

掺碳钛宝石晶体定向开裂的机理研究*

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⁾ 张宝辉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 11 日收到; 2012 年 7 月 8 日收到修改稿)

采用下降法生长技术, 沿 a 向 $[11\bar{2}0]$ 生长的掺碳钛宝石晶体, 在切割等加工过程中掺碳钛宝石晶体经常发生定向开裂的现象. 本文对掺碳钛宝石晶体的定向开裂特征和机理进行了分析与研究, 发现定向裂纹是在基质氧化铝晶格的 $(\bar{1}100)$ 面上发源, 并且沿着 $[0001]$ 晶向即 c 轴方向扩展. 采用晶体结构可视化软件 (Crystalmaker) 模拟得出, 基质氧化铝晶格原子在 $(\bar{1}100)$ 面上的原子排列最为稀疏, 并且在 $(\bar{1}100)$ 晶面上, 垂直 $[0001]$ 晶向相邻原子间距最大, 在应力作用下晶格 $(\bar{1}100)$ $[0001]$ 系统的开裂强度最低. 采用光学显微镜、扫描电镜 (SEM) 和电子探针等仪器和手段, 发现在开裂的掺碳钛宝石晶体中沉积了不规则的碳包裹物, 降温过程中包裹物的热膨胀失配引起巨大的内应力, 使得裂纹在晶体最薄弱的系统 $(\bar{1}100)$ $[0001]$ 面上发源并扩展, 导致晶体的宏观定向开裂. 该研究对优质钛宝石晶体的生长具有重要的理论和现实意义.

关键词: 掺碳钛宝石晶体, 碳包裹物, 定向开裂

PACS: 42.55.R, 42.80.W

1 引言

上世纪 80 年代初, 固体可调谐激光器发展迅猛, 钛宝石、金绿宝石等可调谐激光器先后出现, 其中尤为突出的是钛宝石, 钛宝石是继 Nb:YAG 之后影响最为深远的激光晶体之一, 由于钛宝石激光器具有调谐范围宽、转换效率高、寿命长和具有多种抽运源等诸多优点, 故被广泛地应用于环境污染监测、军事应用、瞬态光学、激光光谱、激光化学、激光遥感、激光雷达学等领域, 受到各国普遍重视^[1-3].

但是, 钛宝石晶体中的钛原子的电子组态为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, 在生长过程中是变价的, 可以形成 Ti^+ , Ti^{2+} , Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 等离子价态^[4], 而激活离子只有 $Ti^{3+}(3d^1)$ 和 $Ti^{2+}(3d^2)$, 对于激光晶

体钛宝石而言, 发挥作用的是 Ti^{3+} 离子, 其能级结构简单, 没有激发态吸收. 而 Ti^{4+} 的存在会导致 Ti^{3+} - Ti^{4+} 离子对的残余红外吸收, 大大降低了钛宝石晶体的品质因素 FOM 值, 严重降低了其激光性能. 因而要生长出高质量的钛宝石激光晶体, 必须抑制 Ti^{4+} 的形成, 而促进 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 的转化^[5-7]. 目前解决生长钛宝石晶体的技术国内外研究学者多是采用还原气氛的导模法, 下降法等生长技术, 以及热交换法技术^[8-11], 由于石墨发热体在晶体生长过程中, 创造了还原气氛, 使得 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 离子的转化. 实际上, 在钛宝石晶体生长的温度下, 氧化铝熔体是处于一种氧化-还原平衡状态, 会对钛的氧化状态产生更直接的影响^[12], 故钛的价态不可能简单地完全由生长气氛所控制.

我们提出在生长原料里面掺入一定含量的石墨碳, 在掺碳钛宝石生长过程中, 由于石墨碳在氧

* 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.

† E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

‡ E-mail: custang@163.com

化铝熔体发挥着直接的还原作用,在可以显著促进 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 离子的转化,从而减小晶体的红外残余吸收,提高钛宝石晶体质量标准的 FOM 值.但是如果掺碳量不适当也带来了另一个现实问题,那就是掺碳钛宝石晶体在切割等加工过程中,容易发生定向开裂现象,从而导致晶体的大量损失,本文研究了掺碳钛宝石晶体定向开裂的特征和机理,对优质钛宝石晶体的生长具有重要的理论和现实意义.

