

Морфология поверхности и прочностные свойства стеклообразных пленок $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Д.З. Грабко^а, О.А. Шикимака^а, М. Елиша^б, Б. Сава^б, Л. Боройка^в, Е. Харя^а,
К. Пырцак^а, А. Присакару^а, И. Ферару^б, Д. Урсу^б

^аИнститут прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: grabco@phys.asm.md

^бИнститут Оптоэлектроники, Бухарест-Мэгуреле, INOE2000, Румыния,

e-mail: astatin18@yahoo.com

^вНациональный институт лазеров, плазмы и радиационной физики, Румыния

Изучены морфология и микроструктура поверхности силикат-фосфатных пленок, нелегированных и легированных неодимом, а также прочностные характеристики (модуль Юнга и твердость) как пленок, так и композитных структур $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$ и $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{НККС}$. Выявлена специфическая микроструктура поверхности, состоящая из основной поверхности с вкрапленными в нее округлыми островками размером от нескольких до десятков микрон. Показана высокая стабильность во времени микроструктуры пленок в результате длительного отдыха данных структур. Установлено, что пленки и композитные структуры обладают хорошими прочностными характеристиками.

УДК 538.9:538.951

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные материалы на базе фосфатных стекол, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), интенсивно изучаются в последние десятилетия, будучи важными компонентами в новом поколении систем мультимедиа [1–5]. Наряду с объемными лазерными стеклами исследуются композитные структуры типа пленка/подложка. В подобных структурах силикат-фосфатные пленки, нелегированные или легированные редкоземельными элементами, наносятся на различные подложки (стекло, ИТО/стекло, Si) [5]. Большое распространение получили лазерные неодимовые стекла, в которых стеклообразователем является либо оксид фосфора (P_2O_5), либо оксид кремния (SiO_2) [6, 7], либо комбинация этих двух окислов ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) [5]. Так, фосфатные тонкие пленки, содержащие ионы неодима (Nd^{3+}), служат активными элементами в планарных оптических волноводах, интегральных лазерах, усилителях и др. [8, 9]. Как правило, они превосходят силикатные пленки по своим оптическим характеристикам, но уступают по прочностным свойствам, что не позволяет им выдерживать большие средние мощности накачки лазеров [7]. С целью изготовления структур пленка/подложка, обладающих высокими оптическими и механическими характеристиками, идут по пути получения пленок, сочетающих оба окисла: $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ [10].

Для изготовления подобных структур ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{подложка}$) в последние годы используют золь-гель метод. Он имеет ряд преимуществ перед традиционным методом пульсирующего лазерного осаждения, а именно: низкая температура протекания процесса, возможность получения покрытий на больших поверхностях, дешевые установки для получения структур тонкий слой/подложка [11]. Существует достаточно много работ, посвященных изучению оптических и люминесцентных свойств этих структур [5, 6, 9, 12]. В то же время практически отсутствуют исследования прочностных характеристик структур $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{подложка}$, от которых зависят качество и длительность работы приборов на их основе. В [13] выявлено улучшение прочности химической связи в пленках, нанесенных на подложку стекла, предварительно покрытую слоем ИТО ($\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$), что предположительно может повысить прочностные свойства пленок и структуры слой/подложка в целом. С другой стороны, авторами [7] показано, что активирование неодимом объемного стеклообразного материала улучшает как его спектрально-люминесцентные характеристики, так и термомеханическую прочность, и химическую устойчивость. Микротвердость по Кнупу данного стеклообразного материала составила 712 кгс/мм^2 . Для сравнения отметим, что микротвердость обычного натрий-кальций-кремниевое стекла (НККС) (оконное стекло) равна $\sim 5,7 \text{ ГПа} = 570 \text{ кгс/мм}^2$. Однако, как известно, прочностные характеристики композитных структур типа пленка/подложка зависят не только от механических свойств компонент, составляющих композитную структуру, но в большой степени от силы адгезии (энергии связи) между слоем и подложкой. Поэтому изучение механических свойств отмеченных композитных структур представляет несомненный интерес.

Елиша, Василиу, Сава с соавторами [14] провели исследование спектральных характеристик и морфологии поверхности тонких силикат-фосфатных пленок, содержащих ионы неодима (Nd^{3+}), нанесенных на подложку НККС. При этом использовался золь-гель метод. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) было показано, что пленки, полученные при скорости вращения $V = 2000$ об/мин, являлись химически гомогенными и имели низкую шероховатость ($R \sim 0,40\text{--}2,45$ нм). Для применения указанных структур в различных оптических приборах, лазерах и др. представляет интерес выяснить, какова морфологическая стабильность поверхности во времени, а также оценить механические параметры структур после длительного отдыха.

В связи со сказанным в настоящей работе поставлена задача провести сравнение микроструктуры поверхности пленок $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ после длительного отдыха с микроструктурой этих образцов, выявленной непосредственно после изготовления, а также исследовать механические свойства данных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые структуры были изготовлены золь-гель методом по схеме, описанной в работе [14]. Золь-гель пробы были получены из химически чистых реагентов, таких как тетраэтоксисилан (ТЕОС), прекурсор для SiO_2 , триэтилфосфат (ТЕР), прекурсор для P_2O_5 и NdCl_3 , прекурсор для Nd_2O_3 . Вода и этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) использовались в качестве реагентов для реакций гидролиза. Процессы гидролитической поликонденсации сопровождаются изменением вязкости золь-гель раствора, в результате чего имеет место удаление воды и алкоголя. Конечным продуктом реакции является соединение $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Общая сумма использованных реагентов соответствовала следующей мольной пропорции финальных оксидов: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2=1/5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЕОС}=1$; $\text{P}_2\text{O}_5/\text{NdCl}_3=5\text{--}4$; $\text{SiO}_2/\text{NdCl}_3=27$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{ТЕОС}=1$. Результирующий золь представлял собой однородную систему с четким рН раствора $\sim 4\text{--}5$, который был эффективным для гелеобразования (желатинизации) силикат-фосфатного золя. После двухдневного вызревания золь-гель каплями ($3 \cdot 10^{-3}$ л) наносился на поверхность подложки НККС методом вращательного покрытия (скорость вращения подложки составляла 2000 об/мин). Полученные композитные структуры пленка/подложка, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$ высушивались на воздухе при комнатной температуре. Композитные структуры $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{НККС}$ получали по аналогичной технологии, только без добавления NdCl_3 в исходные компоненты для получения золя.

