

## 温梯度法生长掺碳强韧化蓝宝石单晶的研究

胡克艳<sup>1,2</sup>, 徐军<sup>2</sup>, 唐慧丽<sup>2</sup>, 李红军<sup>2</sup>, 邹宇琦<sup>2</sup>, 杨秋红<sup>1</sup>

(1. 上海大学 电子信息材料系, 上海 200072; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

**摘要:** 研究了温梯度法生长不同浓度石墨碳掺杂蓝宝石单晶的室温力学性能。实验发现在蓝宝石单晶中, 掺入适量石墨碳可以显著提高晶体常温断裂强度和断裂韧性, 而不损害晶体的可见和近红外透过性能。当其掺入的石墨浓度为 $5 \times 10^{-3}$ 时, 蓝宝石单晶的断裂强度和断裂韧性平均分别提高到752 MPa和 $2.81 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 而其可见和近红外透过率依然达80%。掺杂的石墨碳在蓝宝石晶体中部分作为晶格间隙离子, 对蓝宝石单晶的开裂具有钉扎作用, 达到提高蓝宝石单晶常温力学性能的效果。但是过量石墨碳的掺杂会引起掺质的组分偏析, 晶体中出现碳包裹物, 从而导致晶体力学性能和光学性能的下降。

**关键词:** 蓝宝石单晶; 强韧化; 掺碳; 温梯度法

中图分类号: TG174 文献标识码: A

## Study on Methods to Strengthen and Toughen Sapphire Crystal by Carbon Doped Grown by Temperature Gradient Technique (TGT)

HU Ke-Yan<sup>1,2</sup>, XU Jun<sup>2</sup>, TANG Hui-Li<sup>2</sup>, LI Hong-Jun<sup>2</sup>, ZOU Yu-Qi<sup>2</sup>, YANG Qiu-Hong<sup>1</sup>

(1. Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Mechanical properties of carbon-doped sapphire crystals with different carbon concentrations were studied at room temperature. The present work showed that the fracture strength and fracture toughness of as grown crystals were significantly improved by carbon doping and the visible-infrared optical property did not adversely affect. When the concentration of doped carbon was  $5 \times 10^{-3}$ , the fracture strength and fracture toughness were increased to 752 MPa and  $2.81 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  in average, respectively, and the transmission of visible-infrared was about 80%. Appropriate carbon dopant in the crystals played the roles of clearance ions and created blocking effect to the sapphires cracking, which improved fracture strength and fracture toughness of sapphires at room temperature. However the mechanical properties and optical properties declined when carbon dopant was excessive, due to carbon inclusions grown from composition segregation.

**Key words:** sapphire crystal; carbon doped; mechanical properties; temperature gradient technique (TGT)

蓝宝石单晶在可见和中红外波段具有优异的透过性能, 并且具备相对优越的综合物化性能, 在现代国防科学技术与民用领域有着重要价值。用蓝宝石单晶制备的光学窗口材料, 已广泛用于军用透明

装甲、潜艇窗口以及高功率强激光设备领域<sup>[1]</sup>, 在民用领域, 蓝宝石单晶以其高透过性、耐高温、耐磨损、耐腐蚀特性, 而可用于各种高温、高压等恶劣环境下工作的设备及仪器的观察窗口和探测窗口,

收稿日期: 2012-03-07; 收到修改稿日期: 2012-07-09

基金项目: 上海市科学技术委员会(10ZR1434200); 国家自然科学基金(61177037)

Shanghai Science and Technology Commission (10ZR1434200); National Natural Science Foundation of China (61177037)

作者简介: 胡克艳(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: Hukeyan123@126.com

通讯作者: 徐军, 研究员. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn; 唐慧丽, 助理研究员. E-mail: custang@163.com

