

铁钛共掺强韧化蓝宝石晶体的研究*

胡克艳¹⁾²⁾ 徐军^{2)†} 唐慧丽^{2)‡} 李红军²⁾ 邹宇琦²⁾ 苏良碧²⁾
陈伟超²⁾ 于海欧¹⁾²⁾ 杨秋红¹⁾

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)

(2012年3月8日收到; 2012年11月5日收到修改稿)

研究了铁钛共掺蓝宝石 (Fe, Ti: Sapphire) 晶体的常温力学性能. 采用泡生法技术生长了尺寸为 $\phi 180 \times 280 \text{ mm}^3$ 质量为 30 kg 的 Fe, Ti: Sapphire 晶体. 实验发现, 在蓝宝石晶体中掺入 Fe_2O_3 和 TiO_2 以及相应的热处理可以显著提高晶体常温断裂强度、表面硬度和断裂韧性, 而不损害晶体的可见和近红外透过性能; 掺入的 Fe_2O_3 其 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 的取代作用导致晶体内应力的增加, 掺入的 TiO_2 其 Ti^{4+} 热处理时结晶出的第二相针状晶体的韧化效应, 均对 Fe, Ti: Sapphire 晶体的力学性能的提高具有重要作用. 研究对我国实现高强蓝宝石晶体应用材料具有重要现实意义.

关键词: 蓝宝石晶体, 力学性能, 铁钛共掺, 热处理

PACS: 62.20.-x, 62.20.mj

DOI: 10.7498/aps.62.066201

1 引言

蓝宝石 (Sapphire) 晶体因其相对优越的综合性能成为理想的中红外窗口材料, 在军用光电设备中得到了广泛的应用. 用蓝宝石单晶做成的红外光学窗口和整流罩已广泛用于机载、星载、舰载以及潜基、陆基光电设备, 尤其在高马赫数导弹整流罩、透明装甲、潜艇窗口以及高功率强激光等军用设备中的地位 and 作用不可替代^[1,2]. 同时蓝宝石晶体作为激光二极管 (LD) 和 GaN 基蓝色的发光二极管 (LED) 衬底材料已经走上了产业化^[3]. 但蓝宝石晶体同样也存在着本征缺陷, 由于蓝宝石单晶是典型的共价键, 具有明显的方向性, 同号离子相遇, 斥力极大; 而且蓝宝石单晶属刚玉型结构, 三方晶系, $R-3C$ 对称, 晶体结构复杂, 其晶体内部缺少滑移系统, 在外界气动热的冲击下存在脆性断裂的特点, 同时在高温时晶体中存在孪晶使其弯曲强度迅速下降^[4-6], 这是蓝宝石单晶材料在实际应用中的一

大弱点, 限制了蓝宝石单晶在更高、更快、更广领域的应用和发展. 围绕着如何提高蓝宝石晶体应用材料的力学性能, 国内外做了大量的研究. 如通过在蓝宝石表面形成一层 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固相压应力表面层来阻止应力扩散以达到提高蓝宝石晶体的强韧性, 然而仅仅通过表面改性来形成表面压应力层的办法来达到强化目的仍然是不够的. 通过表面离子注入来提高蓝宝石强度也有报道^[7,8], 离子注入在拉伸表面注入层内产生了约 1 GPa 的压应力, 外界必须克服表面层的压应力才能使蓝宝石断裂, 从而提高蓝宝石的强度. 该方法由于高昂的成本、设备无法满足大尺寸蓝宝石辐照条件, 还无法开展规模化的产业应用. 而 Schmid 等^[9] 研究了 Mg^{2+} 掺杂对蓝宝石强度的影响, 发现掺 Mg^{2+} 的蓝宝石与未掺杂的相比, 强度提高了 1.6 倍. 但我们在实验中发现晶体在真空环境生长时掺杂的 Mg^{2+} 很容易挥发而失效, 而掺杂 Fe^{3+} 具有类似的效果. 常温下固溶离子的不等径取代作用在提高蓝宝石强度的同时, 其断裂韧性的提高往往非常微弱. 为了达

* 上海市科学技术委员会 (批准号: 10ZR1434200) 和国家自然科学基金 (批准号: 61177037) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

‡ 通讯作者. E-mail: custang@163.com

到同时提高蓝宝石单晶的强韧性, 我们设想采用两种不同掺质, 一种掺质使得晶体发生强化, 另一种掺质使得晶体发生韧化.