2 实验

本实验采用坩埚垂直下降法生长技术,生长掺碳钛宝石晶体的工艺包括:在下降炉内钼坩埚的籽晶槽内放入 a 轴 $[11\bar{2}0]$ 方向的白宝石优质籽晶,原料采用高纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.99%) 粉末和 0.3 at% TiO_2 (99.99%) 粉末,及 1500 ppm 石墨碳 (99.99%) 粉末均匀混合后,用 $1\text{--}3\text{ t/cm}^2$ (吨/平方厘米) 的等静压锻压成块,在真空中 $1700\text{--}1800\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧后装入钼坩埚中,一起置于下降炉的坩埚架上,调节钼坩埚和石墨发热体的距离,保证中心重合,系统密闭,抽真空至 $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以上,升

温至 $1500\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$. 充入高纯氩气至压力为正压 $10\text{--}20\text{ kPa}$,继续升温至熔融,恒温 $1\text{--}3\text{ h}$,待原料完成熔化以及籽晶完成接种后,启动坩埚下降装置,即进行晶体生长,坩埚下降速率控制为 $0.1\text{--}2\text{ mm/h}$,晶体生长结束后,以 $20\text{--}45\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速率将炉温降至室温,取出掺碳钛宝石晶体,其生长参数根据所处的生长阶段特点进行相应调整.

3 结果与讨论

3.1 裂纹的宏观形貌

掺碳钛宝石晶体在切割过程中出现开裂现象是掺碳钛宝石晶体的主要问题,如图 1(a),为本实验采用下降法生长技术的掺碳钛宝石开裂样品.在加工切割成晶片的过程中,由于其内部累积的应力释放,晶片出现裂纹和裂纹扩展现象.晶体裂纹的特征是:其裂纹在一特定晶面上发源,并沿着特定方向扩展.定向技术分析表明:其裂纹是在晶面 $(\bar{1}100)$ (垂直于 a 面和 c 面) 上发源,并且沿着 $[0001]$ 晶向即 c 轴方向扩展 (如图 1(a) 所示),即裂纹在 $(\bar{1}100)[0001]$ 系统上起源并扩展的,图 1(b) 为裂纹特征示意图.

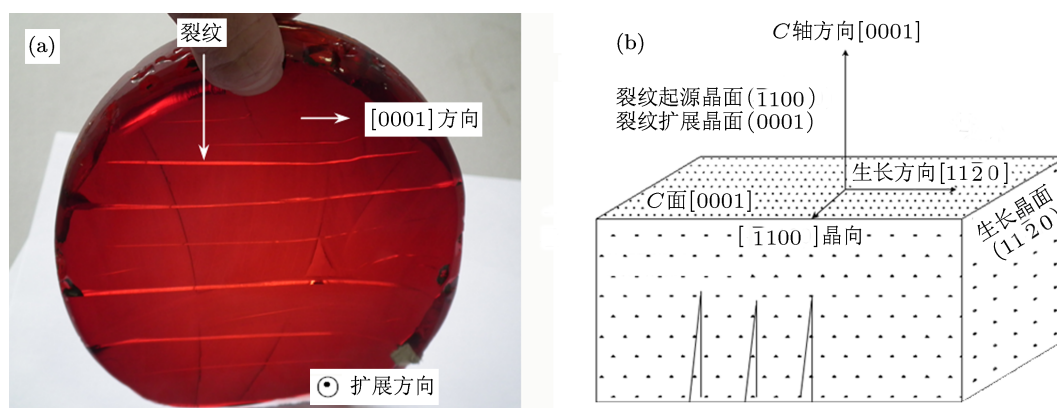


图 1 (a) 掺碳钛宝石晶体裂纹形貌特征; (b) 裂纹特征示意图

3.2 裂纹的起源晶面

掺碳钛宝石基质结构属三方晶系,空间群为 $R3C-D_{3d}^6$,具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶结构.在掺碳钛宝石晶体结构中 Ti^{3+} 取代部分的三角对称中心位置上的 Al^{3+} ,周围有六个最邻近的氧离子配位,其中 Al^{3+} 占据 $2/3$ 的氧八面体空隙,氧原子在 c 面

上为六方密排结构,其排列规律为 $\text{ABABAB}\cdots$ 类型,其晶格原子排列示意图,如图 2(a) 所示.

