

терна алюминию высокой чистоты и ее величина несколько увеличивается с повышением плотности тока анодирования. Здесь же наблюдается

УДК 535.34, 535.37

### НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ШИРОКОПОЛОСНОЙ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ: СТЕКЛОКЕРАМИКА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ И КРИСТАЛЛЫ $\text{Bi}^+:\text{CsCdCl}_3$

Лойко П.А.<sup>1</sup>, Романов А.Н.<sup>2</sup>, Дымшиц О.С.<sup>3</sup>, Трусов Л.А.<sup>2</sup>,  
Втюрина Д.Н.<sup>4</sup>, Корчак В.Н.<sup>4</sup>, Скопцов Н.А.<sup>1</sup>, Юмашев К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация

<sup>3</sup> ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>4</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Российская Федерация

Октаэдрически координированные ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в кристаллах шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  характеризуются широкой полосой люминесценции в области 1–1.4 мкм (максимум полосы соответствует длине волны излучения 1.15 мкм, а общая ширина на полувысоте FWHM более 200 нм). Эта люминесценция связана с излучательной релаксацией с низшего возбужденного состояния  ${}^3\text{T}_{2g}$  в основное  ${}^3\text{A}_{2g}$  и может возбуждаться излучением InGaAs лазерных диодов с длиной волны излучения 960 нм, соответствующей полосе поглощения  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ .

Альтернатива сложной технологии синтеза монокристаллов – управляемое выращивание в стеклянной матрице наноразмерных кристаллов шпинелей  $\text{XAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{X} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Li}$ ), содержащих ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , путем вторичной термической обработки исходного никель-содержащего стекла. Под влиянием неоднородного уширения величина FWHM для полосы люминесценции достигает 250–300 нм, а искажение структуры шпинели приводит к смещению максимума полосы в области 1.1–1.3 мкм. Это обуславливает привлекательность таких материалов для широкополосного усиления лазерного излучения.

Стекла, поли- и моно-кристаллы с ионами висмута также обладают интенсивной люминесценцией в области 1–1.5 мкм (FWHM до 300 нм), а характерное время затухания люминесценции может составлять сотни мкс. Известны висмут-содержащие силикатные, боратные, фосфатные, хлоридные стекла, хлоридные кристаллы  $\text{KAlCl}_4$ ,  $\text{KMgCl}_3$ ,  $\text{TlCl}$ . Было показано, что ответственными за ИК люминесценцию в висмут-содержащих материалах являются соединения висмута в низкой степени окисления (субвалентные соединения): люминесценция была зарегистрирована для одновалентного катиона  $\text{Bi}^+$ , а также поликатионов  $\text{Bi}_5^{3+}$ ,  $\text{Bi}_2^{4+}$ ,  $\text{Bi}_8^{2+}$ . Это обуславливает интерес к висмут-содержащим кристаллам как активным средам для лазеров с перестройкой длины волны выходного излучения.

В настоящей работе по методу Бриджмена были получены монокристаллические образцы  $\text{CsCdCl}_3$ , легированные  $\text{Bi}^+$ . Синтез производился

лучшее совпадение толщин  $d(\text{Al}_2\text{O}_3)$  измеренных и расчетных, а также более высокие значения пробивных напряжений и меньшие токи утечки.

на основе хлоридов  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{BiCl}_3$ , которые смешивались в заполненном аргоном сухом боксе и помещались в кварцевый контейнер для роста кристаллов вместе с избытком металлического висмута. В процессе плавления, некоторое количество металлического висмута реагировало с трихлоридом висмута, образуя монокатион  $\text{Bi}^+$  в расплаве, который в дальнейшем входил в состав кристалла  $\text{CsCdCl}_3$  в виде изоморфной примеси замещения. Фотография полученных кристаллов показана на рисунке 1.



Рисунок 1 – Фотография синтезированных монокристаллов  $\text{CsCdCl}_3$  с ионами  $\text{Bi}^+$

Исследована широкополосная ИК люминесценция данных кристаллов, рисунок 2. Спектры фотолюминесценции регистрировались на монохроматоре ARC SpectraPro SP-305 при помощи InGaAs фотодетектора.

В работе также исследованы спектрально-люминесцентные свойства стеклокерамики с нанокристаллами  $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . В исходное цинково-алюмо-силикатное стекло, допированное оксидом никеля  $\text{NiO}$  (0.1–1 мол%), была введена смесь катализаторов кристаллизации,  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ . Стекло синтезировалось при температуре ~1580 °С. Для формирования нанокристаллов исходное стекло подвергалось вторичной термообработке при температуре 800 °С в течение 6 ч (первая ступень) и при температурах 900–1100 °С в течение

6 ч (вторая ступень). Выделение кристаллической фазы подтверждено методом РФА. Полученные образцы имели высокое оптическое качество, рисунок 3.