本文首次采用泡生法生长 Fe, Ti: Sapphire 晶体, 发现通过掺杂铁 - 钛离子和适当的热处理, 可以显著提高蓝宝石晶体的强韧性能. 研究结果对我国开发高强蓝宝石透波窗口和整流罩材料提供了实验和理论依据, 具有重要的现实意义.

2 实验方法

实验所用 Fe, Ti: Sapphire 晶体由中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体中心的泡生法技术生长, 原料采用高纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.999%) 和光谱纯的 TiO_2 , Fe_2O_3 . 将 TiO_2 , Fe_2O_3 掺入 15 kg 的高纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体中, 在行星球磨机上混合研磨 48 h, 取出后在 250 MPa 下冷干压成形并烧结. 将 15 kg 掺杂的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 烧结料和 15 kg 蓝宝石晶块料均匀混合装入钨钼制坩埚内, $a[11-20]$ 方向优质白宝石籽晶钉于籽晶杆上, 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

5×10^{-4} Pa 以上, 待炉内气压平衡后, 持续升温到 2350 K, 恒温 3—5 h 待原料完全熔化以及籽晶完成接种后, 按 $0.5\text{--}5^\circ\text{C/h}$ 的速率降温, 晶体开始定向凝固泡生生长, 直至全部熔体结晶完毕. 待温度降至室温, 从坩锅中取出晶体.

3 结果分析与讨论

3.1 泡生法 Fe, Ti: Sapphire 晶体的生长质量

图 1(a) 是泡生法生长的 Fe, Ti: Sapphire 晶锭照片, 尺寸为 $\phi 180 \times 280 \text{ mm}^3$ 质量为 30 kg. 相比于未掺杂的 Sapphire 晶体, Fe, Ti: Sapphire 整体呈现粉红色 (如图 1(b)). 在压力仪下检测无多晶、无镶嵌现象; 在氦氛激光灯下检查晶体整体部位没有发现类似开裂、包裹物、气泡散射等缺陷. 晶体质量整体优良, 只是在晶体底部边缘发现微量的气泡散射现象. 这是因为熔料过程中产生的气泡被吸附在坩埚壁上, 没有被完全排除. 通过调节温场, 加强底部保温, 减少气泡在坩埚附近的吸附, 可以消除气泡.

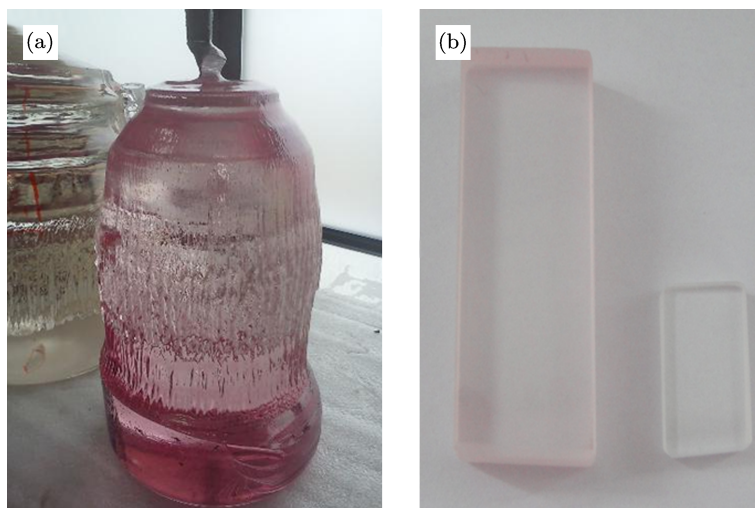


图 1 (a) 泡生法生长 Fe, Ti: Sapphire 晶锭; (b) Fe, Ti: Sapphire 抛光块晶与白宝石对比

3.2 泡生法 Fe, Ti: Sapphire 晶体的光学特征

采用 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 型分光光度计测量了 Fe, Ti: Sapphire 晶体的吸收光谱和透过光谱, 发现晶体位于 400—600 nm 区域存在光谱吸收的特征 (如图 2(a)), 其中吸收单峰位于 523 nm, 这

