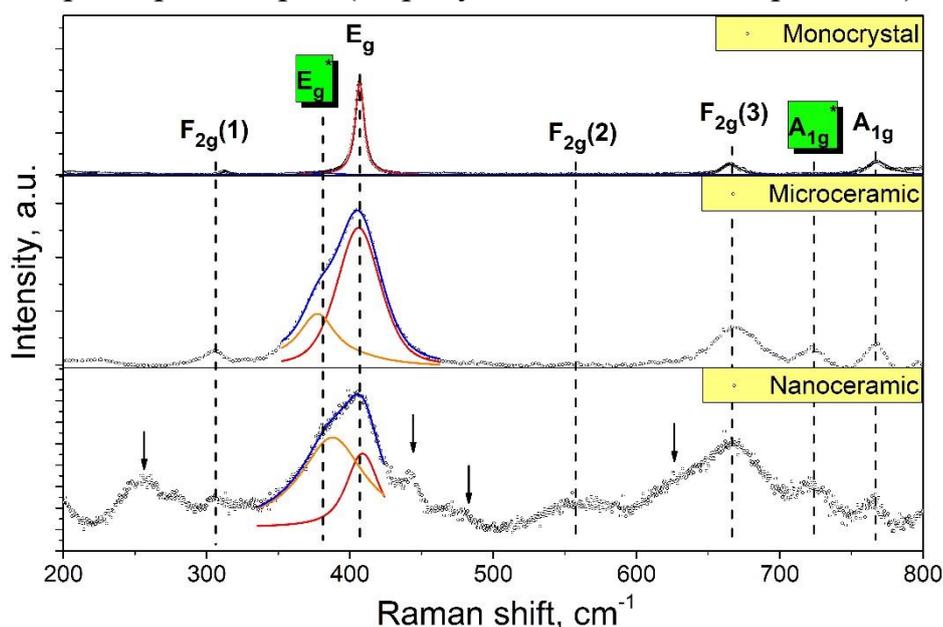


Рисунок 2 – Спектр Рамановского рассеяния монокристалла, микро- и нанокерамики. Пунктирными линиями на графике показаны характерные моды для нормальной шпинели и шпинели с катионным перемешиванием.

Детальный анализ дифрактограмм нестехиометрических нанокерамик, а также нанокерамик легированных ионами марганца синтезированных при разных режимах показал сдвиг предела текучести исследуемых образцов в область меньших значений давления синтеза в результате повышенной концентрации собственных анти-сайт и анионных дефектов. Похожие эффекты для нанокерамик отмечали авторы работы [14].

Кристаллографические характеристики (постоянная решетки, остаточные микронапряжения, область когерентного рассеяния) нанокерамики алюмомагниево-шпинели зависят как от стехиометрии и примесных центров, так и от параметров синтеза. Собственные и примесные дефекты оказывают значительное влияние на фундаментальные структурные характеристики материала в результате ограничения каналов релаксации деформированной атомной решетки.

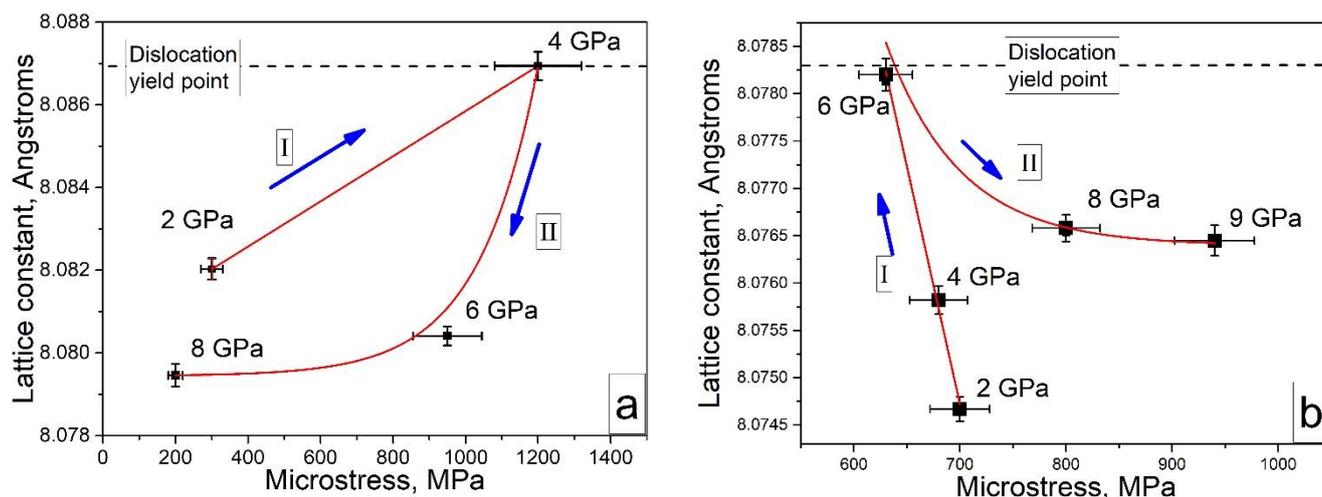


Рисунок 3 – Зависимость постоянной решетки a (Å) от микронапряжений (МПа) в образцах с повышенной нестехиометрией ($Mg_{0,655}Al_{2,30}O_4$) – а; с повышенной концентрацией примесного марганца ($Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$; $x=0,05$) – б. Стрелками на рисунке с показан ход роста давления.

