

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ, ПРИ ИНДЕНТИРОВАНИИ

Д.З. Грабко^{*}, О.А.Шикимака^{*}, М. Елиша^{**}, Б. Сава^{**}, Л. Боройка^{***}, К. Пырцак^{*},
А. Присакару^{*}, З. Даница^{*}, И. Ферару^{**}, Д. Урсу^{**}

^{*}Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, grabco@phys.asm.md

^{**}Институт Оптоэлектроники, INOE2000, Бухарест-Мэгуреле, Румыния,
astatin18@yahoo.com

^{***}Национальный институт лазеров, плазмы и радиационной физики, Румыния

Изучены микроструктура, механические и термические свойства фосфатных стекол (ФС), легированных редкоземельными элементами (РЗЭ): Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb. Методом динамического индентирования оценены прочностные параметры ФС, их зависимость от величины нагрузки на индентор. Выделены три стадии деформирования: *нанодеформирование*; *субмикродоформирование*; *микродоформирование*. Определены факторы, ответственные за каждую стадию. Показано, что прочностные свойства (модуль Юнга, твердость), а также термические характеристики (нижняя и верхняя температуры отжига, температура размягчения, температура стеклования) не проявляют четкой взаимосвязи с атомной массой и ионным радиусом редкоземельных элементов. Высказано предположение, что упругие и пластические свойства ФС могут определяться внутренней структурой стекла.

УДК 538.9:538.951

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является создание новых материалов, обладающих специфическими свойствами, запрашиваемыми той или иной отраслью индустрии. К подобным материалам относятся и фосфатные стеклообразные материалы, легированные редкоземельными элементами. Лазерные фосфатные стекла (ФС) интенсивно изучаются в последнее десятилетие, поскольку наряду с силикатными стеклами они составляют важную группу веществ, используемых в квантовой электронике в качестве активных сред лазеров, оптических усилителей, фоточувствительных элементов, сенсоров и т.д. [1–5]. По своим оптическим свойствам фосфатные стекла во многом превосходят свои силикатные аналоги. Они имеют более высокие спектрально-люминесцентные, генерационные и термооптические характеристики, пониженные показатели линейного и нелинейного преломления, более низкие температуры плавления и вязкость наряду с повышенной способностью поглощать ионы редкоземельных металлов благодаря наличию локальных структурных дефектов [6–10].

К преимуществам лазерных стекол относятся также относительно простая технология получения, более низкая стоимость по сравнению с кристаллическими лазерами, возможность синтеза стекла в больших объемах и с высокой оптической однородностью [9–13]. В то же время один из существенных недостатков лазерных стекол – это их невысокие прочностные свойства, препятствующие созданию лазеров на стекле для работы в непрерывном режиме и в импульсно-периодическом режиме при высокой средней мощности накачки [5, 14]. Однако сравнительно мало работ, в которых бы изучались механические свойства фосфатных стекол с целью выяснения причин, ответственных за их прочностные характеристики. В особенности это касается фосфатных стекол, легированных РЗЭ [15–17].

В связи с вышесказанным в настоящей статье поставлена задача получения широкого спектра лазерных фосфатных стекол, легированных редкоземельными металлами, и исследования прочностных и термических характеристик с целью улучшения их эксплуатационных свойств, расширения области применения в оптоэлектронике и фотонике.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения поставленной задачи были выбраны объемные фосфатные стекла, принадлежащие системам $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (эталон) и $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{R}_2\text{O}_3$, где R – редкоземельные металлы: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, которые были использованы в качестве легирующих элементов (ФС-R). Концентрация элементов в изготовленных ФС-R определялась методом индуктивно связанной плазмы (ICP-MS) и для разных РЗЭ составляла ~2,5 вес. %.

Получение объемных ФС велось по нетрадиционному методу – «мокрым» способом [18]. Данный метод включает следующие этапы: 1 – гомогенизация и удаление воды из исходных продуктов при температуре 100–120°C; высушивание при температуре 180–200°C; 2 – предварительная термообработка при 200–800°C перед плавлением; 3 – плавление и измельчение при 1000–1200°C; 4 – моделирование стекла; 5 – заключительный отжиг.

В качестве технических характеристик, важных для практического применения, были определены различные термические параметры, как то: нижняя и верхняя температуры отжига ($T_{но}$ и $T_{во}$); температура размягчения (T_p); температура стеклования (T_c); взаимосвязь между упругими, прочностными (E – модуль Юнга, H – твердость), пластическими и хрупкими свойствами.

Для оценки термических параметров экспериментально были получены кривые термической дилатации для каждого из образцов фосфатных стекол. Предварительно пробы размером 20x4x4 мм с плоскопараллельными гранями были тщательно отполированы порошком SiC. С помощью кривых термической дилатации определены параметры $T_{но}$, $T_{во}$, T_p и T_c . Для построения кривых дилатации использовался dilatometer LINSEIS L72 с регистрацией и электронной обработкой кривой дилатации, коэффициента дилатации и характеристических температур.

Изучение механических свойств проводили методом динамического индентирования на приборе Nanotester-PMT-NI-02, оснащенный индентором Берковича. Микроструктура поверхности изучалась методами оптической микроскопии (ОМ) на приборах XJL-101, Amplival, интерферометре Линника МИИ-4 и на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Для исследования поверхность образцов также подвергалась тщательной полировке до блеска порошком карбида кремния.

При испытаниях на нано- и микроиндентирование для каждого образца выполнялись следующие этапы:

- процесс нагружение-разгрузка для четырех максимальных нагрузок (10, 100, 500 и 900 мН) по следующей схеме: нагружение – 20 с, выдержка при максимальной нагрузке P_{\max} – 30 с, разгрузка – 20 с. Для каждой нагрузки наносилось по пять отпечатков. Результаты вычислялись как среднее значение пяти испытаний.

- Затем для каждого образца построены следующие зависимости: кривая нагрузка – глубина отпечатка ($P(h)$); модуль Юнга – нагрузка ($E(P)$); твердость – нагрузка ($H(P)$). На основании анализа кривых нано- и микроиндентирования и изучения морфологии деформированных зон вокруг отпечатков были оценены основные параметры упругости, пластичности и прочности.