Изучение морфологии и микроструктуры поверхности проводилось с помощью методов оптической, в режиме отражения (Neophot, Amplival, XJL-101) и интерференционной микроскопии (МИИ-4), атомно-силовой (INTEGRA Prima) и сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-2600 N). Механические свойства (нанотвердость, микротвердость и модуль Юнга) данной композитной структуры исследовались методом наноиндентирования на нанотестере PMT-3-NI-02. Для деформирования использовались три максимальные нагрузки P_{max} : 10, 100 и 900 мН. Для каждой нагрузки было проведено по 10 экспериментов в следующем режиме: нагружение индентора – 20 с, выдержка под нагрузкой – 5 с, разгрузка – 20 с.

В настоящей работе исследования выполнены на образцах, имеющих трехлетнюю выдержку на воздухе при комнатной температуре. Результаты, полученные при изучении морфологии и микроструктуры поверхности данной композитной структуры ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$), сопоставлялись с изображениями, выявленными на этих же материалах сразу после их изготовления. Результаты сопоставлялись с аналогичными параметрами нелегированных силикат-фосфатных структур ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{подложка}$), а также со свойствами подложки НККС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

(i) морфология и микроструктура поверхности

Исследование микроструктуры пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ методом оптической микроскопии показало наличие сплошной поверхности, на которой просматривается волнообразный узор как результат затвердевания вязкой коллоидной золь-гелевой системы (рис. 1,а). Ориентация узора на этой поверхности, по-видимому, обусловлена направлением вращения подложки. Здесь же видны темные точки микронных и субмикронных размеров, распределение которых по поверхности имеет такую же направленность, что и волнообразный узор, будучи вызванным движением коллоидной массы при вращении подложки. Кроме того, на снимке выделяются островки округлой формы, отделенные от основной массы четкой границей. Размер этих островков колеблется от одного-двух до десятков микрометров. Микроструктура внутри островков резко отличается от микроструктуры основной массы: на чистом, гладком фоне видны мелкие круглые образования разного размера, напоминающие пузырьки (рис. 1,б).

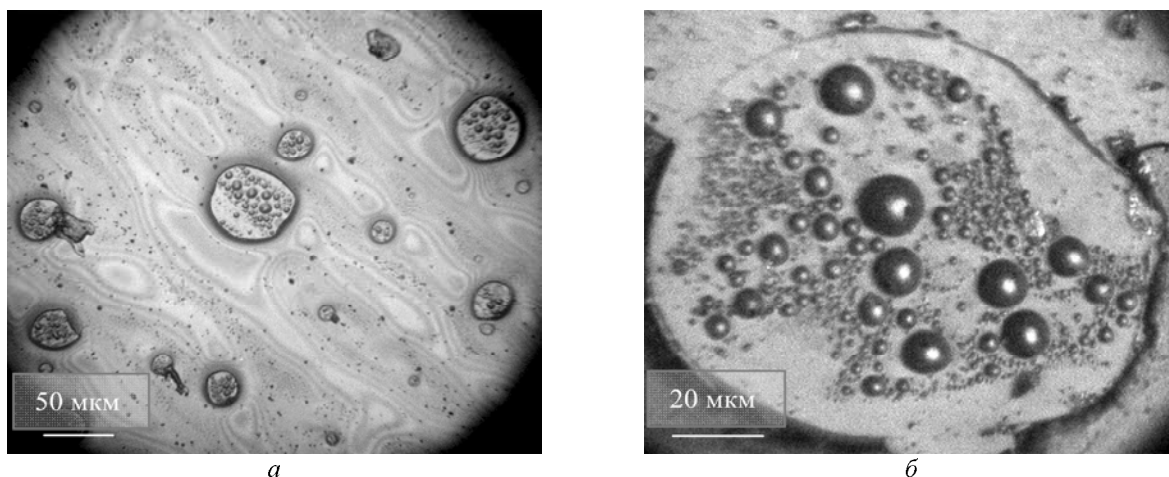


Рис. 1. Оптическая микроскопия. Микроструктура поверхности пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$, нанесенной на поверхность подложки НККС, при двух разных увеличениях.

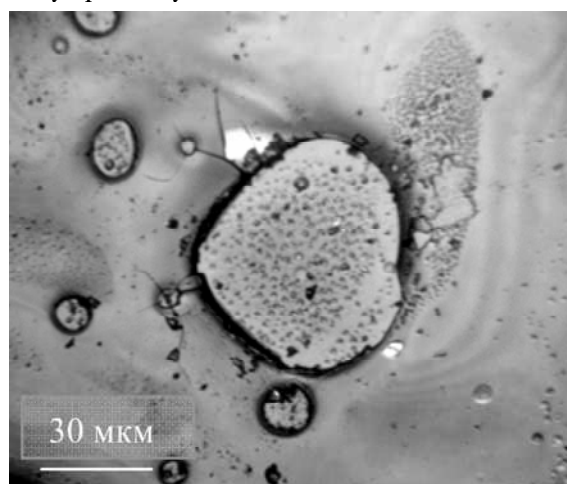


Рис. 2. Округлые островки на поверхности пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$, соединенные между собой протяженными трещинами.

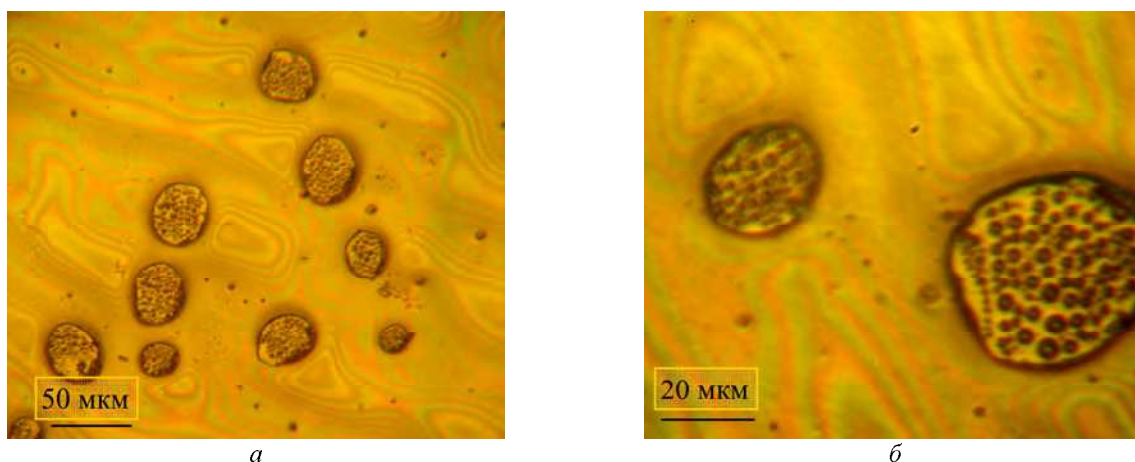


Рис. 3. Оптическая микроскопия. Микроструктура поверхности пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, нанесенной на поверхность подложки НККС, при двух разных увеличениях.