Основываясь на полученных экспериментальных данных был предложен механизм термобарического синтеза прозрачной нанокерамики, который включает в себя две последовательные стадии: I – формирование анти-сайт дефектов, II – компенсация анти-сайт дефектов. Показано, что в нестехиометрической и стехиометрической легированной марганцем нанокерамике I и II стадии формируются за счет разных типов центров ($Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$ и $Mn^{2+}|_{Al^{3+}}$ соответственно), рисунок 3.

В 4-й главе «Парамагнитные свойства нанокерамики $MgAl_2O_4$ » исследованы парамагнитные свойства собственных и примесных дефектов, формирующихся как в результате термобарического синтеза, так и в результате стимуляции электронным пучком.

Сравнительный анализ парамагнитных свойств различных модификаций алюмомагниевого шпинели показывает, что в микрокерамике параметры примесных и собственных центров близки к таковым в монокристалле. В нанокерамике из-за особенностей синтеза и пониженной размерности возникают дополнительные искажения в кристаллической решетке, приводящие к аномальным характеристикам как собственных F^+ , так и примесных Mn^{2+} -центров. Термобарический синтез нанокерамики сопровождается значимыми изменениями параметров ЭПР вакансионных F^+ -центров ($g = 2,007(1) \rightarrow g = 2,005(1)$), а также резким увеличением их концентрации по сравнению с эталоном, рисунок 4.

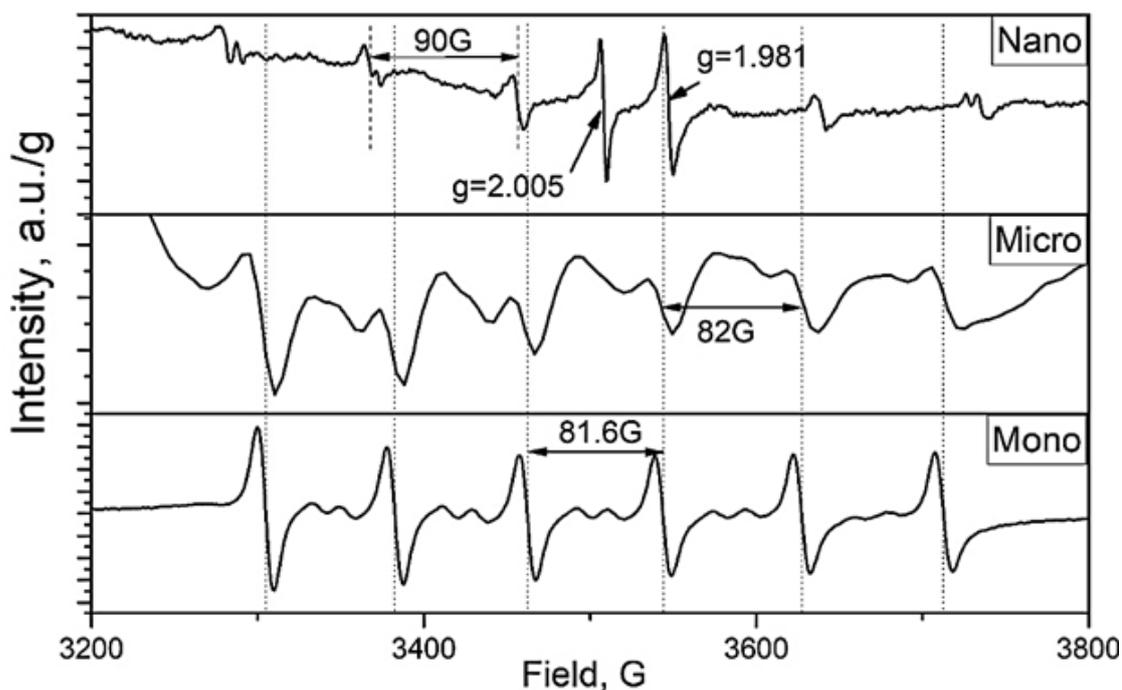


Рисунок 4 – Спектры ЭПР монокристаллического образца (Mono), микрокерамики (Micro) и нанокерамики (Nano) алюмомагниевого шпинели. Пунктирными линиями показаны полосы характерные для СТС иона Mn^{2+} в монокристалле.

В нестехиометрической нанокерамике F^+ центры чувствительны к фазовому переходу шпинели из кубической модификации в орторомбическую. Указанный переход обеспечивает изменение спектральных параметров ЭПР F^+ -центра (g -фактора и ширины резонансной линии), а также формирование дополнительного сигнала в ЭПР спектре за счет понижения симметрии решетки. С учетом того, что при нормальных условиях орторомбическая фаза метастабильна, парамагнитные F^+ -центры можно рассматривать как индикаторы присутствия микроскопических включений орторомбической фазы в нанокерамике с кубической структурой.

Обнаружено, что в нанокерамике примесные парамагнитные Mn^{2+} центры характеризуются параметрами ЭПР сигналов, принципиально отличающимися от таковых в спектрах микрокерамических образцов. Аномально высокое значение константы СТС $A = 91$ Гс обусловлено октаэдрическим окружением парамагнитного Mn^{2+} иона в отличие от тетраэдрической координации, свойственной нормальной шпинели.