- Вычисления проводились по методу Оливера-Фарра [19]. Все они выполнялись автоматизированно, с помощью программного обеспечения прибора.

Динамические нано- и микротвердость H вычислялись в соответствии с формулой

$$H = P_{\max}/A, \quad (1)$$

где P_{\max} – максимальная нагрузка на индентор Берковича, A – площадь проекции отпечатка. Модуль Юнга E определялся по формуле

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}. \quad (2)$$

Здесь E_r – приведенный модуль упругости (модуль Юнга), который определяется из формулы (2); E и ν – соответственно модуль упругости и коэффициент Пуассона образца, E_i и ν_i – те же коэффициенты для индентора.

Результаты изучения механических свойств были сопоставлены с термическими характеристиками, с атомной массой и ионными радиусами РЗЭ с целью получения объективной информации относительно свойств изучаемых материалов, обладающих оптимальным сочетанием практически важных характеристик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микроструктуры поверхности образцов с помощью ОМ выявил на всех образцах ровную гладкую поверхность без каких-либо трещин, пор, разрушений. Это указывает на хорошее качество тонкой структуры изучаемых материалов. На полированной поверхности образцов были отмечены лишь мелкие образования в форме глобул, по предварительным оценкам, имеющие размеры $D_{gl} \approx 200\text{--}300$ нм.

На рис. 1 представлены участки поверхности ФС, легированных элементами Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Nd, Pr и Yb. На рис. 2 показан рельеф поверхности в режиме интерференции для двух образцов, содержащих примеси Nd и Yb. Отчетливо видна легкая волнистость линий интерференции, обусловленная присутствием глобул на поверхности, высота которых составляет примерно 50–80 нм.

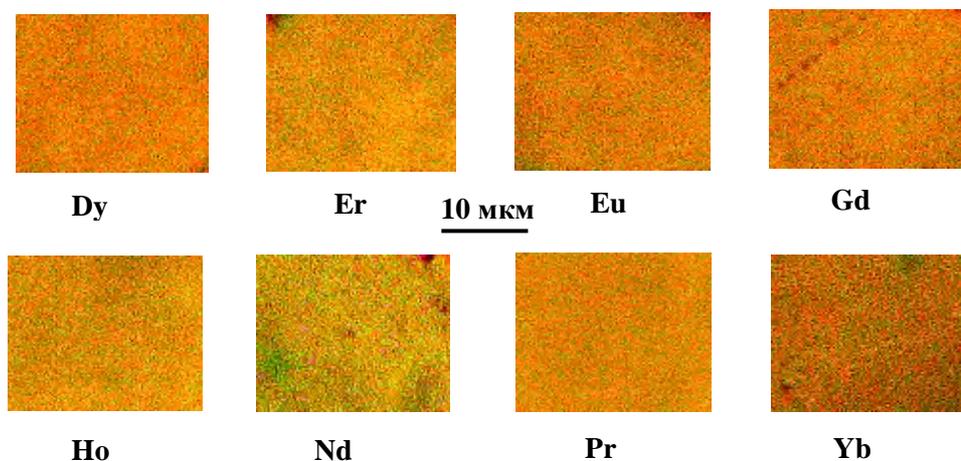


Рис. 1. Морфология поверхности, наблюдаемая в ОМ, для образцов ФС, легированных Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Nd, Pr, Yb

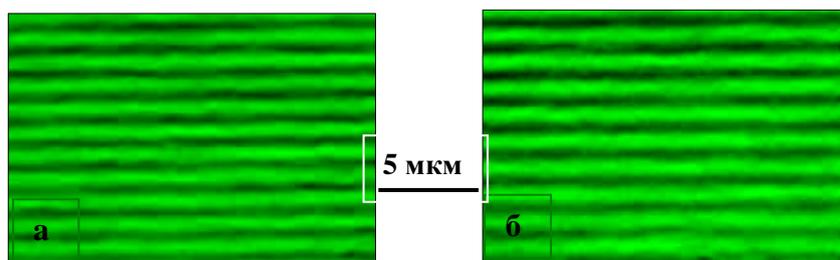


Рис. 2. Вид поверхности образцов ФС-Nd (а) и ФС-Yb (б) в режиме интерференции. Расстояние между линиями интерференции $\approx 0,25$ мкм

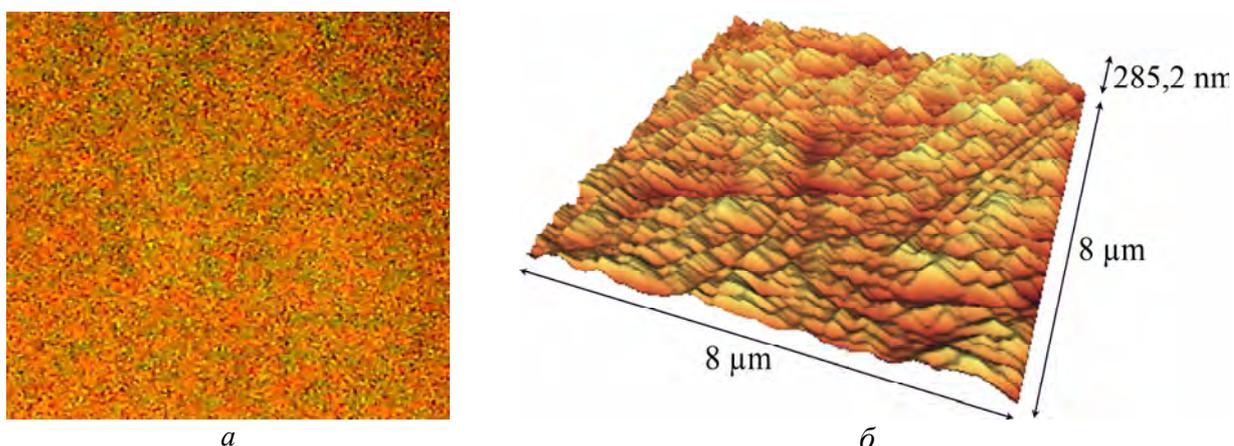


Рис. 3. Морфология поверхности образца, легированного диспрозием (ФС-Dy), при большем увеличении ОМ, чем на рис. 1. Сторона изображения составляет $L \approx 20$ мкм (а). Участок поверхности образца ФС-Dy, отснятый в режиме 3D атомно-силового микроскопа (б)

На рис. 3,а показан вид поверхности образца, легированного диспрозием (ФС-Dy), при большем увеличении ОМ, чем на рис. 1, по которому можно проследить характер распределения глобул на поверхности. Нужно отметить, что глобулы образуют своеобразные сплетения различной окраски, по-видимому, будучи сформированными из частиц разного состава. Эта же закономерность прослеживается и на других образцах (см. рис. 1).