以及科学研究用的探测仪器,如重力波探测仪<sup>[2]</sup>等。

然而,蓝宝石单晶存在着本征缺陷。蓝宝石单晶是典型的共价键而具有明显的方向性,而且蓝宝石单晶属刚玉型结构,三方晶系 R-3C 对称<sup>[3]</sup>,晶体结构复杂,其氧化铝晶格缺乏滑移系统,并且位错的滑移势垒较高,尤其常温下晶体难以发生塑性形变,故在外界气动热的冲击下存在脆性断裂的特点,这是蓝宝石单晶在实际应用中一大弱点,限制了蓝宝石在更广领域的应用和发展<sup>[4]</sup>。围绕着如何提高蓝宝石单晶材料的强韧性能,已经成为国内蓝宝石晶体工作者面前又一个重大课题。蓝宝石晶体的强韧化研究对发展满足高要求的现代军事和民用设备的光学窗口材料具有重要意义。

本工作研究了温梯法生长掺杂石墨碳蓝宝石单晶的力学性能,针对不同掺碳浓度的蓝宝石单晶的力学特性做了全面研究与讨论,为蓝宝石单晶材料的强韧化研究提供了一定的理论和实验参考。

## 1 实验方法

实验用掺碳蓝宝石单晶由中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体中心的温度梯度法技术生长,晶体生长以高纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99.999%) 和石墨粉 (99.99%) 为原料。将不同含量的石墨粉掺入  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体中,在行星球磨机中混合研磨 24 h,取出后在 250 MPa 下冷干压成形。将  $r$  [011 $\bar{2}$ ] 方向优质白宝石籽晶置于锥形钼坩埚底部籽晶槽内,掺碳  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  压块装入坩埚内,调整坩埚、发热体和保温筒三者之间的距离,保证坩埚、发热体和保温筒的中心重合。在保温筒上加盖钼片,封闭炉体,将炉内真空抽至  $5 \times 10^{-3}$  Pa 以上,待炉内气压平衡后,持续升温到 2350 K,将原料全部熔化,恒温 1~2 h。待温场稳定后,以 2~3 K/h 的速率开始降温,即进行晶体生长,固液界面沿着籽晶部位从下向上缓慢推进,直至全部熔体结晶完毕。待温度降至室温,从坩埚中取出晶体。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 不同掺碳浓度的蓝宝石单晶

图 1 是温梯法生长的不同掺碳浓度的蓝宝石单晶毛胚,晶体从坩埚中取出来时有部分开裂,没有出现气泡、散射、镶嵌等宏观缺陷,晶体整体质量优良,但掺碳  $10^{-2}$  晶体底部边缘出现混浊小包裹物,EDS 测试分析结果表明,包裹物主要为 C

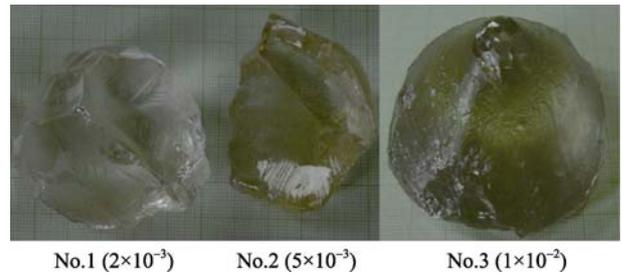


图 1 温梯法生长不同掺碳浓度蓝宝石单晶照片  
Fig. 1 Pictures of single C:Sapphire crystals with different carbon concentrations grown by TGT

元素,这是由于碳掺杂过量,组分过冷导致晶体内部形成混浊的碳包裹物。从图 1 可以看出,随着碳掺杂量的增加,晶体的颜色逐渐变深。掺碳  $2 \times 10^{-3}$  (No.1) 的晶体呈无色透明状,与白宝石差别不大;而掺碳  $5 \times 10^{-3}$  (No.2) 的晶体呈淡黄色,掺碳  $1 \times 10^{-2}$  (No.3) 的晶体呈淡黄褐色。