也是导致 Fe, Ti: Sapphire 晶体呈粉红色的原因. 在掺钛蓝宝石晶体生长过程中, 钛离子部分以正三价的 Ti^{3+} 进入基质晶格, 根据 Jahn-Teller 效应, Ti^{3+} 外电子从 2T_2 到 2E 的二个次能级的跃迁会导致 490 和 550 nm 的双吸收峰^[10], 而正三价铁离子在蓝宝石生长过程中, 由于 Fe^{3+} 晶格类似而发生替代 Al^{3+} 进入晶格, 不等径的取代引起氧化铝晶格

发生畸变, 导致 Fe^{3+} - Fe^{3+} 耦合离子的轨道分裂, 产生了对可见光光波的选择性吸收, 而其吸收范围主要在 400—500 nm, 对晶体的显色有一定贡献^[11]. 本文中 Fe, Ti: Sapphire 晶体的吸收单峰位于 523 nm 是 Ti^{3+} , Fe^{3+} 耦合离子共同吸收的重叠峰. 虽然 Fe, Ti: Sapphire 晶体存在 400—600 nm 的光谱吸收, 但是 700—2500 nm 的透过率仍接近 80%, 光谱透过性能总体良好 (如图 2(b)).

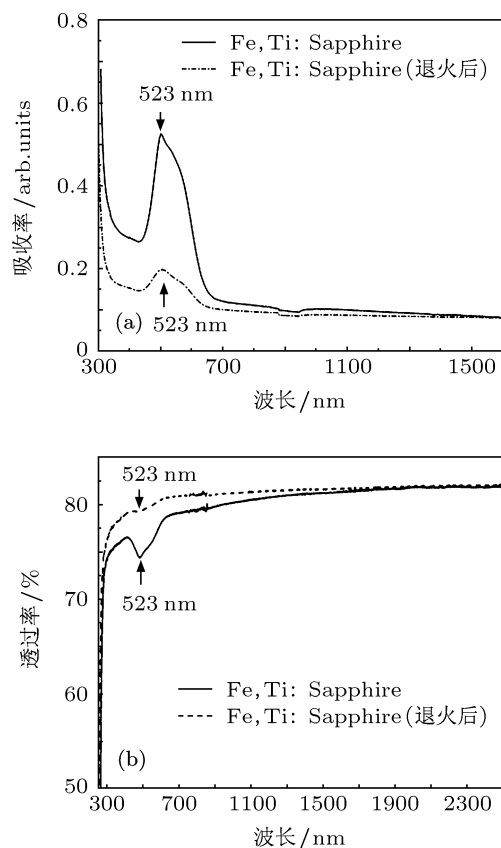


图 2 泡生法 Fe, Ti: Sapphire 晶体退火前后的吸收光谱 (a) 和透过光谱 (b)

由图 2 还可以发现, Fe, Ti: Sapphire 晶体经过在空气中 1450 °C 热退火处理 35 h 后, 在 523 nm 处的光谱吸收明显减弱 (图 2(a)), 但吸收峰位置没有改变, 其透过光谱在 523 nm 处的透过率也明显增大 (图 2(b)). Fe, Ti: Sapphire 晶体在 1450 °C 的空气环境下热处理, 使得 Ti^{3+} 大多被氧化成 Ti^{4+} , 大大减弱了 Ti^{3+} 的光谱吸收, 而 Ti^{4+} 不产生光谱吸收; 同时因为高温热处理, 晶格畸变度下降, 其三价铁离子在晶格中的分布也更加均匀, Fe^{3+} 离子团簇的光谱吸收同样减弱, 导致退火后 Fe, Ti: Sapphire 晶体的光谱吸收大大减弱. 虽然空气高温退火可以减弱掺杂离子的光谱吸收, 但是从退火后的透过光谱 (图 2(b)) 发现, 退火后的 Fe, Ti: Sapphire 晶体在

700—2500 nm 的透过率仍然为 80% 附近, 而没有明显的提高, 这是由于 Fe, Ti: Sapphire 晶体在退火处理中时效得到第二相的针状晶体, 针状晶体的光谱散射作用致使其光谱透过率下降.