Наличие волнистой поверхности проявляется еще отчетливее в режиме 3D атомно-силового микроскопа (рис. 3,б). По всей вероятности, волнообразная поверхность, формируемая в результате

механического полирования поверхности стекла, обусловлена различной локальной твердостью материала на субмикронном уровне ввиду специфического распределения атомных группировок (скоплений) различных элементов, составляющих изучаемые фосфатные стекла и обладающих разной прочностью взаимного сцепления. Ввиду этого при воздействии абразива локальные участки наноразмерных и субмикронных скоплений подвергаются различной степени износа, формируя тем самым специфический рельеф поверхности, который определенным образом передает характер структурного распределения элементов в объеме материала. В пользу сказанного свидетельствует и разная окраска глобул на рис. 1 и 3,а.

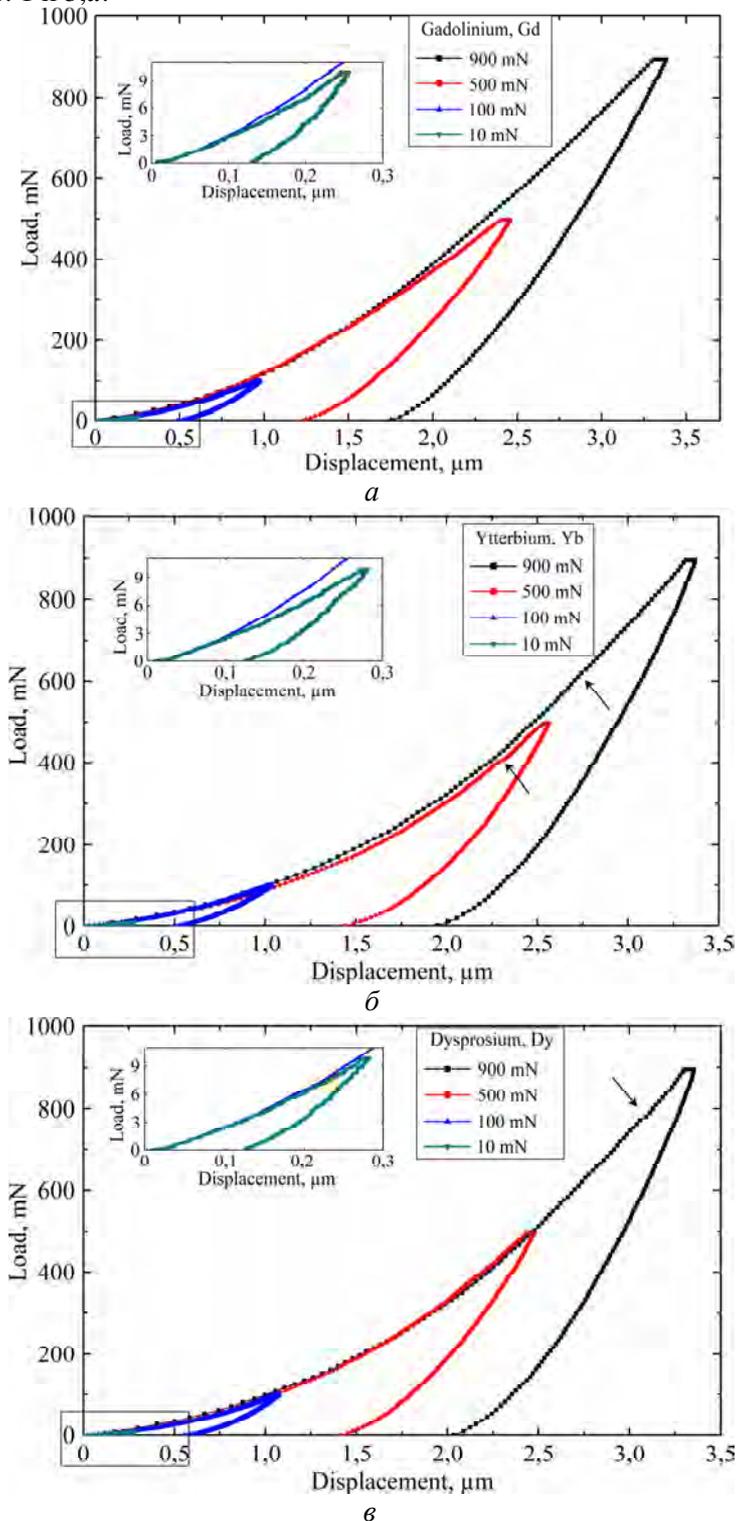


Рис. 4. Кривые “нагрузка-разгрузка” ($P(h)$), полученные при разных максимальных нагрузках. На вкладышах – кривая для $P_{\max}=10$ мН в большем масштабе; а – ФС-Gd, плавные кривые на всем цикле деформирования; б – слабая волнистость, наблюдаемая при 500 и 900 мН на этапе нагружения ФС-Yb; в – “pop-in” эффект на ФС-Dy при 900 мН (указаны стрелками)

Таким образом, изучение тонкой структуры поверхности фосфатных стекол при средних увеличениях ОМ (100х–200х) показало, что эти соединения формируют качественный однородный объемный материал без микропор, микротрещин или каких-либо инородных включений. Анализ же полированной поверхности данных многокомпонентных стекол при более высоких увеличениях ОМ (300х–500х) и в режиме 3D АСМ продемонстрировал специфические картины, состоящие из сплетений глобул, определенным образом распределенных на поверхности образца, которые отражают специфику внутреннего строения материала (см. рис. 1, 3).