### 2.2 不同掺碳浓度蓝宝石单晶的光谱特性

采用 JASCO V-570UV/VIS/NIR 分光光度计测量不同掺碳浓度的蓝宝石单晶  $c$  轴的光谱特性。如图 2 所示,吸收光谱均存在 206 和 256 nm 的特征吸收。在温梯法生长的蓝宝石晶体中,通常发现位于 206 和 256 nm 的吸收,206 和 256 nm 的色心吸收与晶体中的 F 和  $F^+$  色心有关<sup>[5-6]</sup>,但是吸收系数不大。而掺碳蓝宝石单晶存在 206 和 256 nm 的 F 和  $F^+$  色心吸收,吸收系数大大增强,即 F 和  $F^+$  色心的浓度大幅提高,吸收光谱测试证实掺碳蓝宝石比蓝宝石晶体中  $F^+$  和 F 色心的浓度高出数个数量级,其浓度分别达到  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  和  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  数量级<sup>[7]</sup>。从图 2 还可以发现,随着碳掺杂量的增加,晶体中 F 和  $F^+$  色心吸收系数逐渐增大,其中 No.2 晶体的 F 色心吸收系数比 No.1 晶体稍大, No.3 晶体的 F 色心吸收系数是 No.2 的两倍。

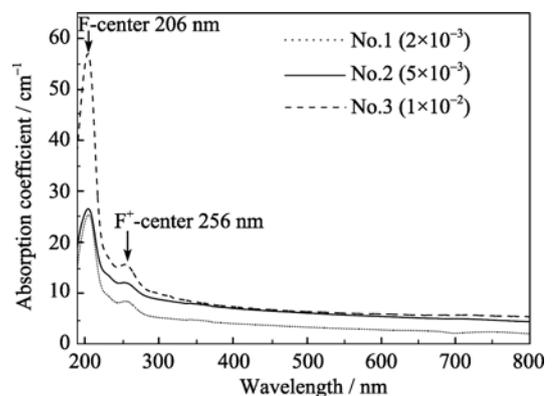


图 2 不同掺碳浓度蓝宝石单晶的光谱吸收特征( $c$ 轴)  
Fig. 2 Absorption spectral characteristics of  $c$ : sapphire crystals with different carbon concentrations ( $c$ -axis)

碳掺杂蓝宝石引起单晶色心吸收大幅提高是由于掺碳蓝宝石单晶在生长过程中, 负四价的碳离子取代负二价的氧离子即在晶体中生成  $C_O$  缺陷结构, 同时在晶体中产生大量的氧空位到达电荷平衡, 氧空位俘获一个或者两个电子生成  $F^+$  或  $F$  色心(如式 1、2、3), 导致晶体中  $F$  和  $F^+$  色心的浓度提高。故随着掺碳浓度的提高, 掺碳蓝宝石单晶中  $F$  和  $F^+$  色心吸收系数逐渐增大。



相应不同掺碳浓度蓝宝石单晶的透过光谱如图 3 所示, 可见掺杂  $5 \times 10^{-3}$  石墨碳后蓝宝石单晶的可见和近红外透过率依然近 80%, 掺杂的石墨碳虽然在晶体形成色心的吸收机制, 但是没有产生过多其他光谱损耗。当然掺入过量石墨碳会引起包裹物的成核与生长, 包裹物形成的光谱散射和反射机制会导致光谱透过率的下降, 如图 3, 掺碳为  $1 \times 10^{-2}$  的蓝宝石单晶其近红外透过率下滑到 70% 左右。可见适量的掺碳石墨碳对于蓝宝石单晶在可见和近红外光的透过性能损害不大。

### 2.3 不同掺碳浓度蓝宝石单晶力学特性

蓝宝石单晶力学性能与材料的加工要求、尺寸大小和测量方法, 测试条件等诸多因素有关, 本实验单晶的断裂强度采用 INSTRON-1195 的万能试验机三点弯曲法测量, 其尺寸标准为:  $4 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$  ( $c$  面)  $\times 3 \text{ mm}$  ( $a$  向), 倒角尺寸为  $0.1 \text{ mm}$ , 表面光泽度为 10 级。而单晶的断裂韧性采用 INSTRON-5566 万能试验机开槽法测量, 尺寸标准为:  $3 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  ( $c$  面)  $\times 6 \text{ mm}$  ( $a$  向) 倒角标准尺寸为  $0.08 \text{ mm}$ , 试样表面光泽度为 10 级<sup>[8]</sup>。在室温测试条件下, 每组样品

