

# 金刚石上不同晶体结构 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 膜性质与增透性能研究

陈良贤<sup>1</sup>, 刘金龙<sup>1</sup>, 冯寅楠<sup>2</sup>, 闫雄伯<sup>1</sup>, 安康<sup>1</sup>, 魏俊俊<sup>1</sup>, 李成明<sup>1</sup>

(1.北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083; 2.有研科技集团有限公司, 北京 100088)

**摘要:** **目的** 研究不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的性质及其对金刚石增透性能的影响规律。**方法** 采用反应磁控溅射的方法, 通过控制氧氩比, 在金刚石膜上制备立方与单斜两种不同晶体结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 随后系统研究两种  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的性质与增透性能。**结果** 在低氧氩比下获得了立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 在高氧氩比下获得了单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 二者表面粗糙度分别为 2.57、1.07 nm。两种晶体结构均呈现出符合  $\text{Y}_2\text{O}_3$  原子配比的价态。立方和单斜结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜硬度分别为 17.4、12.6 GPa; 弹性模量分别为 248.1、214.6 GPa。双面镀制立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜后, 金刚石膜在 10.0  $\mu\text{m}$  透过率最大, 达 89.1%, 增透 24.5%; 单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜在 7.4  $\mu\text{m}$  透过率最大, 达 90.4%, 增透 25.4%。**结论** 通过控制氧氩比可以获得热力学稳定的立方  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜和亚稳态的单斜  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜。立方和单斜结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜中 O 与 Y 原子价态均符合其化学计量比。立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜呈现出更高的硬度与弹性模量。两种结构对金刚石窗口均呈现出良好的增透效果。单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜增透效果更佳与其较低的折射率有关, 且相比于立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 增透最佳值向低波长方向移动。

**关键词:** 金刚石膜;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 增透膜; 窗口; 立方结构; 单斜结构

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)01-0133-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.017

## Properties and Anti-reflection Performance of $\text{Y}_2\text{O}_3$ Films with Different Crystal Structures on Diamond

CHEN Liang-xian<sup>1</sup>, LIU Jin-long<sup>1</sup>, FENG Yin-nan<sup>2</sup>, YAN Xiong-bo<sup>1</sup>,  
AN Kang<sup>1</sup>, WEI Jun-jun<sup>1</sup>, LI Cheng-ming<sup>1</sup>

(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**ABSTRACT:** To investigate the properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with different crystal structures and the influence rules on the anti-reflection performance of diamond.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with cubic and monoclinic crystal structures were prepared by reactive magnetron sputtering on the diamond window by changing oxygen-argon ratio. Then, the properties and anti-reflection performance of two films were studied systematically.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with cubic structure were obtained at low oxygen argon ratio and monoclinic structure were obtained at high oxygen argon ratio. Surface roughness of the two films was 2.57 nm and 1.07 nm, respectively. Both crystal structures showed valence states according with atomic ratio of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Hardness of two  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films

收稿日期: 2018-12-14; 修订日期: 2019-01-20

Received: 2018-12-14; Revised: 2019-01-20

基金项目: 国家重点研发计划 (No.2018YFB0406501)

Fund: National Key R&D Program of China (No.2018YFB0406501)

作者简介: 陈良贤 (1983—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为薄膜科学与技术。邮箱: chenliangxianbest@163.com

Biography: CHEN Liang-xian (1983—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: films science and technology. E-mail: chenliangxianbest@163.com

通讯作者: 刘金龙 (1985—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为薄膜科学与技术。

Corresponding author: LIU Jin-long (1985—), Male, Doctor, Associate research fellow, Research focus: Films science and technology.

with cubic and monoclinic structures was 17.4 GPa and 12.6 GPa, respectively. Elasticity modulus was 248.1 GPa and 214.6 GPa, respectively. The maximum transmittance of diamond film was 89.1%, and 24.5% of transmittance was obtained after the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with cubic structure was deposited on both sides of diamond. The maximum transmittance of diamond film was 90.4%, and 25.4% of transmittance was obtained after  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with monoclinic structure was deposited on diamond. Thermodynamically stable cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films and metastable monoclinic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films can be obtained by controlling oxygen argon ratio. The valence states of O and Y in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with cubic and monoclinic structure are in accordance with their stoichiometric ratios.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films with cubic structure exhibit higher hardness and elastic modulus. Both structures show good anti-reflection effect on diamond window. Compared with the monoclinic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  structure, the anti-reflection effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin film is better, which is related to the lower refractive index, and the optimal anti-reflection value of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin film with monoclinic structure moves towards the direction of low wavelength compared with the films with cubic structure.