На рис. 4 представлены результаты испытаний по динамическому индентированию. Следует указать, что все кривые нано- и микроиндентирования ($P(h)$), полученные на исследованных образцах, в целом имели плавный характер изменения глубины отпечатка как на этапе увеличения нагрузки, так и на этапе ее удаления. В некоторых случаях при $P_{\text{макс}}=500$ и 900 мН были отмечены незначительная волнистость хода кривых (ФС-Sm, ФС-Но, ФС-Yb) и слабые “pop-in” эффекты на стадии нагружения (ФС-Eu, ФС-Dy, ФС-Er).

Известно, что одним из факторов, вызывающих появление “pop-in” эффектов, является возникновение разрушения в зоне отпечатка в виде трещин или хрупких отколов на определенном этапе увеличения приложенной нагрузки. Хрупкие разрушения приводят к уменьшению внутренних напряжений в зоне отпечатка, вызывая увеличение скорости проникновения индентора в материал, вследствие чего и формируется неравномерный ход кривой. Поэтому вид кривых $P(h)$ дает информацию о динамике протекания процесса деформирования в испытуемом образце. В свете вышесказанного можно заключить, что более пластичными из исследуемых материалов являются фосфатные стекла, легированные празеодимом, неодимом и гадолинием (ФС-Pr, ФС-Nd, ФС-Gd), слабая неравномерность внедрения индентора на этапе увеличения нагрузки наблюдается у ФС-Sm, ФС-Но и ФС-Yb. У образцов ФС-Eu, ФС-Dy и ФС-Er, возможно, возникают незначительные хрупкие разрушения под отпечатком в процессе нагружения в виде нано- или микротрещин. Следует указать, что после полного удаления индентора материал еще продолжает релаксировать, уменьшая внутренние напряжения за счет дополнительного формирования трещин и разрушений [20, 21].

На базе полученных кривых деформирования для всех изученных образцов были оценены главные механические параметры, модуль Юнга E и твердость H как функции приложенной нагрузки. На рис. 5 представлены зависимости “модуль Юнга-нагрузка” ($E(P)$), а на рис. 6 – зависимости “твердость-нагрузка” ($H(P)$).

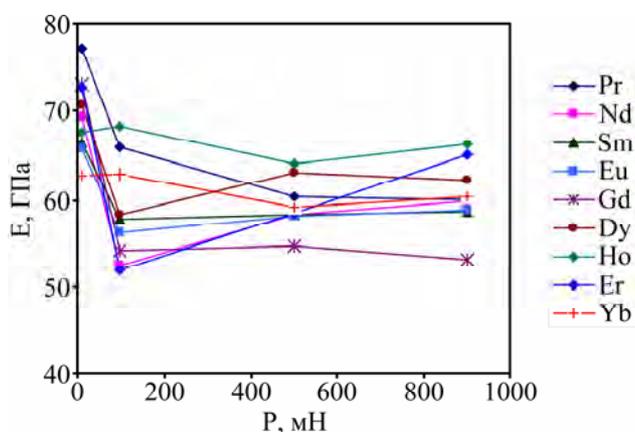


Рис. 5. Зависимости “модуль упругости-нагрузка” для ФС, легированных редкоземельными элементами

Как следует из рис. 5, изменение модуля Юнга (модуля упругости) в зависимости от величины приложенной нагрузки для всех исследованных материалов имеет немонотонный ход. В то же время все кривые проявляют общую закономерность – тенденцию уменьшения значений E с ростом внешней нагрузки. Для большинства образцов максимальные значения модуля Юнга наблюдаются при $P_{\text{макс}}=10$ мН, их резкий спад – при переходе к $P_{\text{макс}}=100$ мН и не очень сильные изменения – при более высоких нагрузках. Исключение составляют образцы ФС-Но и ФС-Yb. Значения E у этих образцов при 10 мН меньше, чем у остальных соединений, но сохраняются и даже несколько возрастают при 100 мН.

Наблюдаемый ход кривых $E(P)$, вероятнее всего, следует объяснить влиянием различных факторов. При наименьшей нагрузке индентор углубляется в материал на очень малую величину

(~200 нм). С уменьшением глубины и соответственно объема деформированной области бóльший вклад в образование деформации вносят силы поверхностного натяжения и упругая деформация, что ведет к увеличению значений модуля упругости. В соединениях ФС-Но и ФС-Yb снижение E может быть вызвано ослаблением сил межатомной связи (возможно, из-за абсорбции на поверхность атомов из воздуха или формирования окисных пленок), что влечет за собой снижение величины E . С ростом нагрузки вклад поверхностных эффектов уменьшается и значения модуля упругости в большей мере определяются объемными свойствами материала.

Изменение твердости с ростом максимальной нагрузки (рис. 6) в большой степени аналогично изменению модуля Юнга. Возрастание нагрузки от 10 до 900 мН в целом приводит к понижению H так же, как и для модуля Юнга.

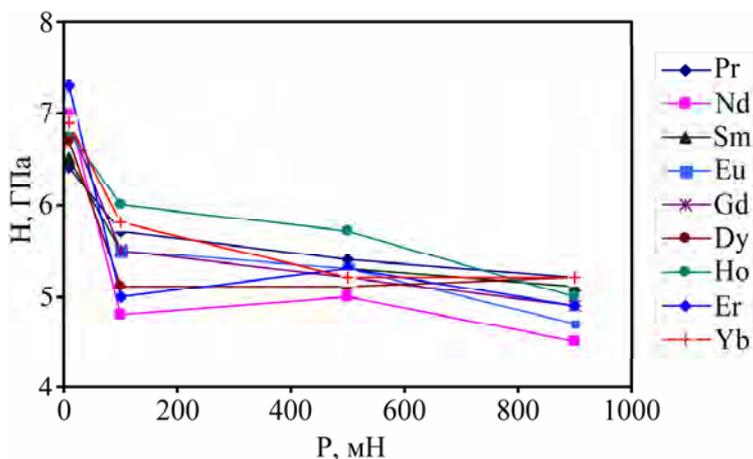


Рис. 6. Зависимости “твердость-нагрузка” для ФС, легированных РЗЭ

В области *наноиндентирования* ($P = 10$ мН, $h_{omn} \sim 200$ нм) значения H для всех легирующих элементов заметно превышают значения твердости в области *субмикро-* ($P = 100$ мН, $h_{omn} \sim 1,0$ мкм) и *микроиндентирования* ($P = 500, 900$ мН, $h_{omn} > 1,0$ мкм). Этот результат может быть охарактеризован как масштабный, или размерный, эффект. Из литературы известно, что размерный эффект при индентировании (РЭИ) (Indentation Size Effect (ISE)) зависит от ряда факторов [22]. Наиболее существенными из них являются отсутствие сил межатомной связи со стороны свободной поверхности, нанонеоднородность (шероховатость) поверхности, нарушение правильности связей атомов в решетке в слоях, близлежащих к поверхности, и др. [23]. Одни факторы приводят к увеличению твердости, другие, напротив, понижают ее. В зависимости от вклада того или иного фактора значения твердости могут либо возрастать, либо понижаться.