Не исключено, что химический состав пленки в зоне островков и в затвердевших «пузырьках» отличается от состава основной пленки. Изредка наблюдалось возникновение микротрещин, исходящих от островков (рис. 2). Некоторые из них простирались до соседних островков, соединяясь с ними. Микроструктура поверхности пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ была сопоставлена со структурой поверхности пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, выращенной по той же технологии, но без легирования ионами неодима (рис. 3). Отмечается большое сходство между этими структурами. Как на одном, так и на другом образцах видны два типа зон: довольно однородный фон с темными точками и хаотически расположенные островки, внутри которых сконцентрировано большое количество темных круглых образований, похожих на пузырьки. Кроме того, на обоих образцах отчетливо виден одинаковый волнообразный

радужный узор, известный в оптике как *цвета тонких пленок*. Один из видов интерференции света в тонких плёнках, толщина которых меняется по поперечному сечению, получил название *интерференционных полос равной толщины*. В нашем случае это прозрачная затвердевшая силикат-фосфатная пленка, нанесенная на поверхность подложки из НККС. Радужный узор вызван различием толщины пленки вдоль поверхности подложки. Для оценки различий в толщине пленки вдоль поверхности образцов проводились исследования с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

На рис. 4 приведены интерференционные картины двух участков поверхности пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ в зоне островка и в основной части поверхности. Четко видна плоская поверхность в пределах островка и волнистая – за его пределами (рис. 4,а). Причем поверхность островка находится несколько выше основной поверхности. Для последней характерен волнистый рельеф (рис. 4,б). Как показали оценки, высота неровностей на поверхности пленок $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ колеблется от 0,7 до 2,0 мкм. Сходство микроструктуры обоих пленок позволяет предположить, что эти характерные особенности не связаны с легированием пленки неодимом, а определяются технологией получения золь-гелевой пленки. Толщина пленки ориентировочно варьирует в пределах 2,0–5,0 мкм. Представляет интерес выяснить, могут ли влиять выявленные неровности поверхности на оптические характеристики данных структур при их практическом применении.

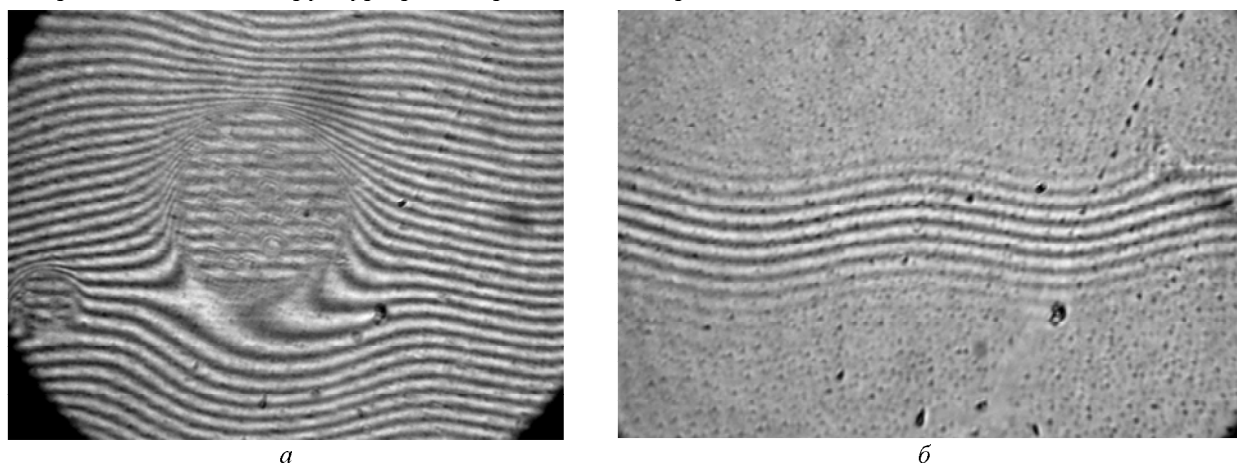


Рис. 4. Интерференционные картины поверхности пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ в зоне островка (а) и основной части поверхности (б). Картины получены в зеленом (а) и белом свете (б). Размер горизонтальных сторон снимков составляет 30 мкм.

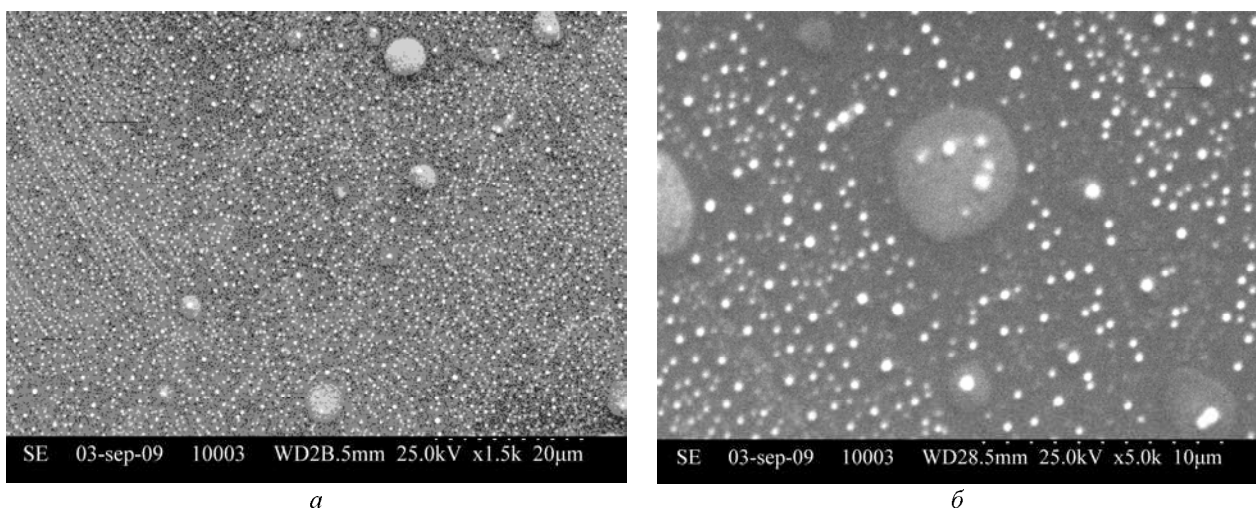


Рис. 5. СЭМ изображение пленок $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$, нанесенных на поверхность подложки НККС с $V = 2000$ рот/мин, при двух разных увеличениях: а) $\times 1500$; б) $\times 3000$.