**KEY WORDS:** diamond film;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; anti-reflection film; window; cubic structure; monoclinic structures

金刚石具有良好的红外透过性、优异的力学性能和热学性能,是最好的光学材料之一,其应用前景很广泛<sup>[1-3]</sup>,既可作为高速飞行器的红外光学窗口,也可用作高功率  $\text{CO}_2$  激光窗口,更可作为在恶劣环境下工作的红外监测和控制仪器的光学元件。在实际应用中,金刚石在长波红外波段(8~14  $\mu\text{m}$ )的折射系数为 2.38,单面反射损失约为 16%,使得其理论透过率为 71%。而 CVD 金刚石的实际透过率还受制备工艺和表面粗糙度的影响,加上散射和吸收等难以达到其理论值,无法满足红外探测与光学窗口的需求<sup>[4-5]</sup>。

为提高金刚石膜在特定波段的光学透过率,通常需筛选并镀制光学匹配材料,从而实现金刚石表面的减反增透,同时又能够进行抗氧化保护。可用于减反增透的材料,从光学方面首先需满足透过波段必须包含 3~5  $\mu\text{m}$  和 8~14  $\mu\text{m}$  这两个大气窗口。同时根据减反增透理论<sup>[6]</sup>,为了达到最佳的增透效果,所选材料的折射率要接近金刚石折射率的开平方,即 1.55。此外材料要有比较小的吸收系数,以免影响增透效果。其次,镀膜材料应具有良好的力学性能和化学稳定性,尤其在高温环境中不易分解氧化,在大气条件下不易发生变化(包括不易潮解,不易与空气中的  $\text{CO}_2$

等气体发生反应等)。用该材料制备的薄膜应均匀、致密、平整,与金刚石基体具有良好的结合力,薄膜内应力要尽可能小。镀膜材料应与金刚石基体具有较为接近的热膨胀系数,这样当温度变化时,不至因应力变化而导致膜层脱落。材料的硬度也应较高,以抵御飞行器全天候飞行中的砂蚀和雨蚀<sup>[7-8]</sup>。

根据以上条件,目前国内外研究的增透材料,比较常见的有氮化铝( $\text{AlN}$ )薄膜和一些过渡族金属氧化物薄膜,如氧化镱( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )、氧化铪( $\text{HfO}_2$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )和氧化钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )等。表 1<sup>[6]</sup>是几种增透材料的性能比较。相比而言,氧化钇具有相对较低的折射率,且硬度相对较高,因此成为一种金刚石常用的光学增透材料。不同学者对  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜对金刚石材料的光学增透以及其自身高温稳定性等性能进行了研究,获得了良好的增透效果与高温抗氧化性<sup>[9-11]</sup>。笔者课题组在研究过程中发现,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的晶体结构对其性能有较大影响,目前尚未见到关于晶体结构对其增透性能影响的报道。因此本文通过工艺控制,制备了两种晶体结构不同的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜。对其成分组成、晶体结构、表面形貌、力学性能进行了系统分析,进一步研究了晶体结构对金刚石膜增透性能的影响规律,为金刚石光学窗口的应用提供了理论储备。

表 1 几种常见增透材料的性能<sup>[6]</sup>

Tab.1 Properties of some common anti-reflection materials<sup>[6]</sup>

Materials	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	Density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Refractive index	Transparent range/ $\mu\text{m}$	Hardness
$\text{AlN}$	2700	3.26	1.9~2.2	0.2~8	H
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	2372	9.17	1.55	0.3~13.5	M
$\text{HfO}_2$	2812	9.68	2.15(0.25 $\mu\text{m}$ , 250 $^{\circ}\text{C}$ ) 2.00(0.5 $\mu\text{m}$ ), 1.88(8 $\mu\text{m}$ )	0.22~12	M
$\text{ZrO}_2$	2715	5.49	1.97(0.55 $\mu\text{m}$ , 30 $^{\circ}\text{C}$ ) 2.05(0.55 $\mu\text{m}$ , 200 $^{\circ}\text{C}$ )	0.3~12	H
$\text{Y}_2\text{O}_3$	2410	5.01	1.87(0.55 $\mu\text{m}$ , 250 $^{\circ}\text{C}$ )	0.3~12	H

Note: H—very hard, M—medium

## 1 试验及方法

### 1.1 金刚石材料的制备与加工

本文采用的高质量多晶金刚石材料由直流电弧

等离子体喷射法制备,该方法的具体原理见文献[12]。将其从衬底取下后成为金刚石自支撑膜。经机械研磨与精密抛光后,金刚石膜的厚度约为 300  $\mu\text{m}$ ,表面粗糙度小于 5 nm。该金刚石材料的晶体结构组成以(111)取向为主,并有部分(220)取向晶粒,同时

未检测到其他物相。

1.2  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的制备

将金刚石材料在丙酮和无水乙醇中各超声清洗 15 min 后，吹干，放入 TSU-600 多功能镀膜机。沉积前，在高真空和加热的条件下，通入一定量 Ar 气，用偏压电源对衬底进行辉光清洗 20~30 min，进一步