Известно, что, в отличие от кристаллов, стеклообразные (аморфные) материалы не обладают атомной симметрией на больших расстояниях, равно как в них отсутствуют дислокации, плоскости и направления облегченного скольжения для переноса материала под действием внешней нагрузки. По этой причине перемещение атомов облегчено вблизи свободной поверхности и становится все более затруднительным по мере продвижения индентора вглубь из-за накопления высоких внутренних напряжений. По достижении критической величины внутренних напряжений материал релаксирует путем образования трещин и отколов. Локальные разрушения в окрестности отпечатка снижают внутренние напряжения и тем самым облегчают дальнейшее проникновение индентора в материал, и, как результат, происходит понижение твердости.

Благодаря комбинации отмеченных факторов наблюдаются немонотонные зависимости механических параметров, представленные на рис. 5, 6. Анализ представленных зависимостей позволяет выдвинуть гипотезу относительно поведения стеклообразных материалов при воздействии на них локальной, концентрированной нагрузки. Рассмотренный диапазон нано- и микроиндентирования можно разделить на три стадии:

- 1) стадия *нанодетформирования*: $P_{\max} = 10$ мН, $h_{omn} \leq 200-300$ нм,
- 2) стадия *субмикродетформирования*: $P_{\max} = 100$ мН, $h_{omn} \approx 1,0$ мкм,
- 3) стадия *микродетформирования*: $P_{\max} = 500-900$ мН, $h_{omn} > 1,0$ мкм.

Эти стадии различаются между собой по механизму релаксации внутренних напряжений в материале при воздействии внешней концентрированной нагрузки, в нашем случае – при наномикроиндентировании. На стадии *нанодетформирования* ($h_{omn} \leq 200-300$ нм, h_{omn} – максимальная глубина,

на которую проникает индентор в объем образца под воздействием максимальной нагрузки) поверхностный слой, обладающий гомогенной, бездефектной тонкой структурой, оказывает сильное сопротивление проникновению индентора. Как следствие, нанотвердость ($P_{\text{макс}} = 10$ мН) обладает самыми высокими значениями среди использованных нагрузок. Значения H варьируют около 7,0 ГПа для всех легирующих элементов.

По мере увеличения нагрузки – стадия *субмикродоформирования* ($P_{\text{макс}} = 100$ мН) – в процесс вовлекаются более глубокие атомные слои, ~ 1 мкм. Упрочненный поверхностный слой отступает под действием возросшей нагрузки, индентор проникает на большую глубину, в результате твердость уменьшается. Однако структура еще способна выдержать увеличившиеся внутренние напряжения без каких-либо разрушений. Образовавшиеся отпечатки являются пластичными, без трещин и выколов. На рис. 7 представлены три отпечатка для ФС, легированных элементами Pr, Ho и Yb.

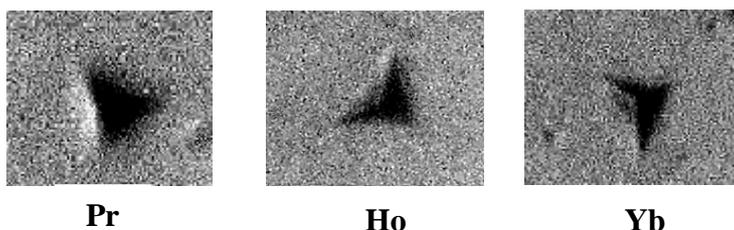
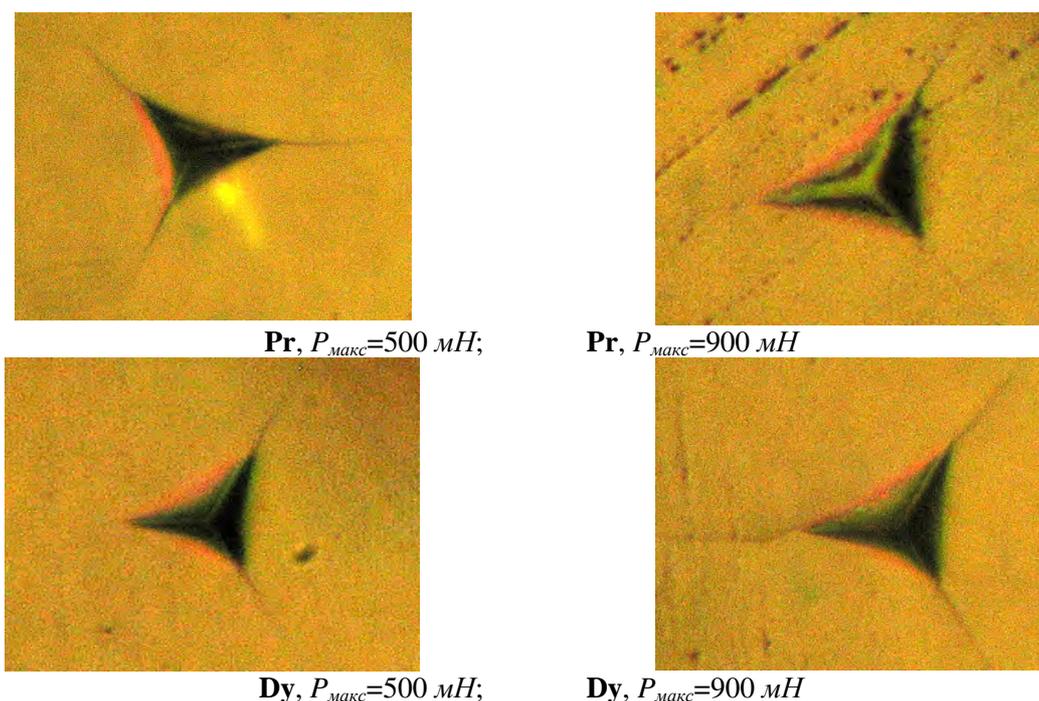