Наблюдаемые особенности спектров ЭПР нанокерамики коррелируют с соответствующим уменьшением параметра a кубической элементарной ячейки и проявлением эффекта «сжатия» решетки в наноструктурном состоянии. В

результате синтеза нанокерамик $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ при давлениях $P > 4$ ГПа и малых концентрациях допанта ($x \leq 0,00005$) ионы марганца стабилизируются в решетке преимущественно в диамагнитном состоянии.

Обнаружено, что в нанокерамике два сигнала СТС примесных Mn^{2+} с отличающимися константами СТС ($A_1 = 91$ Гс и $A_2 = 87$ Гс) в ЭПР спектре соответствуют двум различным типам парамагнитных центров, отличающихся спин-релаксационными характеристиками, рисунок 5.

На основании присутствия двух отличающихся парамагнитных марганцевых центров были предложены механизмы зарядовой компенсации и структурные модели парамагнитных анти-сайт дефектов $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}/([Al^{3+}]_{Mg^{2+}})$ и $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}/(F^+)$ в нанокерамике, рисунок 6.

Указанные механизмы зарядовой компенсации основаны на результатах анализа аномальных спектроскопических характеристик ЭПР дефектных центров с учетом эффекта «катионного перемешивания».

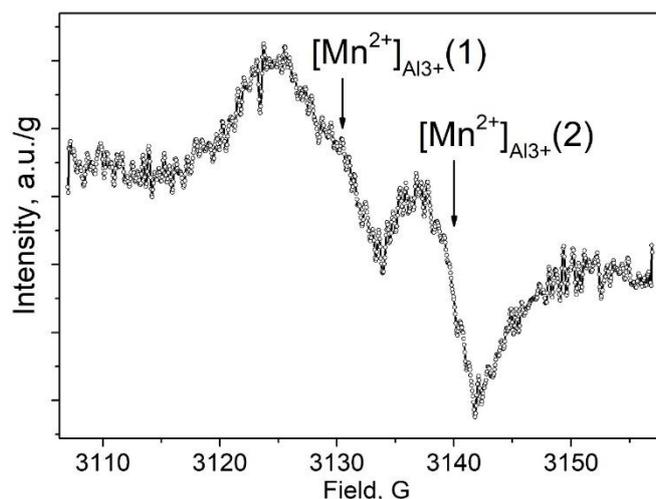


Рисунок 5 – Первая компонента СТС примесного Mn^{2+} в нанокерамике. Показано наличие двух сигналов, образующих полосу сверхтонкой структуры.

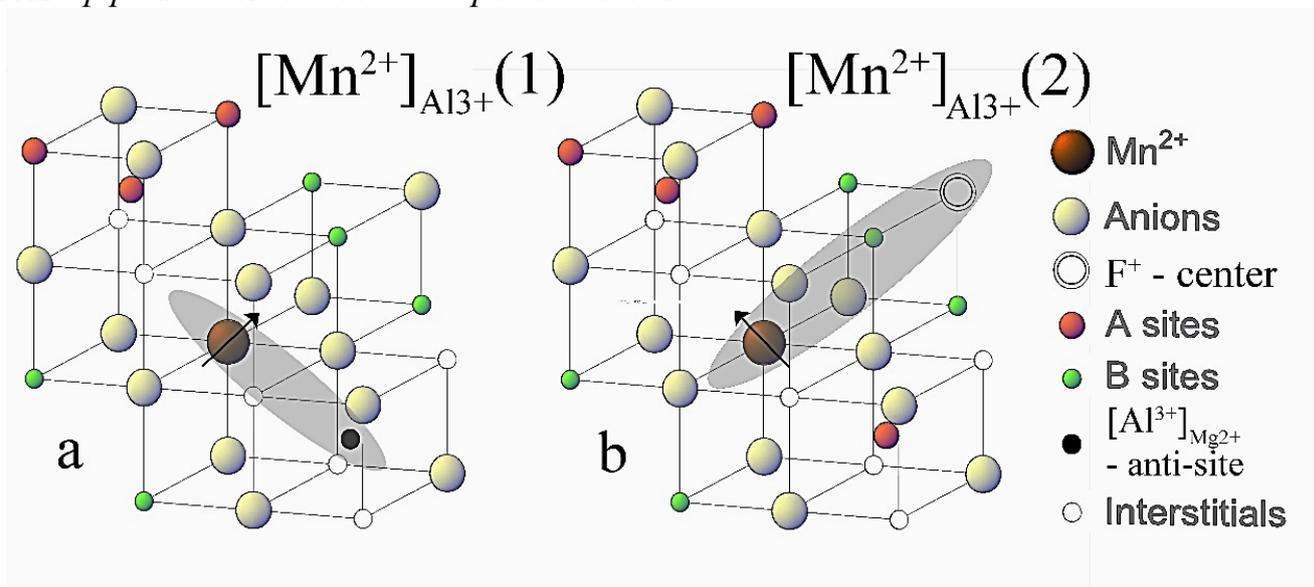


Рисунок 6 – Схема зарядовой компенсации примесного Mn^{2+} с участием анти-сайт дефекта (а), F^+ – центра (б). Серым цветом на схеме указано направление взаимодействия.

Результаты исследования спектров ЭПР в диапазоне СТС Mn^{2+} в матрице шпинели, полученной различными методами синтеза, представляют интерес для

моделирования локальных взаимодействий примесного Mn^{2+} с матрицей и, кроме того, для изучения оптических характеристик таких центров.