去除衬底表面的微观杂质和氧化物等。随后基于直径  $\phi 50.8$  mm、纯度为 99.99% 的高纯钇靶反应磁控溅射制备  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜，相应的工艺参数见表 2。其他工艺参数相同，只改变氧气与氩气流量比例，获得了两种不同晶体结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜。基于两种不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的沉积速率，相应地控制沉积时间，以获得厚度接近的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜。

表 2 金刚石衬底上不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜制备工艺参数  
Tab.2 Deposition parameters of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with different crystal structures on diamond substrates

$\text{O}_2/\text{Ar}$	Power/W	Substrate Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Pressure/Pa	Distance between substrate and target/cm	Deposition rate/ $(\text{nm}\cdot\text{min}^{-1})$	Duration/min
0.9/32	160	250	0.4	6.8	14.2	90
1.1/31	160	250	0.4	6.8	2.2	580

采用 Veeco720 型原子力显微镜 (AFM) 观察  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的表面形貌；采用 X Pert PRO 型 X-射线衍射仪 (XRD) 通过小角掠入射模式对  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的物相与晶体结构进行表征；采用 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测试  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的元素组成与价态；采用 SUPRATM55 型场发射扫描电子显微镜观察  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜与金刚石的断面组织形貌；采用 Nano Indenter II 纳米显微力学探针测试  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的微区力学性能；采用 GX-2000 型傅立叶红外光谱仪表征镀制  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜前后金刚石窗口的红外透过率，测定波段为 2.5~25  $\mu\text{m}$ 。

2 结果及分析

2.1 表面形貌

首先对在金刚石衬底上制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜进行 AFM 观察分析。图 1 为氧氩比为 0.9/32 下制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的三维和二维 AFM 图。观察时选取面积为 5  $\mu\text{m}\times 5$   $\mu\text{m}$ 。从三维图中可以看出， $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的晶粒生长完整、分布均匀，晶粒紧密地连接在一起，表面缺陷较少。从其二维图像中可以看出  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的晶粒尺寸在 150 nm 左右，表面粗糙度为 2.57 nm，基本满足光学窗口对表面粗糙度的要求。

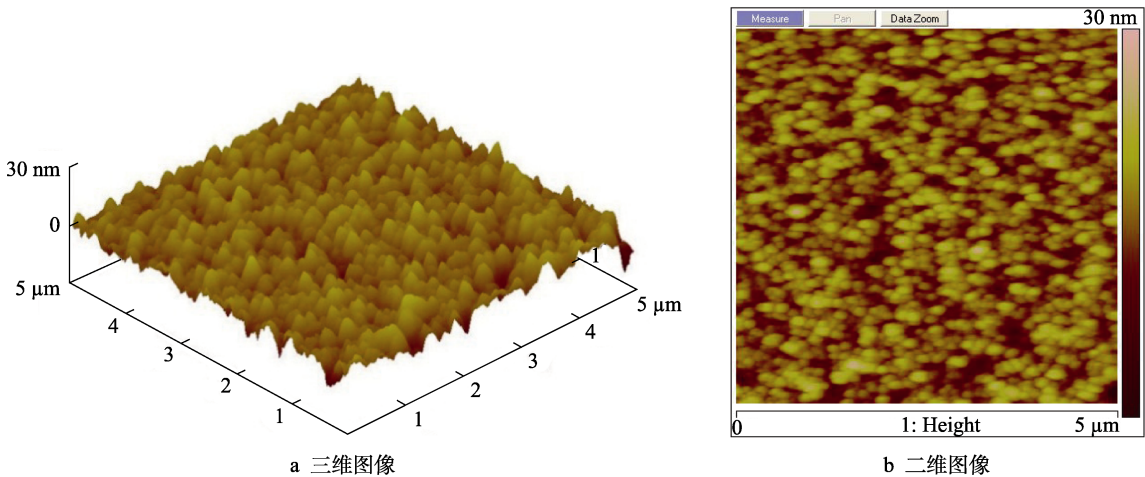


图 1 氧氩比为 0.9/32 时在金刚石衬底上制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 AFM 图像  
Fig.1 AFM photographs of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films prepared at  $\text{O}_2/\text{Ar}=0.9/32$  on diamond substrate:  
a) 3 dimensional image; b) 2 dimensional image

图 2 为氧氩比为 1.1/31 下制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的三维和二维 AFM 图。观察时选取面积为 5  $\mu\text{m}\times 5$   $\mu\text{m}$ 。从三维图中可以看出，该工艺参数下制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜表面起伏平缓，没有明显的晶粒形成；从其二维图像中也可以看出，该工艺参数下制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜表面没有明显晶粒形成，其表面粗糙度为 1.07 nm，相