Чтобы оценить воздействие времени и окружающей среды на микроструктуру образцов, содержащих неодим, было проведено сопоставление микроструктуры образцов, отдохнувших длительное время с микроструктурой свежеприготовленных пленок. Так, сравнивая изображения поверхности пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$, представленные на рис. 1, со снимками этой поверхности, полученными на свежеприготовленных образцах методами СЭМ (рис. 5) и АСМ (рис. 6) [14], находим много общего. Например, методом СЭМ выявляются точки микронных и субмикронных размеров и более крупные округлые островки, хаотически расположенные на поверхности. Расположение мелких точек на

рис. 5 также имеет определенную направленность, как и в случае рис. 1,а, обусловленную перемещением (растеканием) золь-геля по поверхности подложки в процессе формирования пленки. Внутри островков на рис. 5 и 6 так же, как и на рис. 1, видны мелкие круглые образования, напоминающие пузырьки.

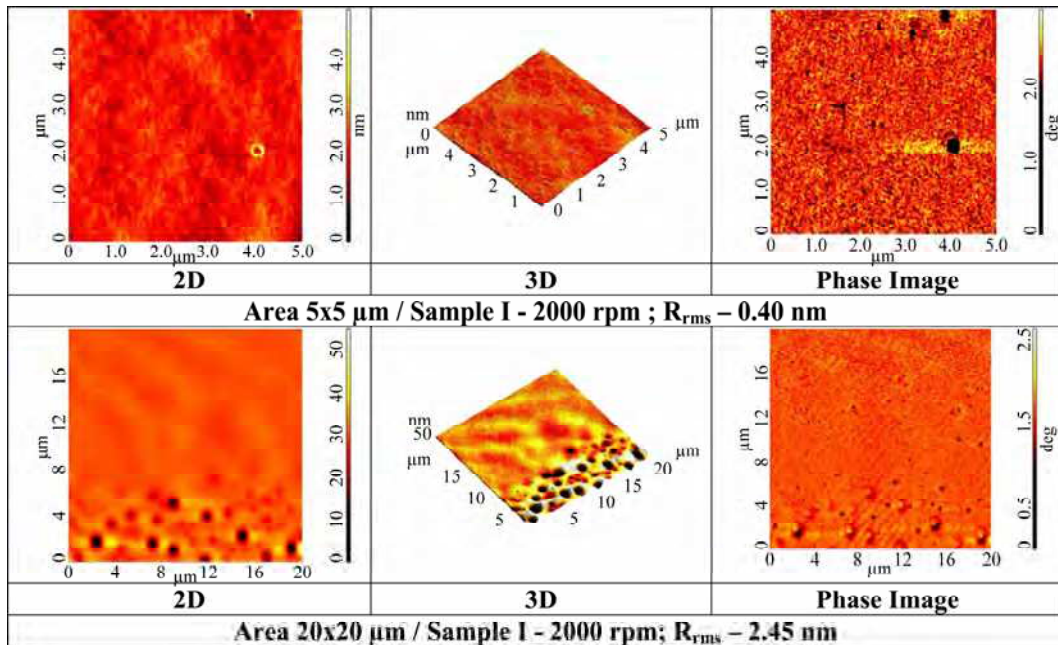


Рис. 6. АСМ изображение $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ пленок, нанесенных на подложку НККС при $V=2000$ рот/мин [14].

Итак, сопоставление морфологии поверхности свежеприготовленных пленок $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$, нанесенных на подложку НККС, с этими же образцами, выдержавшими испытание временем, указывает на хорошую стабильность структуры поверхности, которая фактически не претерпела изменений в результате длительного контакта с воздухом при комнатной температуре. Этот результат является надежной предпосылкой для практического использования данных композитных структур в качестве компонент в современном поколении систем мультимедиа.

(ii) прочностные свойства

Далее были исследованы особенности деформирования композитных структур $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$ при динамическом индентировании для трех максимальных нагрузок на индентор: $P_{\text{макс}} = 10, 100$ и 900 мН. Получены и проанализированы кривые нагружение-разгрузка и определены прочностные параметры: модуль Юнга (E) и твердость (H). Значения E и H вычислялись по стандартному методу Оливера-Фарра [15]. На рис. 7 для каждой из нагрузок представлены кривые от пяти экспериментов.

Как следует из рисунка, вид кривых существенно отличается для разных нагрузок. Также и в пределах одинаковой нагрузки не наблюдается строгой повторяемости в расположении кривых и характере протекания деформации. При самой малой из использованных нагрузок (10 мН) кривые имеют похожий вид, но при этом смещаются относительно друг друга. Смещение кривых имеет место из-за осциллирующего характера протекания деформации на стадиях нагрузки и разгрузки индентора, с одной стороны, и разной протяженности крип-эффекта (ползучести) на этапе выдержки индентора под максимальной нагрузкой. В целом же для всех пяти отпечатков наблюдаются закономерное возрастание глубины внедрения индентора с ростом нагрузки и упругопластическое восстановление глубины отпечатка на стадии разгрузки. Полученные результаты хорошо коррелируют с концепцией о волновом характере пластической деформации, теоретически развитой и экспериментально подтвержденной в многочисленных работах [16–18]. Авторами показано, что при приложении внешней нагрузки пластическая деформация в материалах протекает волнообразно и локализованно, подчиняясь закону пространственно-временной самоорганизации деформационного поля образца.

Подобный характер деформации имеет место и в случае кривых, получаемых при $P_{\text{макс}} = 900$ мН. Наблюдаемые для обеих нагрузок небольшие смещения кривых могут быть вызваны также неоднородностями пленок (разной толщиной пленок, неоднородностью микроструктуры и др.). Однако, в отличие от кривых для 10 мН, кривые для 900 мН являются более гладкими, процесс деформации протекает более равномерно, осцилляции проявляются очень слабо как на стадии нагрузки, так и на стадии разгрузки.