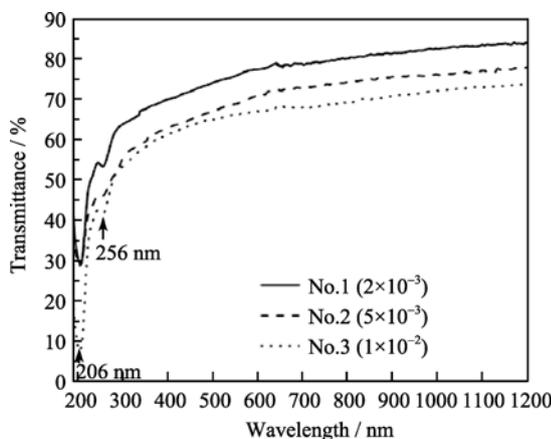


图 3 不同掺碳浓度蓝宝石单晶的光谱透过性能( $c$  轴)  
Fig. 3 Transmission spectral characteristics of  $c$ : sapphire crystals with different carbon concentrations

测量 4 个平行测试试样, 其三点弯曲断裂强度和断裂韧性的测试结果如表 1 所示。

由表 1 可见, 掺杂石墨碳可以显著改善蓝宝石单晶的断裂强度和断裂韧性, 在标准测量条件和室温测试环境下, 随着掺碳浓度的增加, 掺碳蓝宝石单晶断裂强度和断裂韧性均表现为先增加后下降的特征变化趋势。当掺碳浓度为  $5 \times 10^{-3}$  时, 单晶断裂强度和断裂韧性平均达到  $752 \text{ MPa}$  和  $2.81 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 比未掺杂蓝宝石单晶(No.0)断裂强度和断裂韧性分别提高了 54.0% 和 41.2%。而当掺碳浓度提高到  $1 \times 10^{-2}$  时候, 单晶断裂强度却急剧下降到  $447.5 \text{ MPa}$  附近, 断裂韧性也下降到  $1.86 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

很显然, 适量掺杂石墨碳可以显著提高蓝宝石单晶的常温断裂强度和断裂韧性。然而, 掺杂碳在蓝宝石单晶中的作用还一直没有定论。目前, 主要存在以下两种观点: 1) 正离子取代观点: Akselrod 等<sup>[9]</sup>认为晶体生长过程中, 正二价的  $C^{2+}$  不等价取代基质中三价的  $Al^{3+}$ , 作为电荷补偿晶体中生成大量的氧空位, 氧空位俘获一个或者两个电子生成  $F^+$  或  $F$  色心, 其根据是  $F^+$  色心浓度随碳含量的增加而增强; 2) 气氛观点: Kortov 等<sup>[10]</sup>认为晶体生长过程中, 碳的主要作用在于形成的强还原气氛, 在晶体中形成热稳定的氧空位, 而不会固溶进入蓝宝石晶格, 即掺碳蓝宝石晶体中不含碳。但是上述观念均存在很大问题, 首先考虑到 +2 价碳离子半径( $r=0.016 \text{ nm}$ ) 远小于 +3 价铝离子半径( $r=0.051 \text{ nm}$ ), 根据 Shannon 理论<sup>[11]</sup>, +2 价碳离子难以取代 +3 价铝离子。所以 Akselrod 的正离子取代观点难以令人信服, 他也未给出充分的理由和证据。其次, 实验采用 Thermo Elemental 公司生产的 VG9000 型辉光放电质谱对温梯法生长掺碳蓝宝石单晶的碳含量进行了精确测量, 结果列于表 2, 发现 No.1 试样中碳含量为  $3.022 \times 10^{-3}$  高于实验掺杂量  $2 \times 10^{-3}$ , 这与石墨发热体的挥发有关; No.2 试样中碳含量  $4.216 \times 10^{-3}$ , 与实验掺杂量相当; 而 No.3 试样中碳含量  $8.273 \times 10^{-3}$  低于实验

表 1 不同掺碳浓度蓝宝石单晶常温断裂强度和断裂韧性  
Table 1 Fracture strength and fracture toughness of C:sapphire with different carbon concentrations at room temperature

Sample	No.0	No.1	No.2	No.3
Fracture strength /MPa	488.25	597.75	752.00	447.50
Deviation/%	11.67	11.05	6.58	18.92
Fracture toughness /( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	1.99	2.41	2.81	1.86
Deviation/%	6.41	4.45	5.66	7.02