比于氧氩比 0.9/32 制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的表面粗糙度更小。这是由于在相对富氧的等离子体环境下，原子扩散和迁移能力很低，不能形成有序的晶体排布，只有不断形核过程和“岛”长大的过程，却很少有晶粒长大，导致薄膜的结晶程度很差，但是由于晶粒细小，所以表面粗糙度也较小，生长速率也很慢。

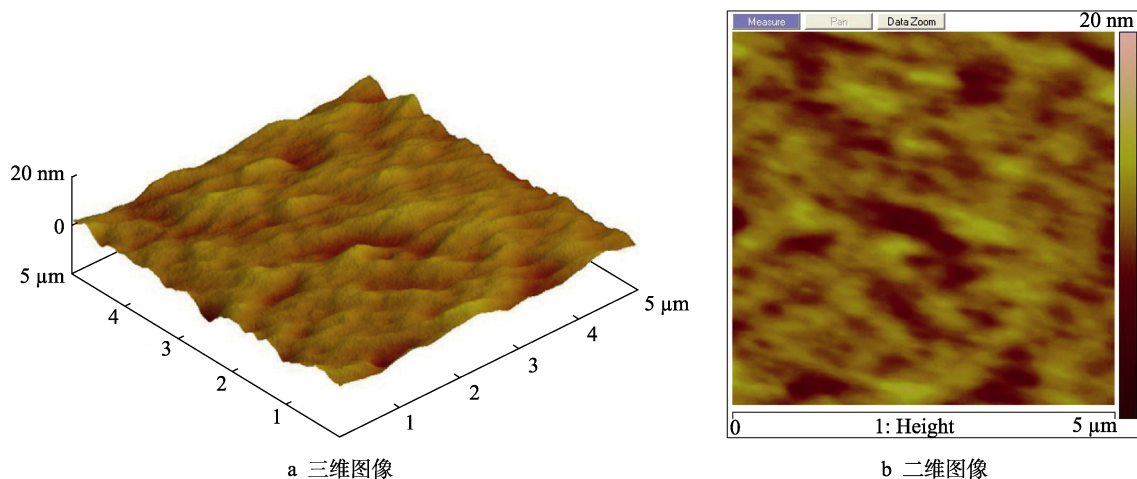
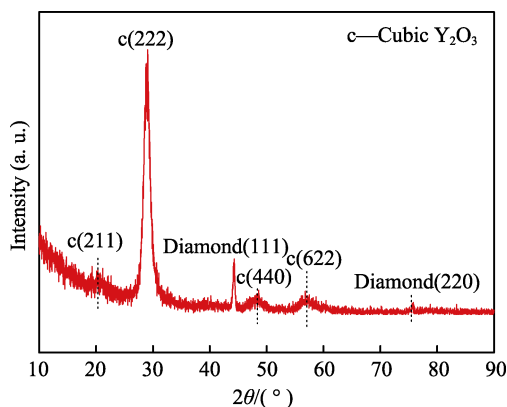


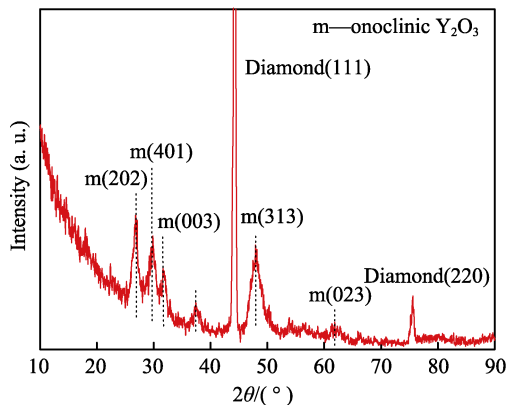
图2 氧氩比为 1.1/31 时在金刚石衬底上制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 AFM 图像  
Fig.2 AFM photographs of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films prepared at  $\text{O}_2/\text{Ar}=1.1/31$  on diamond substrate:  
a) 3 dimensional image; b) 2 dimensional image

## 2.2 晶体结构

图3为不同氧氩比下,金刚石衬底上制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 XRD 图谱。由图 3a 可以看出,在氧氩比为 0.9/32 下,在金刚石衬底上制备出的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜为立方结构。其中  $20.5^\circ$ 、 $29.2^\circ$ 、 $48.5^\circ$ 、 $57.6^\circ$  分别对应  $\text{Y}_2\text{O}_3$  立方晶系 (211)、(222)、(440) 和 (622) 的



a 氧氩比为 0.9/32



b 氧氩比为 1.1/31

图3 不同氧氩比下  $\text{Y}_2\text{O}_3$ /Diamond 复合膜系的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD spectra of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films deposited at different oxygen argon ratios on diamond films:  
a)  $\text{O}_2/\text{Ar}=0.9/32$ ; b)  $\text{O}_2/\text{Ar}=1.1/31$