Рис. 7. Вид отпечатков, нанесенных с нагрузкой $P_{\text{макс}}=100$ мН на ФС, легированных РЗЭ. Горизонтальная сторона одного снимка составляет ~ 15,0 мкм

Видно, что отпечатки являются пластичными, без разрушений. На остальных исследованных соединениях отпечатки имеют аналогичный вид. Для данной нагрузки значения твердости меньше, чем для 10 мН, но больше, чем для 500 и 900 мН. Когда максимальная нагрузка достигает значений 500 и 900 мН, в объеме образца вокруг отпечатка накапливаются достаточно высокие внутренние напряжения, при которых материал релаксирует путем формирования трещин или хрупких отколов. Индентор проникает глубже в объем, размер отпечатка увеличивается, твердость соответственно уменьшается.

В качестве примера на рис. 8 представлены отпечатки для трех образцов, полученные при нагрузках 500 и 900 мН. В отличие от отпечатков, нанесенных с $P_{\text{макс}} = 10$ и 100 мН, у таких отпечатков возникают по две-три трещины, как правило, исходящие от вершин отпечатков, и даже некоторые отколы. Стороны отпечатков слегка вогнуты, что может быть вызвано, с одной стороны, опусканием материала за счет его уплотнения с соответствующим накоплением внутренних напряжений в объеме образца, с другой – упругим восстановлением сторон отпечатка [20].





Er, $P_{\text{макс}}=500 \text{ мН}$;

Er, $P_{\text{макс}}=900 \text{ мН}$

Рис. 8. Изображения отпечатков, нанесенных на ФС-Р, при максимальных нагрузках 500 и 900 мН. Стороны снимков колеблются в пределах (45,0–47,5) мкм

Анализ особенностей деформирования образцов методом динамического индентирования позволяет сделать вывод о том, что наиболее реальными следует считать значения твердости фосфатных стекол, легированных редкоземельными элементами, определенные при максимальной нагрузке на индентор $P_{\text{макс}} = 100 \text{ мН}$ (табл. 1). Это стадия *субмикродоформирования*: $h_{\text{отп}} \approx 1,0 \text{ мкм}$. При данной нагрузке влияние размерного эффекта (РЭИ) уже существенно уменьшается, а хрупкие разрушения в окрестности отпечатков еще не возникли. Надо полагать, что нагрузка 100 мН является наиболее корректной и в плане оценки модуля упругости (модуля Юнга) исследованных ФС.

Таблица 1. Значения модуля Юнга и твердости фосфатных стекол, легированных РЗЭ, вычисленные при нагрузке на индентор $P_{\text{макс с}} = 100 \text{ мН}$

| № п/п | Легированный элемент | | Атомный номер | Атомная масса | E , ГПа | H , ГПа |
|-------|----------------------|----|---------------|---------------|-----------|-----------|
| 1 | Празеодим | Pr | 59 | 140,9 | 66,0 | 5,7 |
| 2 | Неодим | Nd | 60 | 144,2 | 52,3 | 4,8 |
| 3 | Самарий | Sm | 62 | 150,4 | 57,7 | 5,5 |
| 4 | Европий | Eu | 63 | 151,9 | 56,2 | 5,5 |
| 5 | Гадолиний | Gd | 64 | 157,3 | 54,1 | 5,5 |
| 6 | Диспрозий | Dy | 66 | 162,5 | 58,2 | 5,1 |
| 7 | Гольмий | Ho | 67 | 164,9 | 68,4 | 6,0 |
| 8 | Эрбий | Er | 68 | 167,3 | 51,9 | 5,0 |
| 9 | Иттербий | Yb | 70 | 173,0 | 62,8 | 5,8 |

Представлялось важным сравнить изменение механических свойств изучаемых материалов с изменением атомной массы и величины ионных радиусов r легирующих элементов, поскольку изменение данных характеристик может оказать влияние на плотность ФС и, как следствие, на их термические и оптические свойства, вязкость и др.

Однако сопоставление механических характеристик ФС с атомной массой и величиной ионных радиусов легирующих РЗЭ не выявило четкой взаимосвязи, как этого можно было бы ожидать. Так, например, если ионные радиусы РЗЭ практически равномерно уменьшаются по мере увеличения атомного номера в соответствии с их расположением в таблице Менделеева (рис. 9), а атомные массы постепенно возрастают (см. табл. 1), то значения E и H при этом испытывают немонотонные подъемы-спады для исследованных значений P (рис. 10).

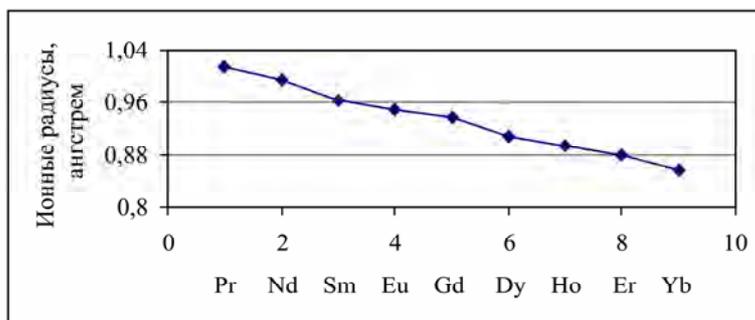


Рис. 9. Изменение величины ионных радиусов РЗЭ в зависимости от их порядкового номера в периодической системе элементов Менделеева

Следует отметить, что и термические характеристики исследуемых ФС-Р не выявляют строгой взаимосвязи с атомными параметрами легирующих РЗЭ. Так, нижняя и верхняя температуры отжига ($T_{но}$ и $T_{во}$), температура стеклования (T_c) и температура размягчения (T_p) также не обнаруживают больших изменений с увеличением атомной массы РЗЭ (исключение составляет $T_{но}$ для ФС-Nd) (рис. 11).