对下降法生长掺碳钛宝石晶体的开裂特征分析发现:其裂纹均发源于晶格的 $(\bar{1}100)$ 面上,并且沿着 $[0001]$ 晶向扩展.晶体的开裂特征与其晶体内部微观结构密切相关.为此,我们采用晶格分析软件 Crystallmaker 来研究掺碳钛宝石基质——氧

化铝晶格的原子排列特征. 其中模拟参数为: Al^{3+} 半径为 $0.53 \text{ \AA}$, O^{2-} 半径为 $1.21 \text{ \AA}$, 空间群类型为 $R3C-D_{3d}^6$ (No. 167), 晶胞参数为: $a = 4.7607 \text{ \AA}$,

$b = 4.7607 \text{ \AA}$, $c = 12.9947 \text{ \AA}$. 图 2(b) 为 Crystallmaker 模拟的氧化铝晶格原子空间结构示意图, 其中六配位的 Al 占据 $2/3$ 的氧八面体空隙.

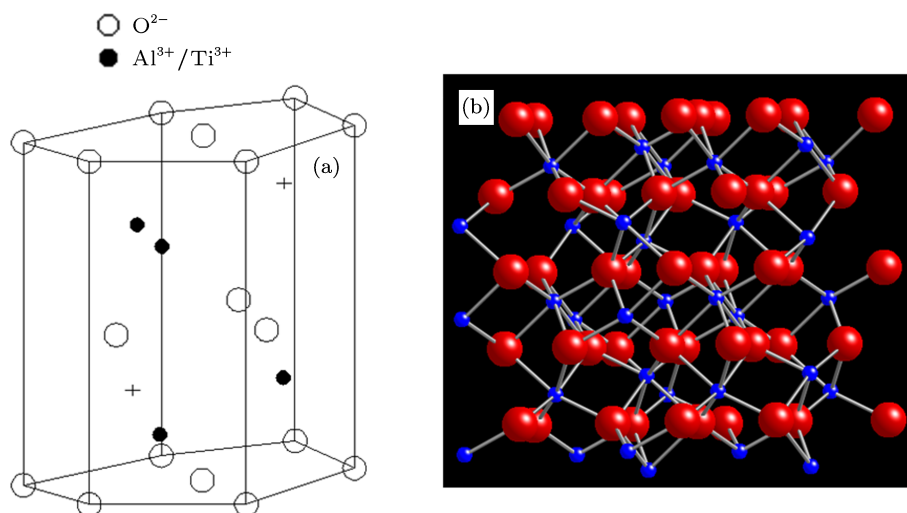


图 2 (a) 掺碳钛宝石晶体原子排列示意图; (b) 氧化铝晶格 Crystallmaker 模拟图

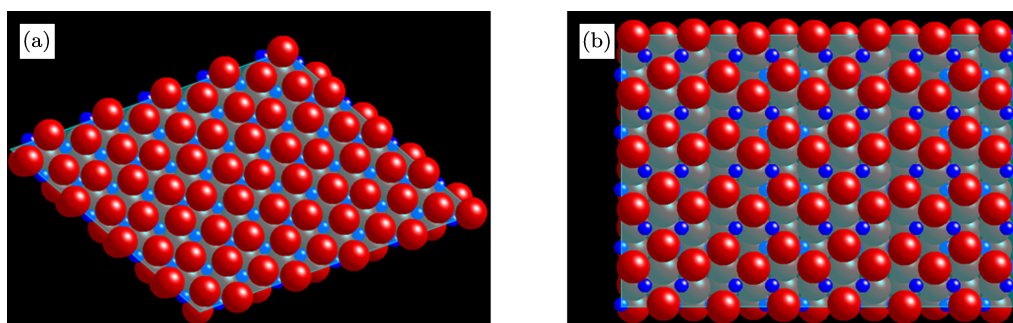


图 3 氧化铝晶格原子在不同晶面上排布特征 (Crystallmaker 模拟图) (a) c 面 (0001) 原子排布特征; (b) $(\bar{1}100)$ 面原子排布特征