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что метод синтеза нанокерамики оказывает существенное влияние на структурные свойства, открывая возможность управлять таковыми на микроуровне.

В 5-й главе «Оптическое поглощение и люминесценция нанокерамики $MgAl_2O_4$ » Представлены результаты исследования абсорбционно-релаксационных процессов в собственных и примесных оптически-активных центрах нанокристаллической оптической керамике шпинели.

В результате исследования методом спектроскопии оптического поглощения установлено, что в нанокерамике, синтезированной в термобарических условиях в отсутствие радиационного воздействия, формируются оптически активные F и F^+ центры. На основе комплексного анализа рентгеноструктурных данных, ЭПР и оптической спектроскопии установлено, что указанные F^+ центры являются зарядовыми компенсаторами марганцевых $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}$ анти-сайт дефектов в $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ ($x = 0,00005$; $x = 0,005$).

Дополнительно, в прозрачной нанокерамике спектроскопией оптического поглощения выполнено исследование анионных дефектов, сформированных при облучении ускоренными электронами. Обнаружено формирование дополнительных F и F^+ центров под действием 130 кэВ электронов. Присутствие указанных центров обусловлено наличием незаряженных вакансионных дефектов в анионной подрешетке, образующихся в результате синтеза.

Комплексный анализ спектроскопических характеристик оптического поглощения и ЭПР F^+ центров показал, что в нанокерамике алюмомагниевого шпинели F^+ центры демонстрируют аномально высокую силу осциллятора ($f = 0,8$), таблица 1.

Таблица 1 – Концентрация F^+ – центров и расчетные значения силы осциллятора для монокристалла, микро- и нанокерамики алюмомагниевого шпинели.

образец	Моно-кристалл	Микро-керамика	Нано-керамика
FWHM, eV	0,68	0,8	0,73
Коэффициент поглощения в максимуме полосы F^+ центров $K_m, см^{-1}$	9,5	7	14
Концентрация F^+ центров, $см^{-3}$	$2,5 \times 10^{17}$	$6,9 \times 10^{17}$	$3,2 \times 10^{18}$
Сила осциллятора, f	0,04	0,09	0,8

На основе результатов фотолюминесцентной спектроскопии выполнена оценка силы кристаллического поля (Dq) и параметров Рака ионов Mn^{2+} . В нанокерамике $Dq = 839 \text{ см}^{-1}$, $B = 732$, тогда как в эталонном образце микрокерамики $Dq = 834 \text{ см}^{-1}$, $B = 729$. Показано, что в нанокерамике примесные ионы марганца стабилизируются в диамагнитном Mn^{3+} состоянии и локализуются в октаэдрической координации. Установленные изменения Dq и B примесного Mn^{2+} иона в разных структурных состояниях шпинели коррелируют с результатами ЭПР спектроскопии, свидетельствующие о росте ковалентной составляющей в

наностоянии. Аномальные значения параметров ЭПР и оптической спектроскопии собственных и примесных дефектов обусловлены *эффектом «сжатия»* решетки при термобарическом синтезе.

В оптической керамике MgAl_2O_4 методом рентгеновской спектроскопии при комнатной температуре в результате синхротронного возбуждения на ряду с примесными и собственными центрами свечения обнаружена новая полоса люминесценции с максимумом 5,1 эВ, которая интерпретирована как свечение связанных экситонов на анти-сайт дефектах ($\text{Al}^{3+}_{|\text{Mg}^{2+}}$, $\text{Mg}^{2+}_{|\text{Al}^{3+}}$) рисунок 7.

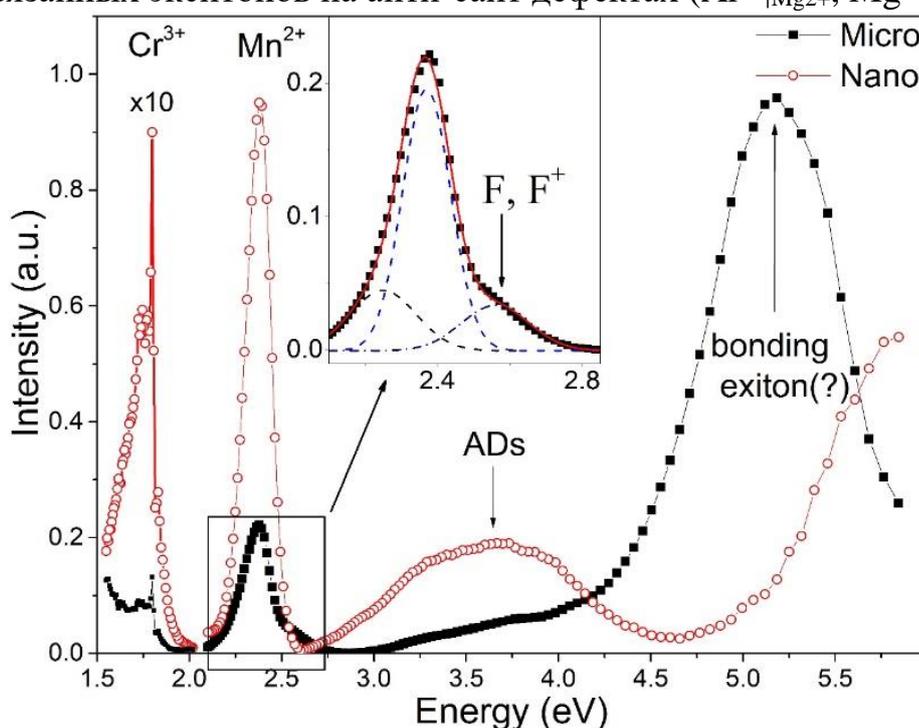


Рисунок 7 – Спектры рентгенолюминесценции микро- и нанокерамики АМШ.