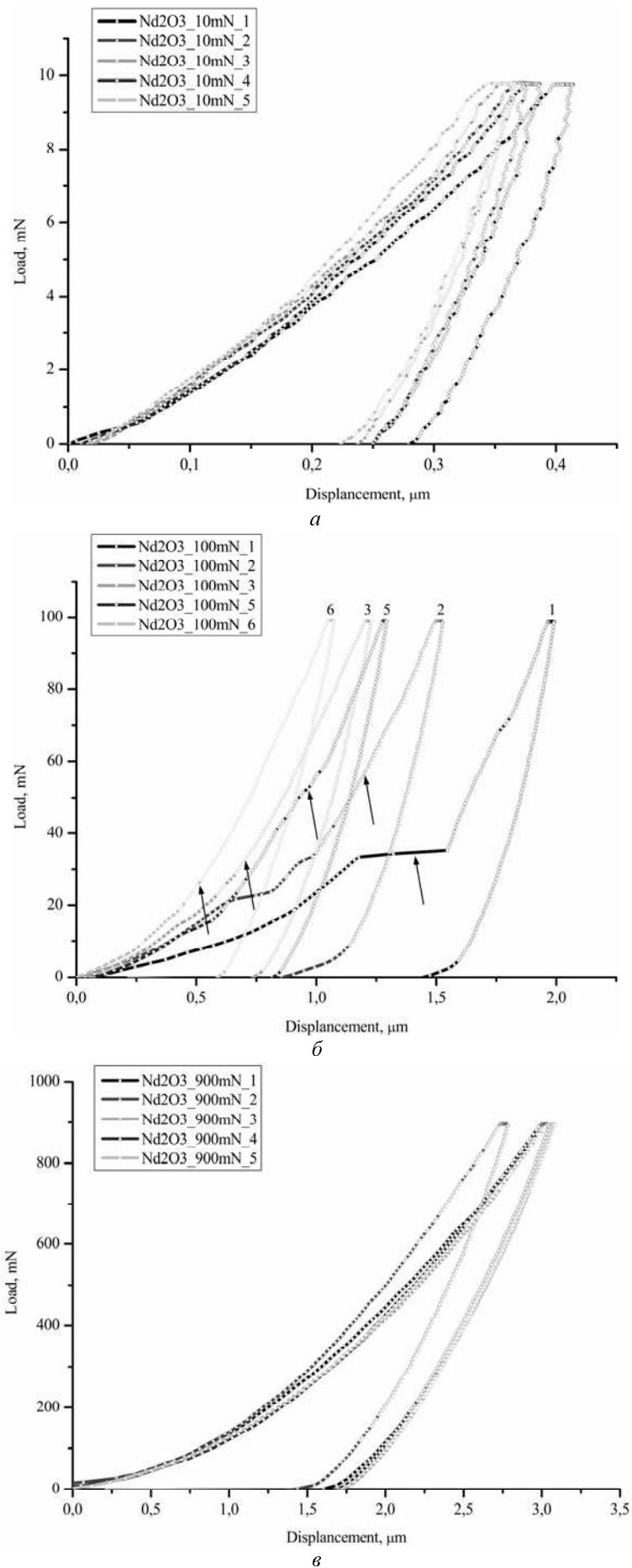


Рис. 7. Кривые нагрузка-деформация на образцах $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{HKKS}$ для трех максимальных нагрузок, мН: 10 (а), 100 (б), 900 (в). Ступеньки «pop-in» показаны стрелками на рис. 7,б.

Представленные особенности кривых $P(h)$ согласуются и с результатами работы Deu, Chakraborty с соавт. при индентировании НККС с различной скоростью приложения нагрузки [19]. Авторы также наблюдали осцилляцию на кривых $P(h)$, названную «зубчатость», в случае индентирования с малой скоростью внедрения индентора ($v_{\text{инд}} = 10$ мкН/с), и возрастание гомогенности протекания процесса, то есть уменьшение «зубчатости» кривых $P(h)$ при постепенно возрастающих скоростях (до $v_{\text{инд}} = 20000$ мкН/с).

Как было отмечено, аналогичный эффект – увеличение гомогенности протекания процесса – наблюдался на наших образцах для $P = 900$ мН. В самом деле, учитывая, что в наших экспериментах время нагружения и разгрузки было одинаковым для всех трех нагрузок, скорость процесса внедрения ($v_{\text{инд}}$) индентора возрастала при переходе от малой нагрузки к большой. Она составила 0,5; 5,0 и 45 мН/с для $P_{\text{макс}} = 10, 100$ и 900 мН соответственно, то есть скорость внедрения возросла почти на два порядка. Фактором, ответственным за увеличение гомогенности протекания процесса деформации с ростом $v_{\text{инд}}$, может оказаться ограниченная способность материала к релаксации внутренних напряжений. При невысокой скорости приложения нагрузки ответная реакция образца состоит из последовательно сменяющих друг друга неупругих поступательных и упругопластических возвратных (релаксационных) атомных перемещений, проявляемых на кривой нагрузка-смещение в виде осцилляций. Чем выше скорость возрастания нагрузки, тем меньше у материала времени для локальной перестройки атомной структуры, тем больше становится вклад поступательного перемещения индентора, увеличивающего гомогенность процесса.

Что касается кривых, полученных при $P_{\text{макс}} = 100$ мН, картина оказалась более сложной. В этом случае и другие факторы, наряду с указанными, начинают играть определенную (иногда решающую) роль в протекании процесса деформации. Как видно на рис. 7,б, только две из пяти кривых (кривые 3 и б) проявляют типичный ход как на стадии нагрузки, так и на стадии разгрузки. На трех остальных кривых видны ступеньки «pop-in» эффекта – резкого углубления индентора при незначительном возрастании нагрузки (показаны стрелками на рис. 7,б).

Подобный характер деформирования композитной структуры $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$, наблюдаемый для нагрузки 100 мН, может быть обусловлен разными причинами. В ряде работ [20, 21] было показано, что одной из причин появления «pop-in» эффекта является хрупкое разрушение, возникающее на этапе нагружения вблизи отпечатка, в результате чего индентор резко погружается в образец. Учитывая сказанное, можно предположить, что механизм деформации композитных структур $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$ меняется при переходе от $P_{\text{макс}} = 10$ мН к $P_{\text{макс}} = 100$ мН (рис. 8).