特征峰,并且以 (222) 为择优取向。衍射峰强度高且尖锐,衬底衍射影响很小,说明立方结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜结晶程度很好且晶体结构缺陷少。由图 3b 可以看出,在氧氩比为 1.1/31 下,在金刚石衬底上制备出了单斜结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜。其中  $26.4^\circ$ 、 $29.8^\circ$ 、 $32.1^\circ$ 、 $48.4^\circ$ 、 $62.4^\circ$  分别是  $\text{Y}_2\text{O}_3$  单斜晶系 (202)、(401)、(003)、(313)、(023) 的特征峰。观察各个衍射峰,与金刚石衬底的 (111) 衍射峰比较,强度很小,并且没有明显的择优取向,说明单斜结构的结晶程度较差。

通常在热力学平衡状态下,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在  $2200^\circ\text{C}$  以下一般只有一种稳定的体心立方结构。但在磁控溅射过程中,特别是高的氧氩比下,出现了单斜相,其主要原因可根据简化热力学模型<sup>[13]</sup>解释。事实上,反应物物相和晶体结构主要与溅射粒子能量与衬底温度相关,可分为薄膜刻蚀与沉积区。通常要制备出单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 需要有很高的衬底温度或者增加粒子的能量,热力学平衡状态下很难实现。在本实验过程中,当氧氩比较大时,粒子的沉积速率很低,因此其平均能量也很小。当衬底温度不是很高的情况下,粒子刚运动到衬底表面时会急速凝固,表面扩散能力很小,在此“恶劣”的条件下,原有的反应平衡发生破坏,产生一种非平衡状态下的物相,即亚稳态的单斜  $\text{Y}_2\text{O}_3$  相,而且此时制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜由于表面扩散能力的关系,结晶程度较差且晶粒细小。

## 2.3 成分分析

图4是金刚石衬底上两种不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 X 射线光电子能谱宽程扫描图,各个峰所对应的结合能经  $\text{C}1\text{s}$  (标准结合能  $284.6\text{ eV}$ ) 校正。由图4可以看出,两种结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的表面区除了含有 Y、O 元素,还有少量的 C 元素存在,这说明沉积态薄膜在空气中放置的过程中,表面吸附有少量的 C 杂质。

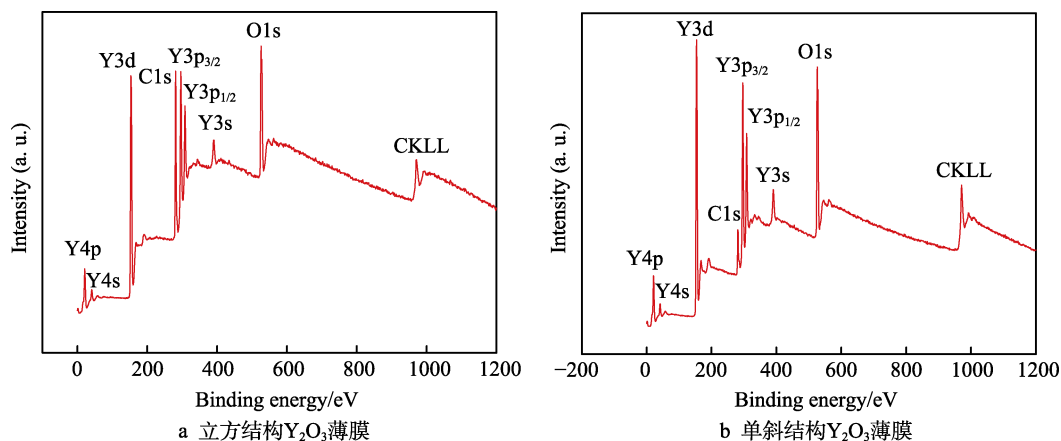


图 4 两种不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 XPS 扫描全谱  
Fig.4 XPS spectra of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with two different crystal structures:  
a)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with cubic structure; b)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with monoclinic structure

为了进一步分析薄膜的成分,对两种结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 Y3d 和 O1s 的窄谱扫描进行了研究,如图 5 所示。图 5a 和 c 分别对应立方与单斜相  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 Y3d 的芯能级谱,从图中均可以看到两个自旋-轨道分裂峰:低能态的  $\text{Y}3\text{d}_{5/2}$  特征峰和高能态的  $\text{Y}3\text{d}_{3/2}$  特征峰。立方相中两个峰位分别为 156.4、158.4 eV,而单斜相中分别为 156.6、158.5 eV,均与  $\text{Y}3\text{d}_{5/2}$  和  $\text{Y}3\text{d}_{3/2}$  的标准结合能位置 156.8、158.8 eV 相近<sup>[14]</sup>,