Исследование возбужденных состояний керамики алюмомагниево-шпинели показывает, что примесные центры типа Cr^{3+} , Mn^{2+} , а также экситонное свечение имеют времена жизни, превышающие наносекундный диапазон. Возбужденные состояния собственных F^+ центров, а также центров, сформированных на анти-сайт дефектах характеризуются наносекундной кинетикой.

В отличие от экситонов в радиационно-модифицированных монокристаллах и микрокерамике шпинели, особенность экситонов в нанокерамике заключается в их пространственном ограничении за счет малого размера зерен, а также повышенной энергии связи, что обуславливает свечение при комнатной температуре, и кроме того, синий сдвиг полосы люминесценции.

В 6-й главе «Плазмонные наночастицы меди в оптической керамике MgAl_2O_4 » представлены результаты синтеза плазмонных наночастиц меди при импульсной ионной имплантации матрицы нанокристаллической оптической керамики шпинели. Выполнена оценка электронных, фононных, оптических, парамагнитных, а также ЭПР свойств керамики до и после ионной имплантации. Проведен анализ плазмонных характеристик имплантированной оптической керамики.

В главах 4 и 5 рассматриваются процессы дефектообразования в результате воздействия ускоренного пучка электронов с матрицей шпинели. Наибольший отклик такое взаимодействие находит в анионной подрешетке (формирование F центров, их ионизация и т.д.). Исследование радиационной стойкости катионной подрешетки шпинели, а также её модификация выполнены в результате импульсной ионной имплантации.

Импульсная ионно-лучевая модификация прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ ионами Cu^{2+} с энергией 30 кэВ проведена с использованием диапазона флюенсов от $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Установлено, что ионная бомбардировка при малых флюенсах имплантации (до $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) стимулирует радиационный отжиг анионных дефектов в матрице. Повышение дозы имплантации ведет к образованию собственных дефектов в анионной подрешетке, в результате доминирования процессов дефектообразования над процессами радиационного отжига, рисунок 8.

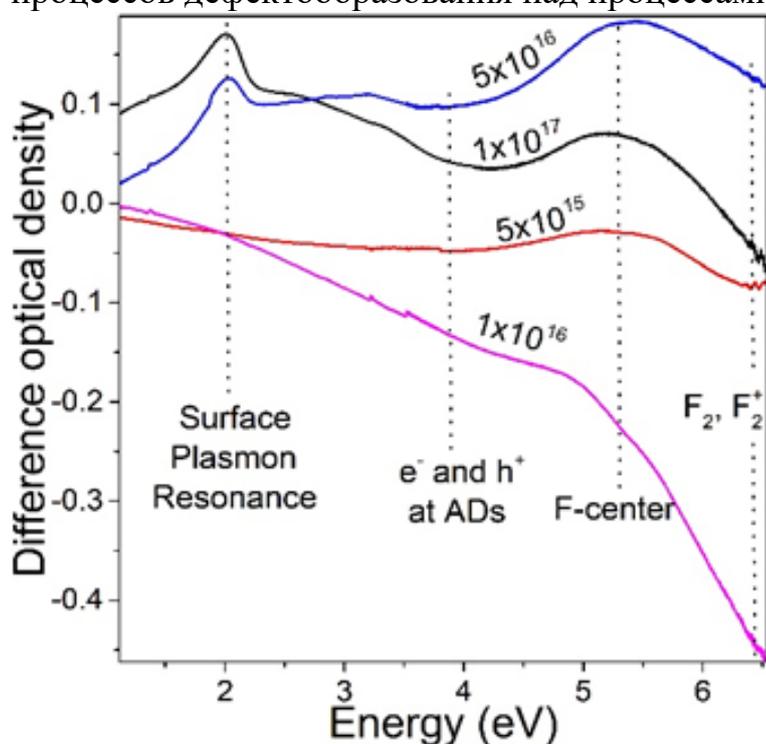


Рисунок 8 – Спектры наведенного оптического поглощения прозрачных керамик, модифицированных разными дозами имплантации.

В результате импульсной ионной имплантации микрокерамик $MgAl_2O_4$ ионами Cu^{2+} с плотностью потока более $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в приповерхностном слое формируются металлические наночастицы меди. Такие наночастицы поглощают электромагнитную энергию по механизму поверхностного плазмонного резонанса.

Основываясь на проведенном анализе структурных и электронно-оптических характеристик имплантированных керамик разработана концептуальная модель формирования металлических наночастиц меди в имплантируемом слое, заключающаяся в пошаговом присоединении медного иона к нейтральному кластеру, с последующей пассивацией кластера электроном, рисунок 9.

Анализ модели свидетельствует о возможности управления размерами синтезируемых наночастиц, с помощью дополнительной стимуляции электронных ловушек заряженного стока мощным когерентным излучением.