3.3 泡生法 Fe, Ti: Sapphire 力学性能特征

3.3.1 断裂强度与表面硬度

由于力学强度不是蓝宝石晶体的本征参数, 它与材料的加工要求、尺寸大小、测量方法、测试条件等诸多因素有关, 本文采用 INSTRON-1195 的万能试验机三点弯曲法断裂强度, 其尺寸标准为 3 mm × 40 mm (C 面) × 4 mm (a 向), 倒角标准尺寸为 0.1 mm, 三点弯曲强度测试试样表面光泽度为 10 级. 采用 INSTRON-5566 压痕法测量晶体的显微表面硬度, 其尺寸标准为 5 mm × 5 mm (C 面) × 1 mm, 表面光泽度为 14 级. 在相同的测试条件下, 分别对 Fe, Ti: Sapphire, 退火后的 Fe, Ti: Sapphire 以及 Sapphire 对照晶体的断裂强度和表面硬度进行了测试, 每种试样做 5 组重复测试, 其平均测量结果如表 1.

表 1 泡生法技术生长不同晶体的力学特性

样品 (状态)	断裂 强度/MPa	表面 硬度/GPa	测试 条件/°C
Fe, Ti: Sapphire	720	21.50	25
Fe, Ti: Sapphire (退火后)	600	18.60	25
Sapphire	480	17.20	25

由表 1 可见, Fe, Ti: Sapphire 晶体的力学性能明显优于未掺杂的蓝宝石, 其断裂强度由未掺杂的 480 MPa 提高到 720 MPa, 提高了 1.5 倍, 表面硬度从 17.2 GPa 增加到 21.5 GPa. 相同的测试条件下, 相比于未掺杂的 Sapphire, Fe, Ti: Sapphire 具有更优的断裂强度和表面硬度, 说明掺铁钛能够显著提高蓝宝石晶体的力学强度.

组成蓝宝石的 Al_2O_3 是一种简单配位型氧化物晶体, 属三方晶系 $R\bar{3}C$ 对称, 其中三价铝离子在晶格中是 6 氧配位, 占据 2/3 的氧八面体空隙. 而氧化铁具有相类似的晶格结构, 六次配位体的 Fe^{3+} 可以取代基质的 Al^{3+} , 发生类质同象替代而进入晶格, 由于 Fe^{3+} (0.64 Å) 半径比 Al^{3+} (0.53 Å) 半径约大 20%, 其不等径取代导致氧化铝晶格畸变度提高, 畸变晶格周围形成新的应力场, 提高了晶体的弹性

模量和断裂表面能,从而达到提高 Fe, Ti: Sapphire 晶体的抗折强度和表面硬度.同时,从 Fe, Ti: Sapphire 晶体的吸收光谱中可发现,掺杂的钛离子在基质晶格中存在 Ti^{3+} 状态,而发生 Ti^{3+} (0.76 Å) 不等径取代基质的 Al^{3+} ,也会引发晶格的畸变,对提高晶体断裂强度和硬度同样具有贡献.

然而经过 35 h 的 1450 °C 空气退火后, Fe, Ti: Sapphire 晶体的断裂强度和表面硬度均出现下降迹象(表 1).一方面,随着高温退火,掺杂离子更加均匀地进入格位,晶格畸变度下降和内部热应力的下降,引起晶体断裂强度和硬度的降低.另一方面,经过 35 h 高温空气退火后, Ti^{3+} 大多被氧化成 Ti^{4+} , Ti^{4+} 在晶格中脱溶,聚集而时效出第二相的针状晶体,这样 Ti^{3+} 离子固溶强化作用消失,致使退火后 Fe, Ti: Sapphire 晶体断裂强度和硬度下降.

3.3.2 断裂韧性

本文采用 INSTRON-5566 万能试验机开槽法测量晶体的断裂韧性,尺寸标准为 3 mm × 6 mm (C 面) × 30 mm (a 向),倒角标准尺寸为 0.08 mm,试样表面光泽度为 10 级.在相同的测试条件下,分别对 Fe, Ti: Sapphire, 退火后的 Fe, Ti: Sapphire, 以及 Sapphire 对照晶体的断裂韧性进行了测量,每种试样做 5 组重复测试,其平均测量结果如表 2.

根据表 2 晶体断裂韧性的变化特征,在标准测量尺寸和稳定的测试条件下, Fe, Ti: Sapphire 晶体的断裂韧性为 2.16 MPa·m^{1/2},稍大于未掺杂的

Sapphire 晶体 (2.01 MPa·m^{1/2}) 的断裂韧性.常温下晶体的断裂韧性与其断裂强度不同,断裂韧性取决于晶体内部在断裂时具有吸收断裂能机构的多少.掺杂离子对基质 Al^{3+} 的不等径取代,虽然提高了 Fe, Ti: Sapphire 晶体的断裂强度和硬度,但没能在晶体中形成吸收断裂能的机构.