表 2 温梯法生长掺碳蓝宝石单晶中杂质含量( $\times 10^{-6}$ )  
Table 2 Impurity concentration of as grown  
C:sapphire( $\times 10^{-6}$ )

Impurities	C	Cr	Ti	Mo
No.1	3022	7.5	26	1.6
No.2	4216	4.2	21	2.3
No.3	8273	1.2	135	2.5

掺杂量  $1 \times 10^{-4}$ , 这与石墨碳在晶体中的组分偏析有关。测试表明掺杂石墨碳后蓝宝石单晶的碳含量显著提高, 这与 Kortov 等的气氛观点不相符。

碳作为掺杂溶质在晶体生长过程中的高温条件下自身发生歧化反应, 即:  $3C \rightarrow 2C^{2+} + C^{-4}$ , 其中负四价的碳离子取代负二价的氧离子, 在晶体中生成  $Co''$  缺陷结构, 同时在晶体中产生大量的氧空位, 氧空位俘获一个或者两个电子生成  $F^+$  或  $F^-$  色心, 从而掺碳蓝宝石单晶中  $F^-$  和  $F^+$  色心的浓度提高, 符合实验测试结果。同时产生的正二价碳离子由于其半径仅为 0.016 nm, 主要以间隙离子状态存在于氧化铝晶格中,  $C^{2+}$  作为间隙离子对改善蓝宝石单晶的常温断裂强度和断裂韧性起到了关键作用。

单晶材料的断裂强度和断裂韧性特征跟其断裂属性和结构密切相关。蓝宝石单晶是典型的共价键, 具有明显的方向性, 并且蓝宝石单晶属刚玉型结构, 三方晶系  $R-3C$  对称, 原子结构复杂, 在常温环境下, 其氧化铝晶格缺乏滑移系统, 并且位错的滑移势垒很高, 剪切应力在使得位错在滑移面上运动之前, 此应力已经超过微裂纹扩展临界应力而发生脆性断裂, 故在常温下蓝宝石单晶的断裂属性为脆性断裂<sup>[12]</sup>, 根据 Griffith 脆性断裂的微裂纹扩展理论, 脆性材料断裂强度和断裂韧性<sup>[13]</sup>:

$$\text{断裂强度: } \delta = (2E\gamma/\pi C)^{1/2} \quad (4)$$

$$\text{断裂韧性: } K_{IC} = (2E\gamma)^{1/2} \quad (5)$$

其中  $E$  为弹性模量、 $\gamma$  为断裂表面能、 $C$  为材料中微裂纹的尺寸。可见, 脆性断裂材料的实际断裂强度和断裂韧性正比于材料的弹性模量和断裂表面能, 断裂强度还反比于材料的微裂纹尺寸。掺碳蓝宝石单晶中掺杂的石墨碳部分以  $C^{2+}$  进入基质氧化铝晶格间隙,  $C^{2+}$  作为间隙离子对蓝宝石单晶的开裂起到了钉扎作用, 提高了单晶的断裂表面能  $\gamma$ , 根据式(4)和(5), 在常温下蓝宝石单晶的脆性断裂强度和断裂韧性均正比于断裂表面能  $\gamma$ , 故掺碳可以显著提高蓝宝石单晶的室温力学性能, 实验结果也符合了这一结论。

而当掺碳浓度达到  $1 \times 10^{-4}$  时, 晶体的常温力学性能急剧下降, 这是由于掺杂浓度过量时引起掺杂

物质的组分偏析, 导致在晶体内部形成包裹物(如图 4), 能谱分析表明包裹物中碳含量为 70.27at%, 氧含量为 17.24at%, 铝含量为 10.23at%, 包裹物主要成分为碳。在外应力的作用下, 这些碳包裹物尖端形成巨大的应力集中, 从而成为裂纹扩展的起源, 大大降低了蓝宝石单晶的力学性能。根据式(4), 这些碳包裹物缺陷的尺寸  $C$  越大, 蓝宝石单晶的力学性能越差。