Синтезируемые в результате импульсной ионной имплантации наночастицы меди формируют “Core – Shell” структуры, ядром которых выступает металлический медный кластер (Core), а поверхность кластера представляет собой окисленный слой меди (Shell). Обнаружен эффект усиления рамановских мод окисленной меди в результате возбуждения в пик поверхностного плазмона. Предполагается, что упомянутый эффект обусловлен структурой ядро-оболочка наночастиц меди.

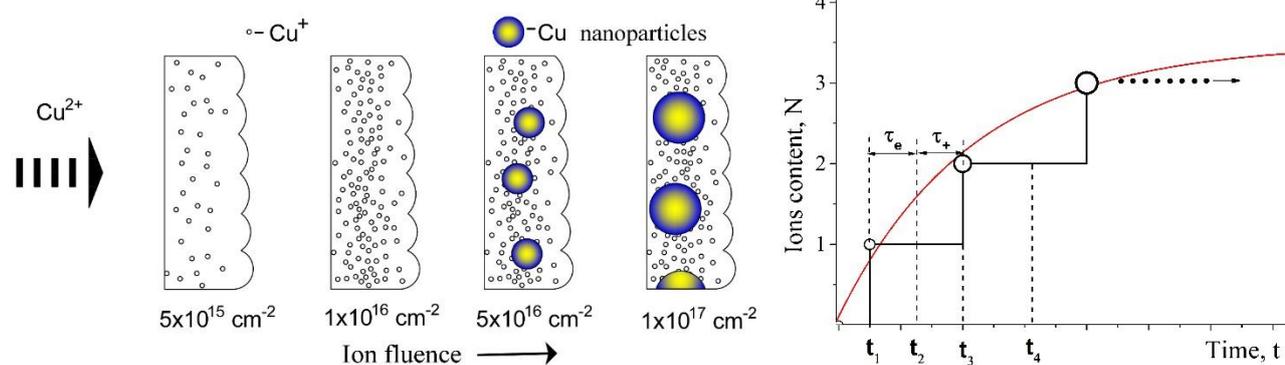


Рисунок 9 – Слева - схематичное изображение роста плазмонных наночастиц в результате импульсной ионной имплантации, справа – динамика роста металлической наночастицы при ионной имплантации.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы

1. Выполнен термобарический синтез прозрачных нанокерамик алюмомагниевого шпинели, основанный на оригинальной методике прессования в тороидальной камере. Показана принципиальная возможность получения оптической прозрачности в MgAl_2O_4 как при сильной нестехиометрии, так и легировании ионами с незаполненной $3d$ оболочкой.

2. На основе данных Рамановской спектроскопии и рентгено-фазового анализа установлено, что термобарический синтез нанокерамик характеризуется двумя стадиями. На первой стадии «I» формируются избыточные анти-сайт дефекты. На второй стадии «II» происходит компенсация анти-сайт дефектов. В легированных марганцем нанокерамиках «II» стадия замедляется из-за формирования марганцевых анти-сайт дефектов.

3. Для примесных Mn^{2+} дефектов в сверхтонкой структуре ЭПР спектра обнаружена аномальная константа сверхтонкого расщепления, характеризующая локализацию марганцевых центров в анти-сайт позициях.

4. На основе данных ЭПР спектроскопии установлено формирование двух типов марганцевых анти-сайт дефектов $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}/([\text{Al}^{3+}]_{\text{Mg}^{2+}})$ и $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}/(\text{F}^+)$, отличающихся локальным окружением и механизмами зарядовой компенсации. Кроме того, показано, что термобарический синтез ведет к формированию технологических F и F^+ центров в матрице.

5. На основе данных оптической спектроскопии и фотолюминесценции собственных и примесных центров установлено, что нанокерамики характеризуются повышенной силой кристаллического поля, обусловленной эффектом сжатия решетки. С эффектом сжатия решетки в нанокерамиках также

связан обнаруженный рост силы осциллятора собственных F^+ центров на порядок величины $f \approx 0,8$.

6. Полоса люминесценции в УФ спектральной области обусловлена свечением связанных на анти-сайт дефектах экситонов. В нанокерамике, в результате повышенной энергии связи экситонов наблюдается «синий» сдвиг полосы люминесценции, обусловленный «конфайнмент эффектом».

7. В результате импульсной ионной имплантации микрокерамик $MgAl_2O_4$ медью в приповерхностном слое формируются металлические наночастицы меди. Такие наночастицы поглощают электромагнитную энергию посредством механизма поверхностного плазмонного резонанса. Ионная бомбардировка при малых флюенсах имплантации (до $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) стимулирует радиационный отжиг анионных дефектов в матрице. Повышение дозы имплантации ведет к образованию собственных дефектов в анионной подрешетке, в результате доминирования процессов дефектообразования над процессами радиационного отжига.