Выявленные особенности приводят к заключению, что такие параметры легирующих РЗЭ, как атомная масса и ионный радиус, не несут основной ответственности за проявление термических и прочностных свойств фосфатных стекол. Скорее всего ответ надо искать во внутренней структуре данных соединений.

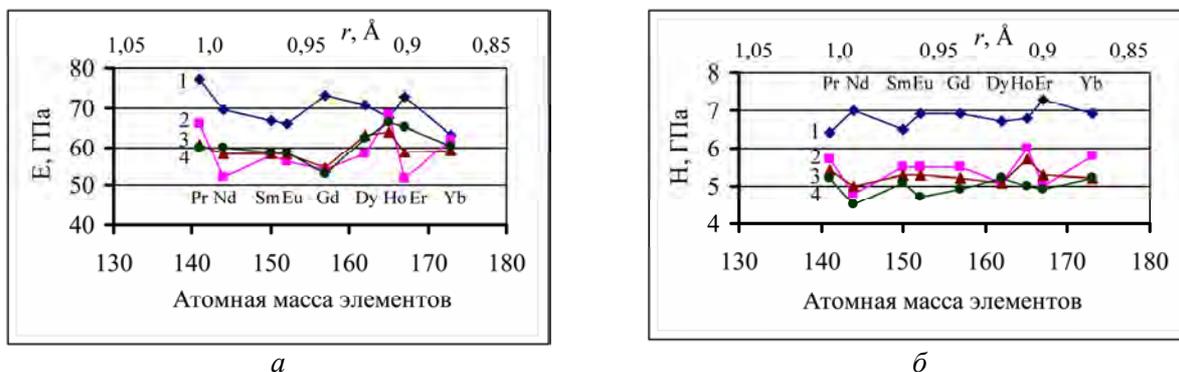


Рис. 10. Изменение величины модуля Юнга (а) и нано-субмикро-микротвердости (б) в зависимости от радиуса ионов и атомной массы редкоземельных элементов. Кривые соответствуют разным максимальным нагрузкам на индентор; $P_{\text{макс}}$ мН: 1 – 10; 2 – 100; 3 – 500; 4 – 900

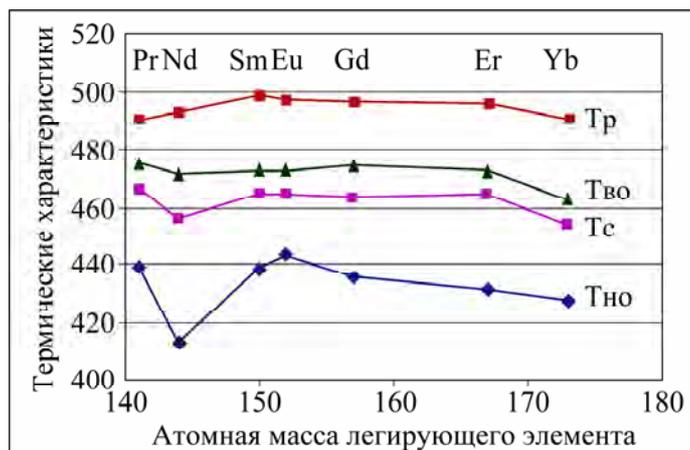


Рис. 11. Зависимость термических параметров ФС-Р (T_c ; T_p ; $T_{но}$ и $T_{во}$) от атомной массы легирующих РЗЭ

В соответствии с результатами [24], выполнивших модельный эксперимент, в котором вместо атомов использовались частицы коллоидного геля, взвешенные в полимерной матрице, динамически заторможенная структура затвердевшего геля формируется из икосаэдрических группировок атомов пятикратной симметрии. По аналогии авторы предположили, что жесткое закрепление атомов в структуре стекол происходит из-за формирования взаимопроникающих икосаэдрических группировок – 20-гранных объемных фигур с пятикратной симметрией. Подобные структуры не являются плотно упакованными, как это характерно для кристаллов, они не имеют дальнего порядка, и в них присутствуют пустоты нанометрических размеров.

Можно предположить, что структура изучаемых фосфатных стекол, содержащих редкоземельные элементы, аналогична динамически заторможенной структуре затвердевшего геля [24] и содержит жесткие каркасы икосаэдрических объемных фигур, которые оказывают решающее влияние на прочностные свойства ФС-Р. В пользу этого свидетельствуют морфология поверхности изучаемых ФС-Р (рис. 1, 3) и вид отпечатков, нанесенных при разных нагрузках (рис. 7, 8). Представляется, что для увеличения пластичности стекол необходимо найти способы увеличения гибкости жестких каркасов динамически заторможенной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены микроструктура, механические и термические свойства фосфатных стекол, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), R: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb (ФС-R). Показано, что тонкая структура поверхности состоит из глобул, которые образуют своеобразные сплетения различной окраски, предположительно будучи сформированными из частиц разного состава с диаметром ~200–300 нм и высотой ~50–80 нм. Частицы распределены по поверхности довольно плотно, но неоднородно и формируют своего рода каркасную структуру.

Механические параметры, модуль Юнга E и твердость H имеют немонотонный ход в зависимости от величины нагрузки при динамическом индентировании, в целом же испытывают тенденцию к уменьшению с ростом нагрузки. Установлена определенная закономерность для всех изученных ФС-R, в соответствии с которой весь диапазон приложенных нагрузок можно разделить на три стадии: 1 – стадия *нанодеформирования*, $P_{\text{макс}} = 10$ мН, $h_{\text{омн}} \leq 200\text{--}300$ нм; 2 – стадия *субмикродоформирования*, $P_{\text{макс}} = 100$ мН; $h_{\text{омн}} \approx 1,0$ мкм; 3 – стадия *микродоформирования*, $P_{\text{макс}} = 500\text{--}900$ мН; $h_{\text{омн}} > 1,0$ мкм. Каждая характеризуется преимущественным влиянием того или иного фактора на упруго-пластическую деформацию ФС-R: стадия 1 – влияние размерного эффекта при индентировании (РЭИ); 2 – пластическое деформирование с накоплением внутренних напряжений в объеме вокруг отпечатков; 3 – пластическое деформирование, сопровождающееся хрупким разрушением в окрестности отпечатков после достижения критической величины внутренних напряжений. Показано, что 2-я стадия наиболее объективно отражает реальную твердость ФС-R, при которой влияние РЭИ уже мало, а хрупкие разрушения еще не возникают.