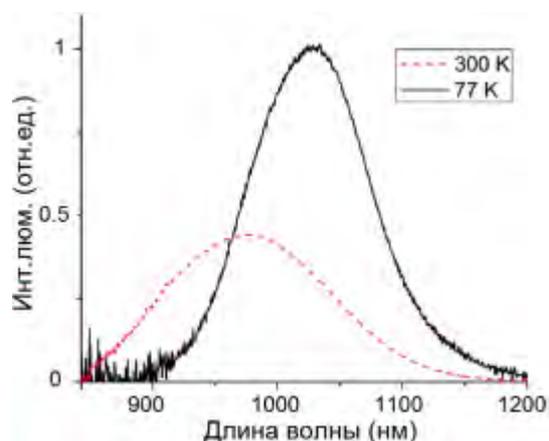


Рисунок 2 – Спектр ИК-люминесценции кристалла  $\text{Bi}^{3+}:\text{CsCdCl}_3$  (длина волны возбуждения 615 нм) при температурах 77 и 300 К.



Рисунок 3 – Фотография прозрачной стеклокерамики с нанокристаллами ганита  $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Структура спектров поглощения образцов стекол, прошедших термообработку, определяется поглощением преимущественно октаэдрически координированных ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , вошедших в кристаллы ганита (рисунок 4). Полосы в области  $9800 \text{ см}^{-1}$ ,  $12800 \text{ см}^{-1}$  и  $15800 \text{ см}^{-1}$  связаны с переходами из основного  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F})$  состояния в возбужденные  ${}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$ ,  ${}^1\text{E}_g({}^1\text{D})$  (переход запрещен по спину) и  ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ , соответственно. Это согласуется с поглощением «объемных» кристаллов шпинели  $\text{Ni}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , изоструктурных ганиту.

Часть ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , входящих в кристаллическую фазу шпинели, находится в тетраэдрических позициях (доля тетраэдрически координированных ионов никеля в кристаллах шпинелей составляет 10-25%). Это видно по структурированию полосы в спектре поглощения, лежащей в области  $15000\text{--}18000 \text{ см}^{-1}$ . В частности, переход  ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$  для тетраэдрически коорд. ионов проявляется в виде полосы с максимумом  $\sim 16800 \text{ см}^{-1}$ . Плохо разрешенная полоса с максимумом  $\sim 8900 \text{ см}^{-1}$  также связана с поглощением тетраэдрически коорд. ионов – переход  ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F})$ .

Спектры люминесценции образцов стеклокерамики при возбуждении на длине волны 960 нм приведены на рисунке 4 (ИК люминесценция для

исходных стекол отсутствует). При увеличении температуры термической обработки интегральная интенсивность люминесценции возрастает. Для стеклокерамики, обработанной при  $800^\circ\text{C}/6\text{ч}+1100^\circ\text{C}/6\text{ч}$ , длина волны, соответствующая максимуму полосы люминесценции, составляет 1230 нм (ширина полосы на полувысоте FWHM – 250 нм). Люминесценция связана с излучательными переходами с нижнего возбужденного состояния октаэдрически координированных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (канал  ${}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F})$ ).

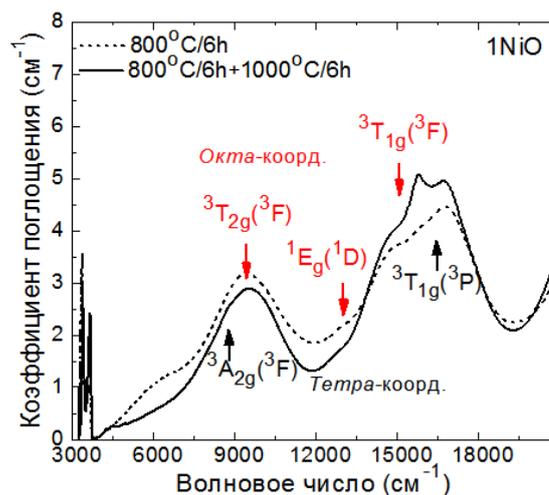


Рисунок 3 – Спектры поглощения стеклокерамики с нанокристаллами ганита  $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

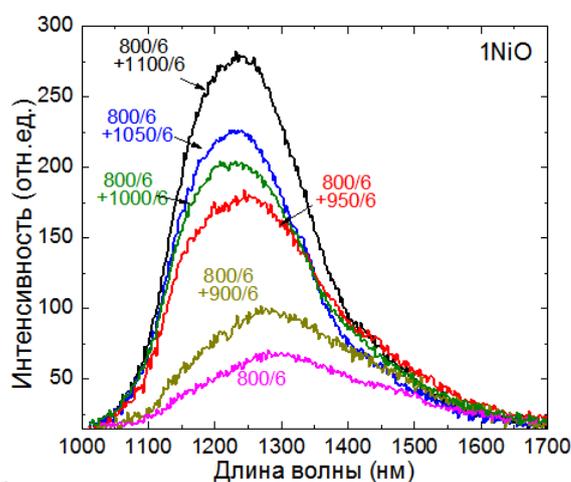


Рисунок 4 – Спектры люминесценции образцов ситаллов, содержащих наноразмерные кристаллы ганита  $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Измерения времени затухания люминесценции в образцах никель-содержащей стеклокерамики показали, что данное время существенно зависит от концентрации  $\text{NiO}$  и достигает 100 мкс для концентрации 0.1 мол.%.