8. Синтезируемые наночастицы меди характеризуются структурой типа “Core – Shell”, где в качестве ядра выступает металлический медный кластер (Core), а поверхность кластера представляет собой окисленный слой меди (Shell). Обнаружен эффект усиления рамановских мод окисленной меди в результате возбуждения в пик поверхностного плазмона. Механизм усиления подразумевает безызлучательный перенос энергии электронной подсистемы к ионному остову наночастицы в момент плазмонного резонанса.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muche D.N.F. Grain boundary energy, disordering energy and grain growth kinetics in nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel / D.N.F. Muche [et al.] // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 149. – P. 302-311.
2. Sepulveda J.L. High-performance spinel ceramics for IR windows and domes / J.L. Sepulveda [et al.] // *Window and Dome Technologies and Materials XII* / J.L. Sepulveda [et al.]. – SPIE, 2011. – V. 8016. – P. 801604.
3. Young K.M. Diagnostics for Experimental Thermonuclear Fusion Reactors 2 / K.M. Young // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. – 1999. – V. 41. – № 3.
4. Riedl C. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC (0001) / C. Riedl, U. Starke // *Materials Science Forum*. – 2009. – V. 615 617. – № 41. – P. 219-222.
5. Lushchik A. Creation and thermal annealing of structural defects in neutron-irradiated $MgAl_2O_4$ single crystals / A. Lushchik [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2018. – V. 435. – P. 31-37.
6. Gritsyna V.T. Radiation-induced luminescence in magnesium aluminate spinel crystals and ceramics / V.T. Gritsyna [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2006. – V. 250. – № 1-2 SPEC. ISS. – P. 342-348.
7. Zou Y. Nanosintering mechanism of $MgAl_2O_4$ transparent ceramics under high pressure / Y. Zou [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 123. – № 2-3. – P. 529-533.
8. Głuchowski P. Luminescence studies of Cr^{3+} doped $MgAl_2O_4$ nanocrystalline powders / P. Głuchowski [et al.] // *Chemical Physics*. – 2009. – V. 358. – № 1-2. – P. 52-56.
9. Guo S. Effect of pretreated microstructure on subsequent sintering performance of $MgAl_2O_4$ ceramics / S. Guo [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 6. – P. 7544-7551.
10. Mlcak R. Cathodoluminescence of Mn^{2+} centers in $MgAl_2O_4$ spinels / R. Mlcak, A.H. Kitai // *Journal of Luminescence*. – 1990. – V. 46. – № 6. – P. 391-396.
11. Costantini J.M. Color-center production and recovery in electron-irradiated magnesium

- aluminate spinel and ceria / J.M. Costantini [et al.] // Journal of Physics Condensed Matter. – 2016. – V. 28. – № 32. – P. 325901.
12. Ibarra A. High-dose neutron irradiation of MgAl₂O₄ spinel: Effects of post-irradiation thermal annealing on EPR and optical absorption / A. Ibarra [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – V. 336. – № 2-3. – P. 156-162.
13. Mironova-Ulmane N. Luminescence and EPR spectroscopy of neutron-irradiated single crystals of magnesium aluminium spinel / N. Mironova-Ulmane [et al.] // Radiation Measurements. – 2016. – V. 90. – P. 122-126.
14. Cho J. High temperature deformability of ductile flash-sintered ceramics via in-situ compression / J. Cho [et al.] // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 1-9.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Kiryakov A. N.** Morphological and electron-optical properties of aluminium-magnesium spinel nanoceramics doped with gadolinium ions / A.N. Kiryakov, A.F. Zatsepin, A.I. Slesarev, T.V. Dyachkova, Y.G. Zainulin, M.A. Mashkovtsev, G. Yakovlev, A.S. Vagapov, // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2018. – Т. 2015. – №. 1. – С. 020039; 0,55 / 0,30 п.л. (Web of Science, Scopus).
2. **Kiryakov A. N.** Microstructure of luminescent MgAl₂O₄ nanoceramics / A.N. Kiryakov, A.F. Zatsepin, T.V. Dyachkova, A.P. Tytunyunnik, Y.G. Zainulin, G. Yakovlev, V.A. Pustovarov, D.R. Bautimirov, // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – Institute of Physics Publishing, 2018. – Т. 443. – №. 1. – С. 012014; 0,66 / 0,20 п.л. (Scopus).
3. **Kiryakov A. N.** Modification of MgAl₂O₄ Electron-Optic Properties by Pulsed Ion Beam / A.F. Zatsepin, A.N. Kiryakov, D.A. Zatsepin, N.V. Gavrilov // Physics of Atomic Nuclei. – 2019. – Т. 82. – №. 11. – С. 1558-1564; 0,66 / 0,2 п.л. (Web of Science, Scopus).
4. **Kiryakov A. N.** Low temperature ESR of MgAl₂O₄ nanoceramics / V.A. Dutov, A.N. Kiryakov, A.F. Zatsepin, D.R. Bajtimirov, T.V. Dyachkova, A.P. Tytunnyuk, Yu.G. Zainulin // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – Т. 2174. – №. 1. – С. 020097; 0,55 / 0,3 п.л. (Scopus).
5. **Kiryakov A. N.** Optically active centers in MgAl₂O₄ ceramics induced by 10 MeV electron beam / A.S. Vagapov, A.N. Kiryakov, A.F. Zatsepin, Yu.V. Shchapova, E.V. Gol'Eva // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – Т. 2174. – №. 1. – С. 020182; 0,55 / 0,3 п.л. (Scopus).
6. **Kiryakov A. N.** Paramagnetic Mn Antisite Defects in Nanoceramics of Aluminum–Magnesium Spinel / A.F. Zatsepin, A.N. Kiryakov, D.R. Baytimirov, T.V. Dyachkova, A.P. Tyutyunnik, Y.G. Zainulin, // Physics of the Solid State. – 2020. – Т. 62. – №. 1. – С. 137-143; 0,66 / 0,4 п.л. (Web of Science, Scopus).
7. **Kiryakov A. N.** Ion-beam synthesis of copper nanoparticles in transparent ceramics of aluminum-magnesium spinel / A.F. Zatsepin, A.N. Kiryakov, D.A. Zatsepin, N.V. Gavrilov, B.L. Oksengendler // Vacuum. – 2020. – Т. 175. – С. 109243; 0,66 / 0,2 п.л. (Web of Science, Scopus).
8. **Kiryakov A. N.** Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel implanted with copper ions / A.F. Zatsepin, A.N. Kiryakov, D.A. Zatsepin, Y.V. Shchapova, N.V. Gavrilov // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – С. 154993; 0,88 / 0,3 п.л. (Web of Science, Scopus).