且薄膜中的 Y 元素均为+3 价。图 5b 和 d 分别为立方与单斜相  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 O1s 芯能级谱。其中立方相  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 O1s 结合能位置分别为 529.1、531.5 eV,单斜相  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 O1s 结合能位置分别为 529.2、531.5 eV。对比标准的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜 Y—O 键的结合能 (529.5 eV<sup>[14]</sup>),表明二者位于低能端方向的峰均来自于 Y—O 键,而位于高能端方向的峰来自于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜暴露在空气中时所吸附的  $\text{OH}^-$  或者  $\text{O}_2$ <sup>[15]</sup>。由此

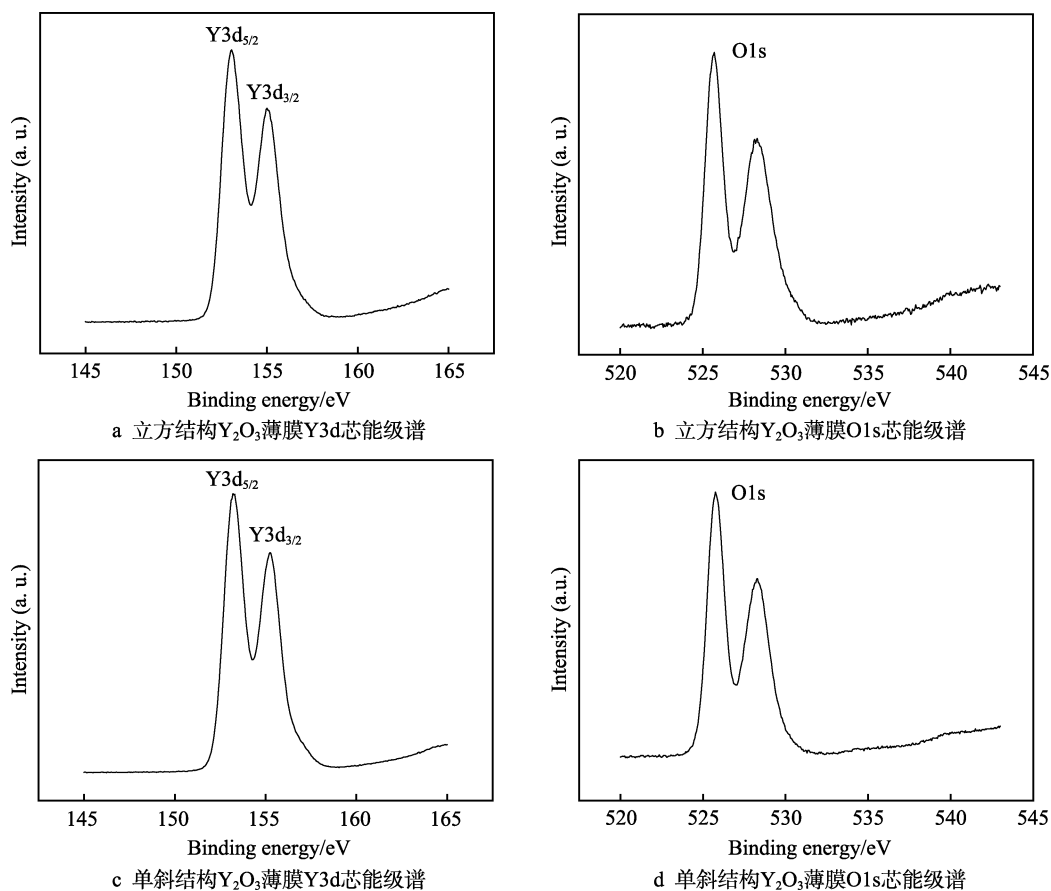


图 5 两种不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 Y3d 和 O1s 芯能级谱

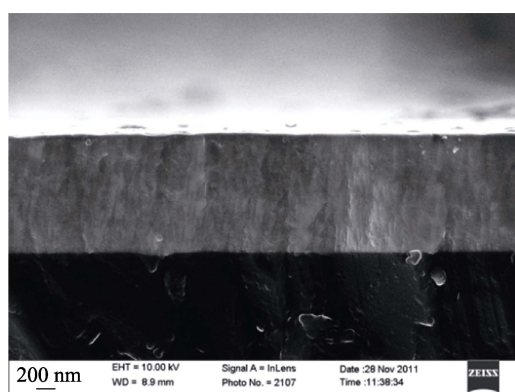
Fig.5 Core level spectra of Y3d and O1s for  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with two different crystal structures: a) Y3d for cubic-structure  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film; b) O1s for cubic-structure  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film; c) Y3d for monoclinic-structure  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film; d) O1s for monoclinic-structure  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film