表 2 泡生法生长不同晶体的断裂韧性变化特征

样品 (状态)	断裂韧性/MPa·m ^{1/2}	测试条件/°C
Fe, Ti: Sapphire	2.16	25
Fe, Ti: Sapphire (退火后)	2.87	25
Sapphire	2.01	25

对 Fe, Ti: Sapphire 晶体进行 35 h 的 1450 °C 空气退火处理后,晶体的断裂韧性却提高到 2.87 MPa·m^{1/2}.固然高温退火降低了晶格的畸变度和内部热应力,对断裂韧性的提高是有益的,但贡献有限. Fe, Ti: Sapphire 晶体经过退火以后通过显微镜观察发现,其内部形成了大量的第二相针状晶体,电子探针微区分析表明针状晶体为钛铝共熔体.在高温空气退火过程中, Ti^{3+} 大多被氧化成 Ti^{4+} ,在高温下 Ti^{4+} 从格位中脱溶,随着脱溶的 Ti^{4+} 浓度的提高,这些 Ti^{4+} 离子通过扩散而聚集成离子团簇, Ti^{4+} 离子团簇在晶体内部进一步热处理后,能够发生时效而结晶出第二相的钛铝共熔体的针状晶体,如图 3(a) 所示.

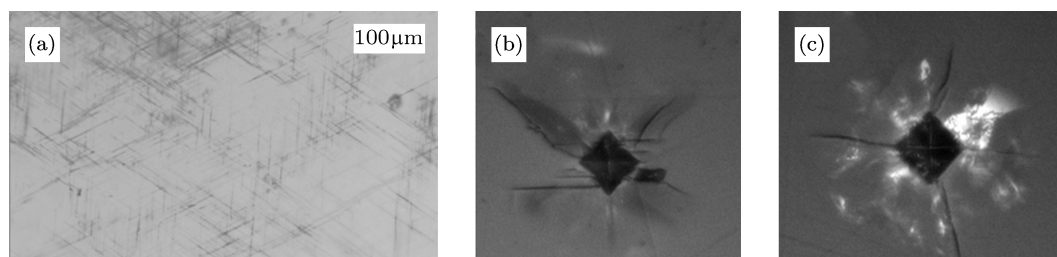


图 3 (a) Fe, Ti: Sapphire 晶体退火时效针状晶体形貌; (b) Fe, Ti: Sapphire 晶体裂纹偏转效应; (c) Sapphire 裂纹无偏转对照

根据蓝宝石晶体的断裂属性,我们知道常温下蓝宝石为脆性断裂^[13],而提高脆性材料的断裂韧性必须提高材料的断裂能,即在材料中形成吸收断裂能的机构来防止裂纹的扩展^[12].经空气 1450 °C 原位时效出的针状晶体,其对提高 Fe, Ti: Sapphire 晶体的断裂韧性发挥了重要作用.其一,在晶体断裂过程中,原位时效的针状晶体对裂纹的发生具有桥联作用,从而抑制裂纹的扩展,提高晶体断裂能;其二,针状晶体对裂纹的扩展具有偏转效应,当裂

纹在晶体中扩展遇到第二相针状晶体时,由于应力场的作用,裂纹更易改变方向而沿着第二相针状晶体方向扩展,即裂纹发生偏转,裂纹偏转使裂纹扩展路径增长,消耗了更多的能量,从而提高时效后 Fe, Ti: Sapphire 晶体的断裂能.如图 3 所示,在金刚石钻头 2 kg 压应力下,图 3(b) 和 3(c) 分别为时效后的 Fe, Ti: Sapphire 和未掺杂的 Sapphire 表面的裂纹的扩展形貌,时效后的 Fe, Ti: Sapphire 因为针状晶体的裂纹偏转效应,使得裂纹在扩展过程中发

生偏转, 裂纹扩展路径的增长, 新形成的表面能消耗更多的能量, 提高了晶体的断裂表面能. 而未掺杂的 Sapphire 晶体的裂纹扩展却未发生偏转. 故经退火而时效的 Fe, Ti: Sapphire 晶体的断裂韧性有显著提高.