Тезисы

9. А.Ш. Вагапов, **А.Н. Киряков** Исследование кривых термолюминисценции MgAl₂O₄:Gd в разных спектральных полосах // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2018», Екатеринбург, 2018; 0,15 / 0,09 п.л.

10. **A.N. Kiryakov**, A.F. Zatsepin, E.V. Golyeva, V.A. Pustovarov Optically active defects induced by electron beam in transparent $MgAl_2O_4$ ceramics // A book of abstracts «Association of Sino-Russian technical universities», Yekaterinburg, 2018; 0,11 / 0,05 п.л.
11. **A.N. Kiryakov**, A.F. Zatsepin, V.A. Pustovarov, T.V. Dyachkova Microstructure and luminescent properties of transparent $MgAl_2O_4$ nanoceramics // A book of abstracts International conference «Scanning probe microscopy and workshop Modern nanotechnology – SPM-2018», Yekaterinburg, 2018; 0,11 / 0,05 п.л.
12. **А.Н. Киряков**, А.Ф. Зацепин, Д.Р. Байтимиров, С.Ф. Конев, Т.В. Дьячкова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, Е.В. Гольева Оптически активные центры прозрачных микро- и нанокерамик алюмомагниево-шпинели // Тезисы докладов VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высококачественные вещества – ФНМ 2018», Суздаль, 2018; 0,15 / 0,09 п.л.
13. **А.Н. Киряков**, А.Ф. Зацепин, В.А. Пустоваров, Т.В. Дьячкова, Ю.Г. Зайнулин, Е.В. Гольева Рентгенолюминесценция микро- и нанокерамики $MgAl_2O_4$ // Тезисы докладов XIX Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–19), Екатеринбург, 2018; 0,11 / 0,05 п.л.
14. А.Ф. Зацепин, **А.Н. Киряков**, Д.А. Зацепин, Н.В. Гаврилов Плазменная модификация ионами меди оптической керамики алюмомагниево-шпинели // Тезисы докладов V Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии-ЛаПлаз 2019», Москва, 2019; 0,15 / 0,09 п.л.
15. А.Ш. Вагапов, **А.Н. Киряков**, А.Ф. Зацепин, Ю.В. Щапова, Е.В. Гольева, В.А. Дутов Влияние 10МэВ пучка электронов на люминесцентные свойства примесных центров $MgAl_2O_4$ // Тезисы докладов VI Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2019», Екатеринбург, 2019; 0,15 / 0,09 п.л.
16. В.А. Дутов, **А.Н. Киряков**, А.Ф. Зацепин, Д.Р. Байтимиров, Т.В. Дьячкова, А.Ш. Вагапов Новый центр ЭПР в прозрачной нанокерамике $MgAl_2O_4$ // Тезисы докладов VI Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2019», Екатеринбург, 2019; 0,15 / 0,09 п.л.
17. А.Ф. Зацепин, **А.Н. Киряков**, Д.А. Зацепин, Н.В. Гаврилов, Ю.В. Щапова, Т.В. Штанг, А.Ш. Вагапов Оптические свойства и электронная структура прозрачной керамики алюмомагниево-шпинели имплантированной ионами меди // Тезисы докладов XXIV Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью», Москва, 2019; 0,2 / 0,1 п.л.
18. A. Zatsepin, D. Zatsepin, N. Gavrilov, J. Shchapova, **A. Kiryakov** Ion beam stimulated defects in transparent $MgAl_2O_4$ ceramic // 21st International conference on surface modification of materials by ion beams (SMMIB-2019), Tomsk, 2019; 0,11 / 0,05 п.л.
19. **A.N. Kiryakov**, A.F. Zatsepin, B.L. Oksengendler Some physical principles realized in the matrix of $MgAl_2O_4$ modified by copper nanoparticles // book of abstracts The ninth International conference “Modern problems of nuclear physics and nuclear technologies”, Tashkent, 2019; 0,2 / 0,1 п.л.
20. **А.Н. Киряков**, А.Ф. Зацепин, Т.В. Дьячкова, А.П. Тютюнник, Ю.Г. Зайнулин, А.В. Фокин Точечные дефекты прозрачных нанокерамик $MgAl_2O_4$ легированных марганцем // Тезисы докладов V Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии-ЛаПлаз 2019», Москва, 2020; 0,2 / 0,15 п.л.

Подписано в печать 13.01.2021 Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная Печать офсетная Усл.печ.л.1.5
Заказ №8030 Тираж 95экз.

Отпечатано в типографии
ООО «Издательство УМЦ УПИ»
Г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2
Тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17