图 3 为基质氧化铝晶格原子在 (0001) 和 $(\bar{1}100)$ 面上的排列特征, 图 3(a) 可见氧原子 (红球) 在 (0001) 面上呈六方密排结构, 其中: Al^{3+} 的半径为 $0.53 \text{ \AA}$, O^{2-} 的半径为 $1.21 \text{ \AA}$, 氧原子在 (0001) 面上的相互间距分别为 $0.447 \text{ \AA}$ 和 $0.104 \text{ \AA}$, 图 3(a) 可发现, 氧原子在 (0001) 面上排列相对致密. 而原子在 $(\bar{1}100)$ 面上的排布却不同, 图 3(b) 所示, 其中氧原子的相互间距分别为: 远距离: $1.536 \text{ \AA}$ 和 $1.371 \text{ \AA}$; 近距离: $0.201 \text{ \AA}$ 和 $0.306 \text{ \AA}$. 相比我们发现, 氧原子在 $(\bar{1}100)$ 面上的排列比 (0001) 面上相对稀疏.

晶体原子的排列具有完整性和规则性, 晶体要发生开裂必须克服原子结合力, 分析晶体的开裂现象我们应从晶体原子的结合力入手. 根据 Orowan^[13] 提出的以正弦曲线来近似原子间约束力随原子间的距离变化曲线, 和分开单位面积的原子平面所做的功就是等于产生两个单位面积新表面所需的表面能, 基于这个理论得出晶体的临界拉应力: 即晶体的开裂强度 σ_{th} 为

$$\sigma_{\text{th}} = \sqrt{\frac{Er_s}{a}}, \quad (1)$$

其中, E 为弹性模量; r_s 为断裂表面能; a 为平衡原

子间距; 可以发现晶体的开裂强度只与其弹性模量, 断裂表面能, 和原子间距相关. 即当晶体内部出现的内应力集中而超过某个系统的开裂强度 σ_{th} 时, 裂纹将会在晶面的这个系统在上发源并扩展. 可见晶体的开裂强度 σ_{th} , 在晶体表面能 r_s 弱的晶面上, 其开裂强度较低. 而相对于原子排列致密的晶面, 原子排列稀疏晶面其表面能 r_s 也更低, 根据 Crystalmaker 模拟结果, 可以发现基质氧化铝晶格原子在 $(\bar{1}100)$ 面上排列稀疏, 所以裂纹选择在开

裂强度低的 $(\bar{1}100)$ 晶面上发源.

3.3 裂纹的扩展晶向

掺碳钛宝石晶体在切割等加工过程中开裂的另外一个特征是, 即起源在 $(\bar{1}100)$ 晶面的裂纹是沿着特定的 $[0001]$ 晶向扩展的. 为此我们采用 Crystalmaker 软件研究了氧化铝晶格原子在 $(\bar{1}100)$ 晶面上的排列规律, 如图 4 所示.

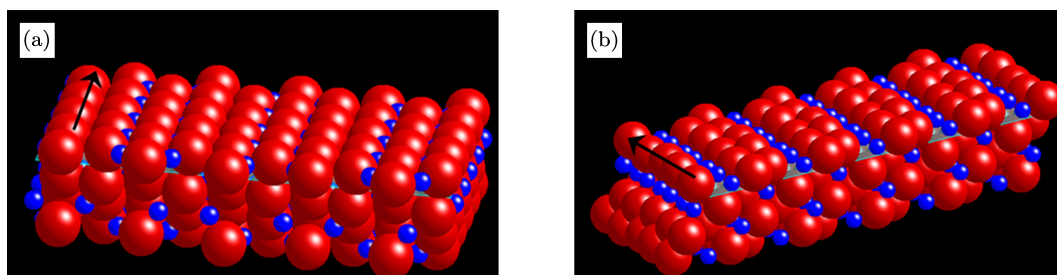


图 4 氧化铝晶格原子在 $(\bar{1}100)$ 晶面上不同晶向的原子排布特征 (a) 箭头为 $[11\bar{2}0]$ 方向; (b) 箭头为 $[0001]$ 方向