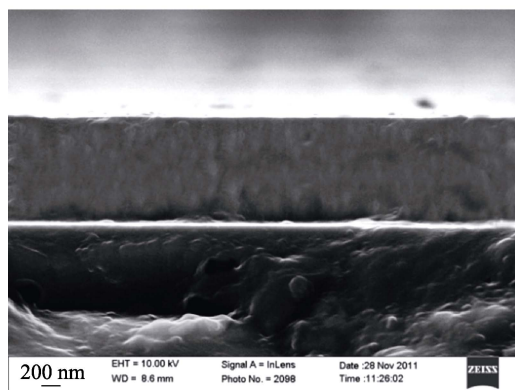
可以确定,立方与单斜相  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜中主要元素组成为 Y 和 O 元素,且 Y 均为+3 价, O 为-2 价, O 与 Y 原子价态均符合其化学计量比。

## 2.4 截面形貌

图 6 为在金刚石衬底上制备的不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜断口形貌照片。其中图 6a 是立方  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜,可以看出,薄膜由一定取向的柱状晶粒组成,与金刚石衬底结合较好。图 6b 为单斜  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜,可以看出,薄膜没有明显的晶粒结构,与原子力显微镜照片结果一致。二者厚度均约为  $1.1\ \mu\text{m}$ 。从图 6 中看不出  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜与金刚石膜间有明显的开裂与剥离,表明结合力良好。



a 立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜



b 单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜

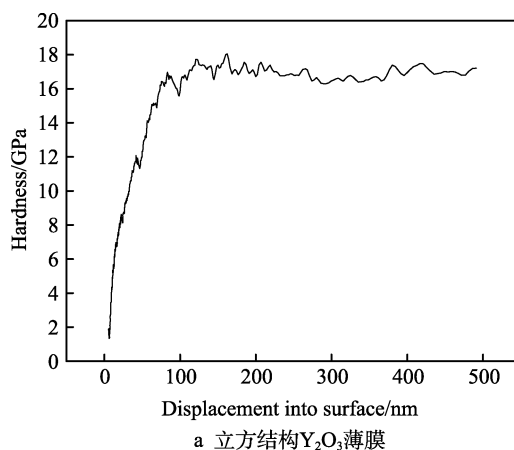
图 6 在金刚石衬底上制备的不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜断口形貌

Fig.6 Cross-section morphology of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with different crystal structures on diamond substrates: a)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with cubic structure; b)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with monoclinic structure

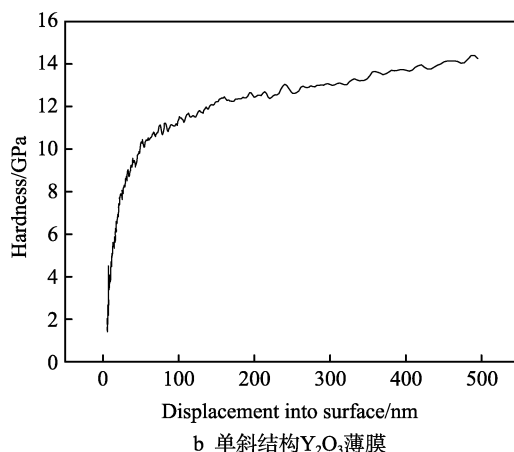
## 2.5 力学性能

在金刚石衬底上制备的不同晶体结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜典型的硬度深度曲线和弹性模量深度曲线如图 7 和图 8 所示,测量的深度为 500 nm。从图 7 可以看出,硬度值曲线在开始时上升较快,其后变得较为平缓,在约 150 nm 深度之后,曲线斜率变缓。因此,取 150~500 nm 深度范围为可信的测试范围,以此得

到的硬度平均值作为此样品的硬度值。从图 8 可以看出,弹性模量深度曲线在开始时上升较快,50 nm 后变得较为平缓。在 250 nm 深度以后,由于金刚石衬底的作用,弹性模量值又开始升高。因此,取 50~200 nm 深度范围为可信的测试范围,以此得到的弹性模量平均值作为样品的弹性模量值。