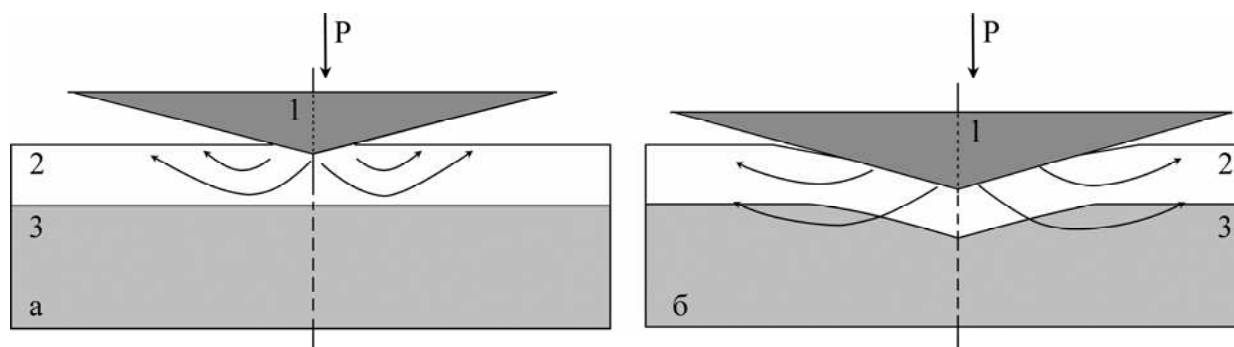
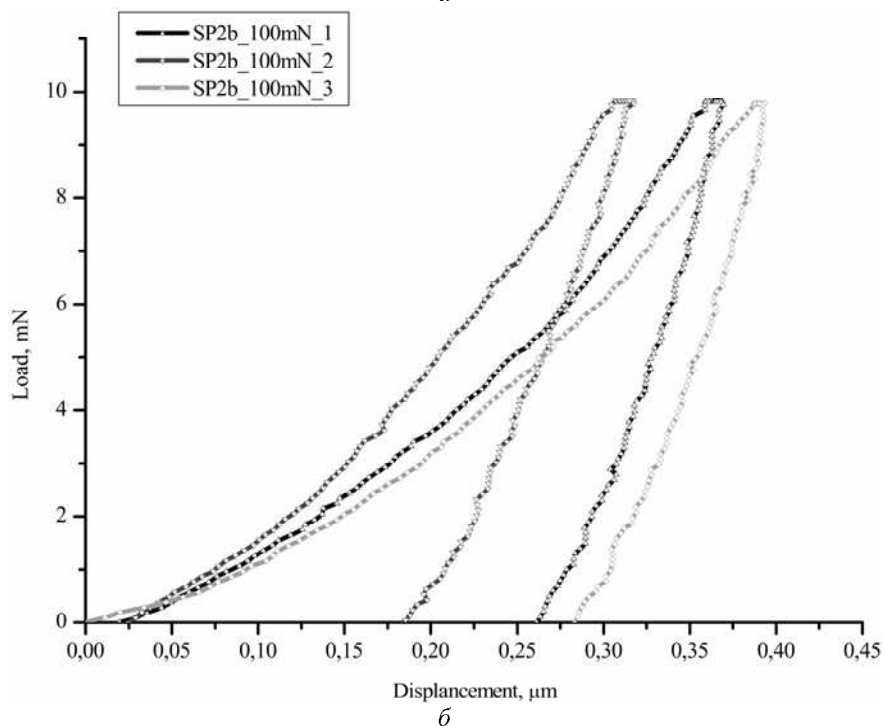
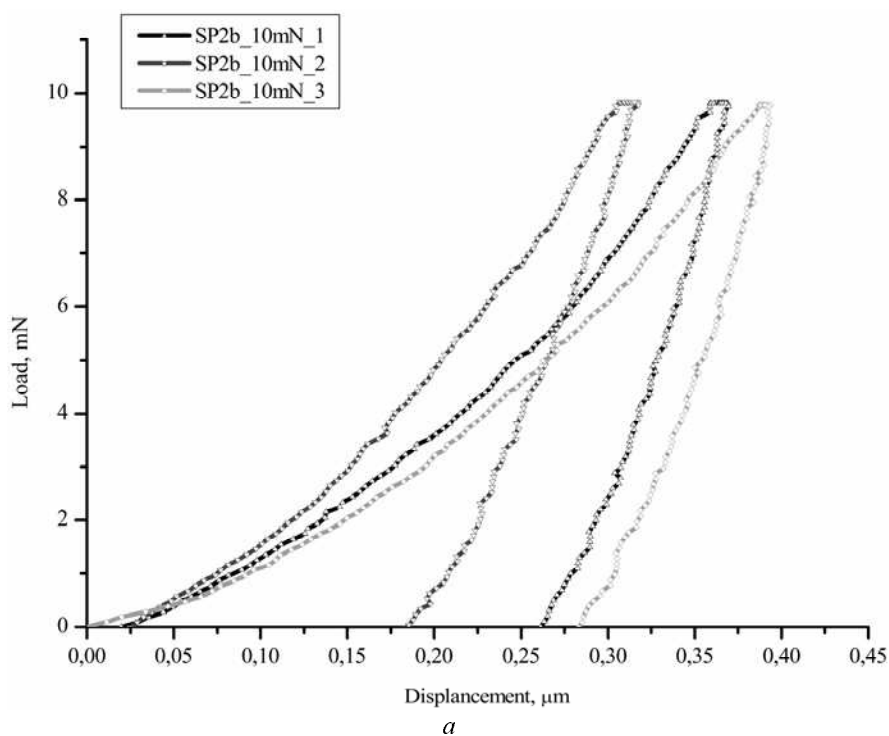


Рис. 8. Схематическое изображение внедрения индентора при малой (~ 10 мН) (а) и более высокой (~100 мН) (б) максимальных нагрузках. 1 – индентор; 2 – пленка; 3 – подложка.

Если к индентору прикладываются небольшие нагрузки (в нашем случае ~ 10 мН), вся пластическая деформация сосредоточивается внутри пленки (рис. 8,а). Как следует из рис. 7,а, максимальная глубина проникновения индентора в глубь структуры при 10 мН колеблется в пределах 0,1–0,2 от толщины пленки. Это равносильно ситуации деформирования однородного материала. Когда же нагрузка возрастает (~100 мН), деформация постепенно переходит в более глубокие слои (см. рис. 7,б), достигая поверхности подложки (рис. 8,б). В этом случае имеет место деформирование сложного материала, состоящего из двух компонент, каждая из которых обладает своими характерными прочностными свойствами. Теперь специфика деформирования будет зависеть от нескольких факторов: твердости пленки, твердости подложки, соотношения твердостей пленки и подложки, силы адгезии пленки к подложке и др. В зависимости от степени вклада того или иного фактора будет иметь место один или другой механизм протекания пластической деформации, который и обусловит конкретно реализуемый вид кривой деформирования.

Исходя из сказанного, можно предположить, что наличие «pop-in» эффекта на кривых $P(h)$, изображенных на рис. 7,б, является следствием различной твердости пленки и подложки и слабой адгезии между пленкой и подложкой. Последнее, возможно, обусловлено несоответствием параметров химической связи между атомами в пленке и подложке. Такое несоответствие может быть вызвано наличием атомов неодима в составе пленки. В самом деле, вид кривых для нелегированных образцов $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{НККС}$ на рис. 9 показывает, что деформация этой композитной структуры, в отличие от $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$, при всех нагрузках происходит без возникновения «pop-in» эффекта. Это свидетельствует в пользу более прочной адгезии пленки к подложке благодаря лучшей координации атомов в интерфейсном слое пленки и подложки.

По всей видимости, для повышения степени адгезии пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ к подложке НККС требуется присутствие промежуточного слоя материала, который мог бы образовать прочную решетку как с подложкой, так и с пленкой. Другим вариантом могло бы быть введение в состав золь-геля ионов элементов, способных сблизить параметры решеток пленки и подложки.