图 4(a) 氧化铝晶格原子在 $(\bar{1}100)$ 晶面上沿着 $[11\bar{2}0]$ 晶向的排列特征, 我们发现, 在 $(\bar{1}100)$ 晶面上垂直 $[11\bar{2}0]$ 晶向的相邻原子排列紧密, 其氧原子之间的相互间距分别仅为: $0.201 \text{ \AA}$ 和 $0.306 \text{ \AA}$; 图 4(b) 为氧化铝晶格原子在 $(\bar{1}100)$ 晶面上沿着 $[0001]$ 晶向的排列特征, 在 $(\bar{1}100)$ 晶面上垂直 $[0001]$ 晶向的相邻原子排列却相对疏松, 其原子间距分别为: $1.536 \text{ \AA}$ 和 $1.371 \text{ \AA}$. 我们根据开裂强度 (1) 式, 原子间距 a 越大, 其开裂强度 σ_{th} 越低. 故起源在 $(\bar{1}100)$ 晶面上的裂纹会沿着 $[0001]$ 晶向上扩展.

3.4 裂纹起源的应力分析

晶体在生长阶段或者后加工过程中, 如果晶体内部出现内应力, 并且当内应力超过晶体薄弱系统的开裂强度临界点的时候, 裂纹才会在晶体这个系统上发源, 并且沿着薄弱的方向扩展导致晶体宏观开裂. 引起晶体出现内应力的因素很多: 比如温度不均、降温过快、固溶缺陷、包裹物缺陷等, 其中包裹物缺陷被认为是掺杂晶体出现内应力的主要因素. 本研究采用光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM), 电子探针等测试技术, 对

引起掺碳钛宝石晶体裂纹起源并扩展的应力做了深入的研究. 通过光学显微镜形貌观察发现, 在开裂晶体的内部存在着分布不均的大小包裹物, 尤其是结晶后期包裹物分散在晶体的边缘部分, 呈褐色混浊粒状分布, 并且在其周围出现裂纹的起源, 定向技术分析表明, 其裂纹均发生在晶格的 $(\bar{1}100)$ 晶面上, 并且沿着 $[0001]$ 晶向扩展, 如图 5 所示.

采用电子显微镜和电子探针技术进一步观察包裹物和其元素成分分析, 如图 6, 为电子扫描显微镜下微小包裹物形貌. 并且对图所示的位置做电子探针元素成分分析, 结果如表 1 所示, 可以看出包裹物区域 1 和区域 2 的成分以 C 元素为主, O 和 Al 元素为次, 以及少量的 Mo, Si 和 Fe, Ca 等, 包裹物中都不含掺杂的 Ti 元素. 而完整区域 3 的成份却是 $0.33 \text{ at\%Ti}$ 和 $0.16 \text{ at\%C}$ 的氧化铝, 不含其它杂质元素. 包裹物成分与完整区成分相比较, 我们发现包裹物中均含有大量的 C 元素. 很显然, 这是由于在晶体生长的中后期, 掺入的碳由于分凝作用, 在生长界面碳发生富集, 碳富集使得其浓度过高而导致组分偏析在晶体内部形成碳包裹物, 同时碳包裹物中还存在微量的 Mo, Si, Fe, Ca 等元素, 其中 Mo 元素杂质是由于高温下钼坩埚的部分挥发

所致. 而少量的 Si, Fe, Ca 是由于氧化铝原料的不纯而引入的. 晶体在生长过程的中后期, 这些杂质元素由于分凝作用使得其在熔体中的浓度升高, 而

这个时候温场的波动、降温的不均、生长速率的改变, 均会加剧组分在熔体波动最大的区域过冷而形成包裹物.