Сравнение взаимосвязи модуля Юнга и твердости с размером ионных радиусов и атомной массой легирующих РЗЭ, равно как и взаимосвязи характерных температур стеклования, размягчения и отжига с атомной массой РЗЭ, не выявило четкой зависимости между указанными параметрами. На основании этого высказано предположение, что упругие, пластические и термические свойства ФС-R определяются главным образом внутренней структурой стекол, которая может содержать жесткие каркасы икосаэдрических объемных фигур по аналогии с выявленной авторами [24] структурой затвердевшего геля. В случае справедливости подобной взаимосвязи одним из путей увеличения пластичности стекол могло бы быть введение в состав стекла пластифицирующих добавок для увеличения гибкости жестких каркасов икосаэдрических группировок.

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. Ruikun W., Myers J.D., Myers M.J. New Generation High-Power Rare-Earth-Doped Phosphate Glass Fiber and Fiber Laser. *Proc. SPIE - Solid State Lasers X*. 2001, **4267**, 56–60.
3. Bendett M.P., Sanford N.A., Veasey D.L. *Rare-Earth Doped Phosphate-Glass Lasers and Associated Methods*. USA Patent, No.490748, 2005.
4. 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.
5. 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.
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. 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.
8. Elisa M., Sava B.A., Diaconu A., Boroica L., Ursu D., Stamatin I., Nastase F., Nastase C. Thermal Properties of Ecological Phosphate and Silicate Glasses. *Glass. Phys. Chem.* 2009, **35**(6), 596–601.
9. Meng Xianfeng, Zhang Qitu, Lu Chunhua and Xu Zhongzi. Preparation and Thermal Stability of Phosphate System Protection Glasses Doped with Rare Earths. *Journal of Rare Earths*. 2006, **24**(1), suppl. 1, pp. 211–214.

10. Sene F.F., Martinelli J.R. and Gomes L. Optical and Structural Characterization of Rare Earth Doped Niobium Phosphate Glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*. 2004, **348**, 63–71.
11. Vasiliu C., Epurescu G., Niciu H., Dumitrescu O., Negrilă C., Elişa M., Filipescu M., Dinescu M., Grigorescu C.E.A. Optical and Structural Investigations on Rare Earth-Doped Thin Films of Phosphate Glasses Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*. 2009, **20**(1), 282–285.
12. Xianfeng Meng, Qitu Zhang, Chunhua Lu and Zhongzi Xu. Preparation and Thermal Stability of Phosphate System Protection Glasses Doped with Rare Earths. *J. Rare Earths*. 2006, **24**(1), suppl. 1, 211–214.
13. Elişa M., Vasiliu I.C., Grigorescu C.E.A., Grigoraş B., Niciu H., Niciu D., Meghea A., Iftimie N., Giurginca M., Pătraşcu R., Trodahl J., Dalley M. Characterization of Aluminophosphate Glasses Containing Pr^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} and Yb^{3+} Ions. *Adv. Mater. Res.* 2008, **39–40**, 61–64.
14. Алексеев Н.И., Жаботинский М.Е. *Лазерные фосфатные стекла*. М.: Наука, 1980. 352 с.
15. Karabulut M., Melnik E., Stefan R., Marasinghe G.K., Ray C.S., Kurkjian C.R., Day D.E.. Mechanical and Structural Properties of Phosphate Glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*. 2011, **288**(1–3), 8–17.
16. Salama S.N., El-Batala H.A. Microhardness of Phosphate Glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*. 1994, **168**(1, 2), 179–185.
17. Gayathri Devi A.V., Rajendran V. and Rajendran N. Ultrasonic Characterisation of Calcium Phosphate Glasses and Glass-ceramics with Addition of TiO_2 . *Int. J. of Eng. Sci. and Tech.* 2010, **2**(6), 2483–2490.
18. Elişa M., Vasiliu C., Grigorescu C., Sava B.A., Diaconu A., Trodahl H.J., Dalley M. Synthesis and Properties of Aluminophosphate Glasses Containing Chromium and Manganese Ions. *Glass Techn.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*. 2007, **48**(5), 247–251.
19. 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.
20. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. *Физика процессов микроиндентирования*. Кишинев: Штиинца, 1986. 293 с.
21. Boyarskaya Yu.S., Zhitaru R.P., Grabco D.Z., Rahvalov V.A. Prolonged Plastic Deformation Related to the Microindentation of MgO Single Crystals. *J. Mat. Sci.* 1998, **33**, 281–285.
22. Golovin Yu.I. Nanoindentation and Mechanical Properties of Solids in Submicrovolumes, thin Subsurface Films and Layers. *Phys. Sol. State*. 2008, **50**(12), 2113–2142.
23. Алехин В.П. *Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов*. М.: Наука, 1983. 281 с.
24. Patrick Royall C., Williams S. R., Ohtsuka T. and Tanaka H. Direct Observation of a Local Structural Mechanism for Dynamic Arrest. *Nature Materials*. 2008, **7**, 556–561.

Поступила 15.08.11

Summary

The microstructure, mechanical and thermal properties of phosphate glasses (PhGs) doped by rare-earth elements (REEs): Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, were considered in the present paper. The PhGs strength parameters and their dependence on the load value modification were estimated by the dynamic indentation method. Three specific stages were revealed in the deformation process: *nanodeformation*; *submicrodeformation*; *microdeformation*. The factors responsible for each stage were detected. It was shown that strength properties (Young module, hardness) and thermal characteristics (lower and upper annealing temperature, softening temperature, vitrification temperature) do not exhibit an evident interconnection with the atomic mass and ionic radius of REE. An assumption was made that elastic and plastic properties of PhGs can be determined by the glass internal structure.