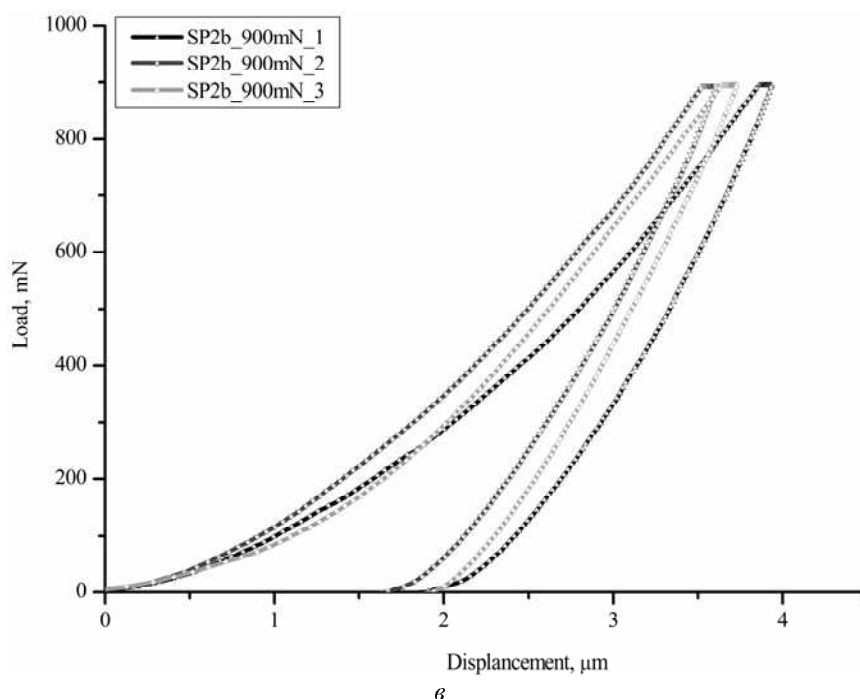


Рис. 9. Кривые нагрузка-деформация на образцах $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{HKCS}$ для трех максимальных нагрузок, мН: 10 (а), 100 (б), 900 (в).

Отметим также характерную особенность всех кривых нагрузка-деформация (см. рис. 8 и 9) – достаточно высокую степень упругоэластического восстановления отпечатков $\Delta h = h_{\text{восст}}/h_{\text{макс}}$ (%), которая колеблется в пределах 28–40% и 37–55% для композитных структур $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{HKCS}$ и $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{HKCS}$ соответственно. Это свидетельствует о хороших упругих свойствах данных структур, имеющих большое значение для их использования на практике.

Результаты определения прочностных параметров, модуля Юнга (E) и твердости (H) изучаемых композитных структур приведены в таблице. Для сравнения в таблице представлены также параметры E и H для подложки НККС.

Значения модуля Юнга и твердости композитных структур $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{HKCS}$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{HKCS}$ и подложки НККС

№ п/п	Образец	E , ГПа			H , ГПа		
		10 мН	100 мН	900 мН	10 мН	100 мН	900 мН
1	$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{HKCS}$	$52 \pm 7,0$	$58,2 \pm 7,0$	$73,3 \pm 6,6$	$3,0 \pm 0,4$	$4,7 \pm 1,2$	$6,3 \pm 0,3$
2	$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{HKCS}$	$55,4 \pm 3,3$	$46,3 \pm 4,2$	$39,6 \pm 1,9$	$3,9 \pm 0,9$	$4,1 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,4$
3	НККС	$70,8 \pm 5,2$	$65,3 \pm 3,1$	$62,3 \pm 4,0$	$7,8 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,4$	$5,4 \pm 0,3$

Как следует из таблицы, обе композитные структуры пленка-подложка ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{HKCS}$ и $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{HKCS}$) обнаружили более низкие значения модуля упругости (модуля Юнга) и твердости по сравнению с этими параметрами на объемной подложке НККС. Причем если в НККС и модуль Юнга, и твердость уменьшаются с ростом $P_{\text{макс}}$, то в композитных структурах эти параметры ведут себя по-разному. В обоих из них величина твердости возрастает с ростом нагрузки, модуль Юнга же в структуре $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{HKCS}$ уменьшается по аналогии с подложкой, тогда как в структуре, легированной неодимом, он возрастает. Значения параметров E и H , полученные при $P_{\text{макс}} = 10$ мН, характеризуют механические свойства самих пленок. При увеличении нагрузки до 100 и 900 мН, как следует из рис. 8, в процесс деформирования вовлекаются и слои материала-подложки. Таким образом, твердость представляет собой уже комплексную характеристику, суммарную твердость пленки и подложки. Чем глубже проникает индентор в деформируемую структуру с ростом нагрузки, тем большая доля суммарной твердости приходится на твердость подложки. Учитывая, что твердость подложки выше твердости пленки, величина суммарной твердости при этом растет. Таким же образом меняется и величина E в композитной структуре $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{HKCS}$. В отличие от этого изменение модуля Юнга с ростом нагрузки в композитной структуре $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{HKCS}$ имеет противоположный характер. Для выяснения причины этого факта требуются дополнительные исследова-

дования. На данном этапе можно лишь предположить, что причина заключается в различии упруго-пластических свойств данных структур.

Также представляется важным отметить, что величина твердости силикат-фосфат-неодимовой пленки ($H = 3,0 \pm 0,4$ ГПа), оцененная в нашей работе методом наноиндентирования, существенно ниже, чем твердость объемного силикат-фосфат-неодимового стекла ($H = 7,12$ ГПа), найденная, по Кнупу, методом микроиндентирования в работе [7]. Возможно, причиной этого является использование различных методов получения данных материалов – золь-гель метода в нашей работе и метода индукционного нагрева в работе [7]. С другой стороны, в обзорной работе [21] показано, что величина твердости золь-гелевых пленок различного состава в исследованиях разных авторов колеблется в пределах $0,7\text{--}5,0$ ГПа. В соответствии с этим можно считать, что силикат-фосфатные пленки, изученные в настоящей работе (см. таблицу), могут быть отнесены к категории твердых пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы морфология и микроструктура поверхности силикат-фосфатных пленок, нелегированных и легированных неодимом. Также изучены прочностные характеристики (модуль Юнга и твердость) как пленок $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ при $P_{\text{макс}} = 10$ мН, так и подложки НККС, и в целом композитных структур $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$ и $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{НККС}$ ($P_{\text{макс}} = 10, 100$ и 900 мН). Выявлена специфическая микроструктура поверхности, состоящая из основной поверхности с вкрапленными в нее округлыми островками размером от нескольких до десятков микрон. Показана хорошая стабильность во времени морфологии и микроструктуры пленок в результате длительного отдыха данных структур. Установлено, что пленки и композитные структуры обладают достаточно высокими прочностными характеристиками. Пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ продемонстрировали неплохие адгезионные свойства, в то же время более низкая сила связи пленка-подложка обнаружена на композитной структуре $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{НККС}$. Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение адгезионных свойств данной структуры.