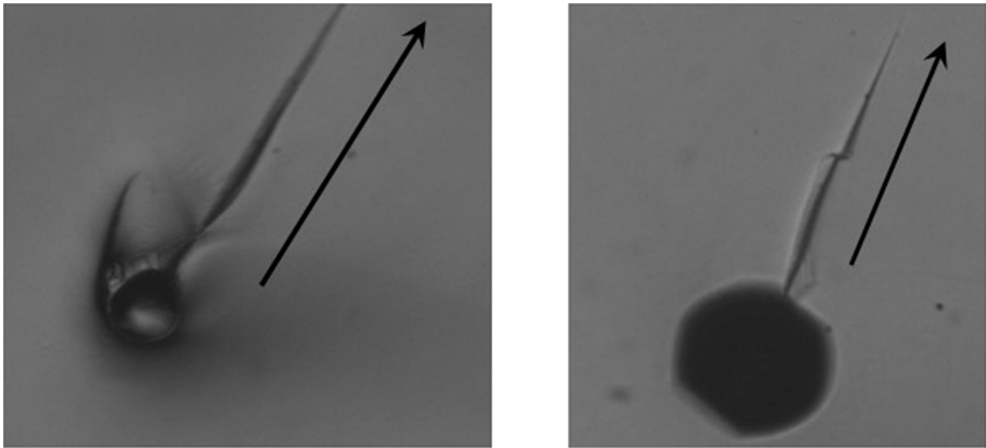


图5 掺碳钛宝石包裹物形貌和裂纹的起源 (箭头方向为 [0001] 晶向方向)

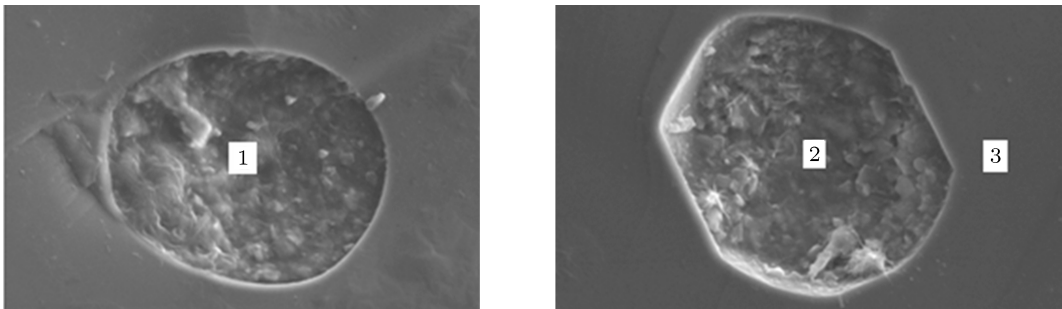


图6 掺碳钛宝石晶体包裹物在扫描电子显微镜下的形貌 (区域 1 和区域 2 均为包裹物区域, 区域 3 为晶体区域)

表 1 包裹物区域与完整区域的能谱分析元素成分			
	区域 1/at%	区域 2/at%	区域 3/at%
C	71.27	69.82	0.16
O	16.04	17.24	59.11
Al	10.23	9.61	40.42
Si	0.59	0.65	
Ca	0.66	0.71	
Fe	0.73	1.28	
Mo	0.47	0.69	
Ti			0.33

在掺碳钛宝石晶体中这些包裹物在晶体的降温过程中, 由于热膨胀系数的失配, 导致晶体内部

产生巨大的内应力, 使得晶体在后切割等加工过程中发生应力释放, 当包裹物产生的内应力超过晶格最薄弱系统 ($\bar{1}100$) [0001] 的开裂强度 σ_{th} 时候, 裂纹将在晶格的 ($\bar{1}100$) 晶面上起源, 并且沿着 [0001] 晶向不断扩展, 从而导致掺碳钛宝石晶体的宏观加工定向开裂.

4 结 论

采用下降法技术生长的掺碳钛宝石晶体, 经常在晶体切割等加工过程中发生定向开裂现象, 经分析和研究表明: 裂纹是在发源在基质氧化铝晶格的 ($\bar{1}100$) 晶面上, 并且沿着 [0001] 晶向扩展. 我们采用模拟软件 Crystalmaker 对基质氧化铝晶格原

子排列的模拟结果发现, 在晶格 ($\bar{1}100$) 晶面上原子排列稀疏、表面能较低, 故开裂强度低导致裂纹选择在 ($\bar{1}100$) 晶面上起源; 同时, 氧化铝晶格原子在 ($\bar{1}100$) 晶面上垂直 $[0001]$ 晶向相邻原子间距最大, 故沿着 $[0001]$ 晶向原子开裂强度 σ_{th} 低, 导致起源在 ($\bar{1}100$) 晶面的裂纹在 $[0001]$ 晶向上扩展. 光学显微镜、扫描电子显微镜对裂纹起源并扩展的应