Таким образом, в работе представлены данные по синтезу, исследованию оптического поглощения и люминесценции новых материалов

на основе стеклокерамики с нанокристаллами ганита  $Ni^{2+}:ZnAl_2O_4$  и монокристаллов хлорида  $Bi^{3+}:CsCdCl_3$ , перспективных для широкополосного усиления лазерного излучения, а также раз-

УДК 621.1: 679.8

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ ШЛИФОВАНИИ ШАРИКОВ

Луговой В.П., Волк Н.М., Луговая И.С.

Белорусский национальный технический университет  
Минск, Беларусь

Использование ультразвука при абразивной обработке позволяет улучшить количественные показатели обработки поверхности в силу особенностей воздействия в зоне контакта детали и инструмента [1]. Повышение точности обработки могут быть достигнуты при комплексном управлении технологическими (скорость, давление, материала и размер абразивного зерна) и акустическими (амплитуда и частота колебаний) факторами. Каждый из них может оказывать благоприятное воздействие в определенных диапазонах и сочетаниях численных значений. Особый интерес при этом, представляет возможность управления процессом обработки воздействием ультразвука на динамику и кинематику скольжения контактирующих поверхностей

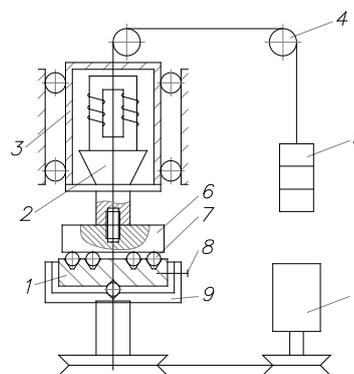
Особый интерес представляет вопрос о возможности управления точностью геометрической формы сферических поверхностей. К числу таких изделий относятся металлические шарики, используемые в различных отраслях техники, в частности, в при производстве подшипников качения, а также неметаллические, применяемые например в ювелирной промышленности для изготовления украшений из натурального камня, стекла и пр.

Сущность обработки шариков заключается в обкатке заготовок между двумя (тремя) дисковыми инструментами. Схема обработки шариков с использованием ультразвука имеет некоторые особенности, заключающиеся в том, что распространение ультразвуковых волн по поверхности инструмента имеет волновой характер [2]. Подобный волновой характер распространения ультразвуковых колебаний в инструменте можно целенаправленно использовать для повышения геометрической формы. Один из инструментов присоединяется к источнику ультразвуковых колебаний таким образом, чтобы в инструменте возбуждалась стоячая ультразвуковая волна, которая может оказать влияние на интенсивность обработки в зависимости от положения деталей в зоне обработки (рис. 1а). В этом случае процесс формообразования шариков зависит от расположением изделий относительно стоячей волны, возбуждаемой в материале инструмента. В результате шарики, обработанные на различных радиусах дорожек нижнего диска, имеют отли-

работки активных сред лазеров с перестройкой длины волны выходного излучения.

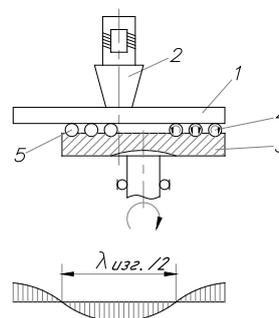
Дымшиц О.С. благодарит РФФИ, грант 13-03-01289 А, за частичную поддержку работы.

чия и по размерам и по точности. В связи с этим эксцентричное положение инструментов относительно друг друга позволяет устранить этот недостаток тел качения [3], обеспечивая прохождение траектории движения шариков через различные зоны ультразвукового поля (рис.2). Очевидно, что это достигается изменением направления вращения шариков вокруг своих осей при пересечении различных зон акустической волны.



1-нижний диск, 2- ультразвуковой преобразователь, 3 – корпус, 4 - натяжной трос, 5 – противовес, 6- верхний диск.

Рисунок 1 – Схема обработки шариков с ультразвуком



1 – верхний диск, 2- ультразвуковой преобразователь, 3 – нижний диск, 4 – шарики  
Рисунок 2 – Схема ультразвукового шлифования шариков с эксцентричным положением инструментов

От источника механических колебаний в верхнем диске возбуждаются изгибные колеба-