Настоящая работа выполнена в рамках Межгосударственного молдавско-румынского научного проекта 10.820.05.21/RoF – 2009–2012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jiang S., Luo T., Hwang B.C., Smekatala F., Seneschal K., Lucas J., Peyghambarian N. Er³⁺-doped Phosphate Glasses for Fiber Amplifiers with High Gain Per Unit Length. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000, **263–264**, 364–368.
2. Bendett M.P., Sanford N.A., Veasey D.L. Rare-earth Doped Phosphate-glass Lasers and Associated Methods. 2005. *USA Patent*. No.490748.
3. Jose G., Sorbello G., Taccheo S., Cianci E., Foglietti V., Laporta P. Active Waveguide Devices by Ag-Na Ion-exchange on Erbium-ytterbium Doped Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* 2003, **322**(1–3), 256–261.
4. Elisa M., Sava B., Diaconu A., Ursu D., Patrascu R. Fluorescence of Copper, Manganese and Antimony Ions in Phosphate Glass Host. *J. Non-Cryst. Solids*. 2009, **355**, 1877–1879.
5. Sava B.A., Elisa M., Diaconu A., Boroica L., Ursu D., Stamatini I., Nastase F., Nastase C. Thermal Properties of Ecological Phosphate and Silicate Glasses. *Glass. Phys. Chem.* 2009, **35**(6), 596–601.
6. Sene F.F., Martinelli J.R., Gomes L. Optical and Structural Characterization of Rare Earth Doped Niobium Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2004, **348**, 63–71.
7. Галаган Б.И., Глущенко И.Н., Денкер Б.И., Калачев Ю.А., Кулешов Н.В., Михайлов В.А., Сверчков С.Е., Щербаков И.А. Новое высокопрочное неодимовое лазерное стекло на фосфатной основе. *Квантовая электроника*. 2009, **39**(12), 1117–1120.
8. Barbier D., Orignac X., Du X.M., Almeida R.M. Improved Composition for Sol-gel Rare-earth Doped Planar Waveguides. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997, **8**, 1013–1016.
9. Orignac X., Barbier D., Du X.M., Almeida R. Fabrication and Characterization of Sol-gel Planar Waveguides Doped with Rare-earth Ions. *Appl. Phys. Lett.* 1996, **69**(7), 895–897.
10. Vasiliu I., Gartner M., Anastasescu M., Todan L., Predoana L., Elisa M., Grigorescu C., Negrila C., Logofatu Enculescu C.M., Moldovan A., Pavelescu G., Zaharescu M. $\text{SiO}_x\text{-P}_2\text{O}_5$ Films – Promising Components in Photonic Structure. *Opt. Quantum Electron.* 2007, **39**(4–6), 511–521.
11. Yu M., Lin J., Fu J., Zhang H.J., Han Y.C. Sol-gel Synthesis and Photoluminescent Properties of $\text{LaPO}_4\text{:A}$ (A ~ Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+}) nanocrystalline thin films. *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 1413–19.
12. Vasiliu I., Gartner M., Anastasescu M., Todan L., Predoană L., Elisa M., Negrila C., Ungureanu F., Logofatu Moldovan C.A., Birjega R., Zaharescu M. Structural and Optical Properties of the $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ Films Obtained by Sol-gel Method. *Thin Solid Films*. 2007, **515**(16), 6601–6605.

13. Elisa M., Sava B.A., Volceanov A., Monteiro R.C.C., Alves E., Franco N., Costa Oliveira F.A., Fernandes H., Ferro M.C. Structural and Thermal Characterization of SiO₂-P₂O₅ Sol-gel Powders Upon Annealing at High Temperatures. *J. Non-Cryst. Solids*. 2010, **356**, 495–501.
14. Elisa M., Vasiliu I.C., Sava B.A., Nastase F., Nastase C., Volceanov A., Dima V., Stoleriu S., Eftimie M. Structural and Morphological Characterization of Silicophosphate thin Films Containing Nd³⁺ Ions. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2010, **51**(6), 309–317.
15. Oliver W.C., Pharr G.M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *J. Mat. Res.* 1992, **7**(6), 1564–1580.
16. Зуев Л.Б., Баранникова С.А., Зариковская Н.В., Зыков И.Ю. Феноменология волновых процессов локализованного пластического течения. *ФТТ*. 2001, **43**(8), 1423–1427.
17. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Семухин Б.С. Пространственно-временное упорядочение при пластическом течении твердых тел. *Успехи физики металлов*. 2002, **3**(3), 237–304.
18. Зуев Л.Б. Автоволновая концепция локализации пластической деформации твердых тел. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2006, **29**(9), 1261–1276.
19. Dey A., Chakraborty R., Mukhopadhyay A.K. Enhancement in Nanohardness of Soda-lime-silica Glass. *J. Non-Cryst. Solids*. 2011, **357**, 2934–2940.
20. Pharr G.M. Measurement of Mechanical Properties by Ultra-low Load Indentation. *Mat. Sci & Eng.* 1998, **A25**, 151–159.
21. Malzbender J., J.M.J. den Toonder, Balkenende A.R., G. de With. Measuring Mechanical Properties of Coatings: a Methodology Applied to Nano-particle-filled Sol-gel Coatings on Glass. *Mat. Sci & Eng. R*, 2002, **36**, 47–103.

Поступила 15.08.11

Summary

The morphology and microstructure of silicophosphate films, undoped and doped by neodymium, were considered in the work. Strength characteristics (Young modulus and hardness) of the SiO₂-P₂O₅-Nd₂O₃ and SiO₂-P₂O₅ films under $P_{\max} = 10$ mN were also studied. In addition, the investigation of the soda-lime glass (SLG) substrate and, in general, of the composite structures SiO₂-P₂O₅-Nd₂O₃/SLG and SiO₂-P₂O₅/SLG ($P_{\max} = 10, 100$ and 900 mN) was carried out. A specific microstructure, composed of the basic film on which structural units of small dimensions, about 0.1–0.2 μm , quasi-uniformly distributed, together with roundly structural units from several to tens micrometers, was detected on the SiO₂-P₂O₅-Nd₂O₃ and SiO₂-P₂O₅ film surfaces. The film surface morphology and microstructure exhibited a high time-stability as a result of the long-term rest (3 years). It is determined that both the films and composite structures possess the strength properties of high quality.