对于同一掺碳浓度不同试样蓝宝石单晶的力学测试数据存在离散特征(如表 1), 这与材料脆性断裂属性、试样内部结构均匀性, 以及测试加工差异密切相关, 根据 Griffith 脆性断裂的微裂纹扩展理论, 材料实际脆性断裂强度对试样中微裂纹(各种缺陷)的尺寸  $C$  非常敏感, 而不同试样微裂纹的尺寸是难以控制的, 导致脆性材料的断裂强度存在一定范围内的分散。同时试样内部结构均匀性也与测试数据离散密切相关, No.3 试样过量碳掺杂引起的组分偏析, 导致试样组分均匀性下降, 故 No.3 试样的力学测试数据离散程度最大。

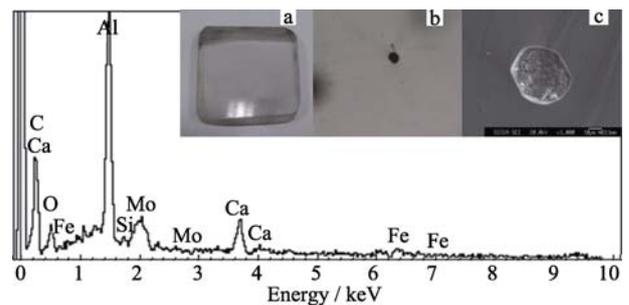


图 4 No.3 试样中包裹物形貌与能谱分析  
Fig. 4 Morphology and energy spectrum analysis of inclusion in sample No.3  
a-Sample No.3; b-Optical morphology of inclusion; c-SEM morphology of inclusion

### 3 结论

1) 适量石墨碳掺杂对蓝宝石单晶常温力学性能具有显著的提高作用,  $5 \times 10^{-3}$  碳含量蓝宝石单晶断裂强度平均为 752 MPa, 断裂韧性平均达  $2.81 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 分别提高了 54.0% 和 41.2%。

2) 掺杂石墨碳会引起蓝宝石单晶在 205 和 256 nm 处的色心吸收, 但适量掺杂对蓝宝石单晶在可见和近红外光学透过性能影响不大。

3) 过量碳掺杂会引起掺杂质的组分偏析, 会在晶体内部形成碳包裹物, 导致蓝宝石单晶的力学性能和光学性能下降。

## 参考文献:

- [1] FENG Li-Ping. Improving the infrared transmission of sapphire by SiO<sub>2</sub> films. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(3)**: 529–533.
- [2] Barish B C, Billingsley G, Camp J, *et al.* Development of large size sapphire crystals for laser interferometer gravitational wave observatory. *IEEE. Trans. Nucl. Sci.*, 2002, **49(3)**: 1233–1237.
- [3] Azhdari A, Nemat-nasser S, Rome J. Experimental observations and computational modeling of fracturing in an anisotropic brittle crystal(sapphire). *Int. J. Fract.*, 1998, **94(3)**: 251–266.
- [4] FENG Li-Ping, LIU Zheng-Tang. Improving on surface and high-temperature strength of sapphire by SiO<sub>2</sub> films. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(1)**: 217–222.
- [5] Lee K H, Crawford J H. Luminescence of the F-center in sapphire. *Phys. Rev. B*, 1979, **19(6)**: 3217–3221.
- [6] Evans B D, Stapelbrock M. Optical-properties of the F<sup>+</sup> center in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 1978, **18(12)**: 7089–7098.
- [7] McKeever, S W S, Akselrod. Characterisation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1999, **84(1/4)**: 163–166.
- [8] ZHANG Ming-Fu, ZHANG Hai-Liang, GUO Huai-Xin, *et al.* Research progress of strengthening sapphire. *Materials Reviews*, 2010, **24(3)**: 108–111.
- [9] Akselrod M S, Kortov V S, Kravetsky D J, *et al.* Highly sensitive thermoluminescent anion-defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C single crystal detectors. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1990, **32(1)**: 15–20.
- [10] Kortov V, Milman I. Some new data on thermoluminescence properties of dosimetric  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1996, **65(1)**: 179–184.
- [11] Khan S, Al-shahry M, Ingler J. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>. *Science*, 2002, **297(5590)**: 2243–2245.
- [12] 潘金生. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998: 264–270.
- [13] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992: 42–68.