4 结论

本文研究了掺铁 - 钛蓝宝石晶体的力学性能, 首次采用泡生法生长了 30 kg 的大尺寸 Fe, Ti: Sapphire 晶体, 泡生法 Fe, Ti: Sapphire 晶体其断裂强度

和表面硬度均强于未掺杂的 Sapphire 晶体, Fe, Ti 掺杂离子的不等径取代, 导致晶格的畸变度提高是引起晶体强化的主要原因. 而经过 1450 °C 空气退火 35 h 后, Fe, Ti: Sapphire 晶体的断裂韧性相比未掺杂的 Sapphire 显著提高, 是由于掺杂的钛离子在高温热处理过程中从格位中脱溶、扩散、聚集而成核时效出第二相的钛 - 铝固溶体针状晶体, 针状晶体的桥联机制和微裂纹偏转机制提高了 Fe, Ti: Sapphire 晶体的断裂韧性. 该研究对我国开发高强蓝宝石透波窗口和整流罩材料提供了实验和理论依据, 具有重要的现实意义.

-
- [1] Akselrod M S, Bruni F J 2012 *J. Crystal Growth* **360** 134
[2] Lee H C, Meissner H E 2007 *Proc. SPIE* **6545** 65450K
[3] Xu S R, Hao Y, Zhang J C 2011 *Chin. Phys. B* **20** 107802
[4] Castillo Rodriguez M, Munoz A, Castaing J 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 3317
[5] Savrun E, Scott W D, Harris D C 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 2295
[6] Song Y F, Yu G Y, Yin H D, Zhang M F, Liu Y Q, Yang Y Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 064211 (in Chinese) [宋云飞, 于国洋, 殷合栋, 张明福, 刘玉强, 杨延强 2012 物理学报 **61** 064211]
[7] Wang Y, Qi M, Li G Q 2008 *Mater. Lett.* **62** 1444
[8] Dezsi I, Szucs I, Fetzter C 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 034904
[9] Kirkpatrick A, Harris D C, Johnson L F 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 2195
[10] Nehari A, Brenier A, Panzer G 2011 *Crystal Growth and Design* **11** 445
[11] Moon A R, Phillips M R 1994 *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 356
[12] Guan Z D, Zhang Z T, Jiao J S 1992 *Physical Properties of Inorganic Materials* (1st Ed.) (Beijing: Tsinghua University Press) p22, 42 (in Chinese) [关振铎, 张中太, 焦金生 1992 无机材料物理性能 (第 1 版) (北京: 清华大学出版社) 第 22, 42 页]

A method to strengthen and toughen Sapphire by codoping of Fe/Ti ions *

Hu Ke-Yan¹⁾²⁾ Xu Jun^{2)†} Tang Hui-Li^{2)‡} Li Hong-Jun²⁾ Zou Yu-Qi²⁾
Su Liang-Bi²⁾ Chen Wei-Chao²⁾ Yu Hai-Ou¹⁾²⁾ Yang Qiu-Hong¹⁾

1) (*Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 201800, China*)

2) (*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(Received 8 March 2012; revised manuscript received 5 November 2012)

Abstract

Mechanical properties of titanium and iron co-doped Sapphire crystal are first studied at room temperature. Large ($\phi 180 \times 280 \text{ mm}^3$ in dimension 30 kg in weight) titanium and iron codoped sapphire single crystal is grown by the Kyropoulos technique. It is shown that the fracture strength and surface hardness and fracture toughness of as-grown crystals are significantly improved and the visible-infrared optical property is not adversely affected by titanium and iron codoping and certain heat treatment. The Fe^{3+} in the doped Fe_2O_3 plays a role of substituting Al^{3+} , leading to an increased internal stress in the crystal. And the Ti^{4+} in the doped TiO_2 crystallizes the second phase needle crystal and brings in a toughening effect through certain heat treatment. As a consequence, the mechanical properties of as-grown sapphire are improved at room temperature. The present work has the realistic significance for developing the sapphires of excellent mechanical properties.

Keywords: sapphire crystal, mechanical properties, titanium and iron co-doped, heat treatment

PACS: 62.20.-x, 62.20.mj

DOI: 10.7498/aps.62.066201

* Project supported by the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 10ZR1434200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61177037).

† Corresponding author. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: custang@163.com