力分析发现, 开裂掺碳钛宝石晶体内部由于掺入的碳发生组分偏析而出现碳包裹物, 这些包裹物由于与基体热膨胀系数的失配, 在降温过程中导致巨大的弹性内应力的集中, 切割等加工过程应力释放使得裂纹起源于这些包裹物周围, 并且裂纹在晶格开裂强度最低的系统 ($\bar{1}100$) $[0001]$ 上起源和扩展, 而导致晶体在加工过程中的宏观定向开裂.

-
- [1] Moulton P F 1986 *Opt. Soc. Am. B* **3** 125
 - [2] Seres J, Moeller A, Seres E, O'Keeffe K, Lenner M 2003 *Opt. Lett.* **28** 19
 - [3] Wang Buguo, Bliss David F, Callahan Michael J 2009 *J. Crystal Growth* **311** 443
 - [4] Yang Q H, Zeng Z J, Xu J, Su L B 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2726 (in Chinese) [杨秋红, 曾智江, 徐军, 苏良碧 2006 物理学报 **55** 2726]
 - [5] Halliburton L, Scripsic M 1986 *Lasers Nonlinear Opt. Mater. SPIE Proc.* **681** 109
 - [6] Aggarwal R L, Sanchez A, Stuppi M M, Fahey R E, Strauss A J, Rapoport M R, Khattak C P 1988 *J. Quantum Electronics* **24** 1003
 - [7] Rapoport W R, Khattak C P 1988 *Appl. Opt.* **27** 2677
 - [8] Nehari Abdeldjelil, Brenier Alain, Panzer Gerard 2011 *Crystal Growth and Design* **11** 445
 - [9] Khattak C P, Scoville A N 1986 *Laser and Nonlinear Optical Materials Proc. Of SPIE* **681** 58
 - [10] David B Joyce, Frederick Schmid 2010 *J. Crystal Growth* **312** 1138
 - [11] Nizhankovskiy S V, Dan'ko Y A, Krivonosov E V, Puzikov V M 2010 *Inorganic Materials* **46** 35
 - [12] Kokta M R *Patent EP 0241614(B1)*[1990-10-1]
 - [13] Guan Z D, Zhang Z T, Jiao J S 1992 *Physical Properties of Inorganic Materials* (Beijing: Tsinghua University Press) p41 (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 41 页]

Mechanism of directional cracking of Ti,C:sapphire crystal*

Hu Ke-Yan¹⁾²⁾ Xu Jun^{2)†} Tang Hui-Li^{2)‡} Li Hong-Jun²⁾ Zou Yu-Qi²⁾
Su Liang-Bi²⁾ Chen Wei-Chao²⁾ Zhang Bao-Hui¹⁾²⁾ Yang Qiu-Hong¹⁾

1) (Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200720, China)

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

(Received 11 March 2012; revised manuscript received 8 July 2012)

Abstract

Directional cracking in Ti,C:sapphire crystals grown along $[11 - 20]$ by Vertical Bridgman method often occurs in the cutting and processing process. In this work, we discuss the characteristic and mechanism of directional cracking of Ti,C:sapphire, and find that directional cracking originates from (-1100) lattice plane and spreads along $[0001]$ orientation. Through the Crystallmaker Simulation software, we find that atomic arrangement on (-1100) lattice plane is the most sparse and adjacent atomic spacing is the largest along vertical $[0001]$ direction, so in the system (-1100) $[0001]$ of lattice has a minimum cracking strength. Irregular carbon inclusions in the cracked Ti,C:sapphire are observed with optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffractometry. These inclusions cause great internal stress in the cooling process due to thermal expansion mismatch and cracking originating from and spreading in the weak system (-1100) $[0001]$ of lattice. As a consequence, macroscopic directional cracking is observed in the Ti,C:sapphire. The study has important theoretical and practical significance for growing high-quality Ti,C:sapphire crystal.

Keywords: Ti,C:sapphire crystal, carbon inclusion, directional cracking

PACS: 42.55.R, 42.80.W

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

† E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

‡ E-mail: custang@163.com