a 立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜

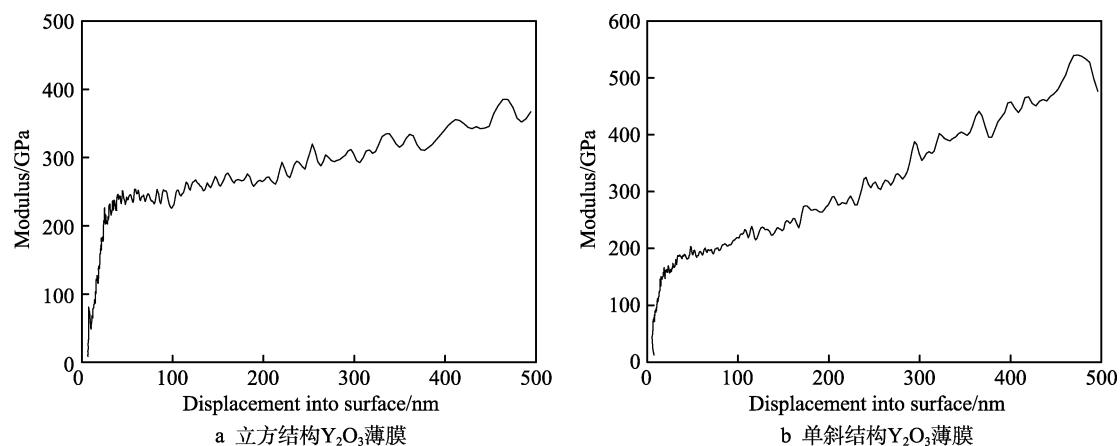


b 单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜

图 7 金刚石衬底上制备的不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的硬度深度曲线

Fig.7 Hardness-depth curves of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with different crystal structures on diamond substrates: a)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with cubic structure; b)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with monoclinic structure

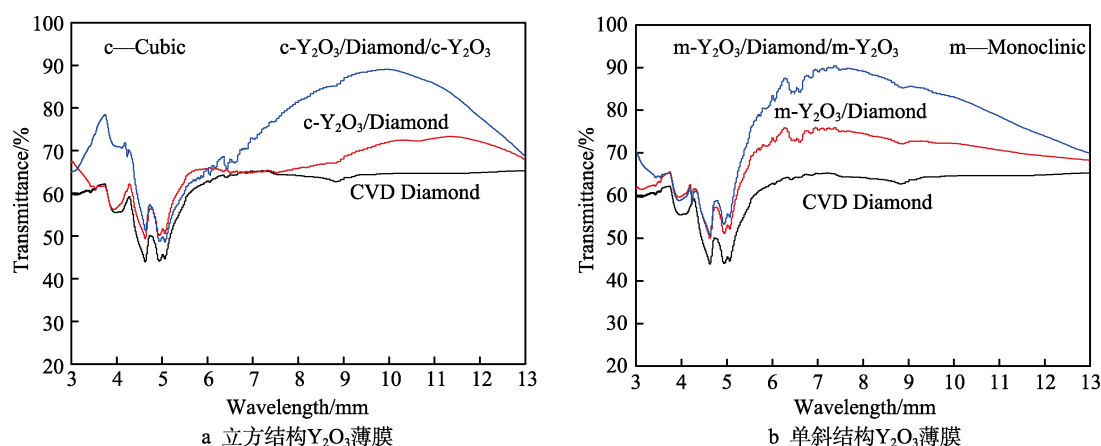
为了获得较为准确的硬度值和弹性模量,每个样品测试 5 个点,取其平均值。经测量,立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜 5 点平均硬度为 17.4 GPa,单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜为 12.6 GPa,两者均高于目前常用的红外光学材料 ZnS 和 Ge 等,但远低于金刚石膜,事实上降低了金刚石膜作为红外窗口使用的抗沙蚀雨蚀优势。立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的 5 点平均弹性模量为 248.1 GPa,单斜  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜为 214.6 GPa。单斜  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的弹性模量较立方的小,表明其抵抗变形能力相对较差。二者弹性模量整体较高,说明金刚石膜表面涂覆  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜制成的  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Diamond}/\text{Y}_2\text{O}_3$  复合窗口有良好的抗热冲击性能,能够很好地抵御由于温度升高导致的薄膜开裂脱落,有利于该复合窗口的高温抗氧化性能。

图 8 金刚石衬底上制备的不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的弹性模量深度曲线Fig.8 Elasticity modulus-depth curves of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with different crystal structures on diamond substrates:a)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with cubic structure; b)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with monoclinic structure

## 2.6 增透效果对比

金刚石自撑膜单双面镀制不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜增透效果对比如图 9 所示。可以看出, 两种晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜对金刚石膜均有明显的增透作用。相比于未镀制增透膜的金刚石膜, 单面镀制立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜后, 金刚石膜最大透过率达 72.3%, 最大增透 7.6%; 双面镀制立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜后, 金刚石膜在  $10.0\ \mu\text{m}$  透过率最大, 达 89.1%, 增透 24.5%。单面镀制单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜后, 金刚石膜最大透过率达 72.8%, 最大增透 8.6%; 双面镀制单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜后, 金刚石膜在  $7.4\ \mu\text{m}$  透过率最大, 达 90.4%, 增透 25.4%。对于增透效果的提升幅度不同, 主要与

$\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜折射率和金刚石折射率的根号值差距有关。对于立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 由于其原子堆垛密度高, 因此折射率较单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜高<sup>[16]</sup>, 也就是更加偏离金刚石折射率的根号值, 因此相比于单斜结构金刚石薄膜, 其反射率相对高, 实际增透效果相对低。另外值得注意的是, 两种晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜增透波段并不相同。立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜增透最高峰位在  $10\ \mu\text{m}$  附近, 而单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜增透最高峰位位于  $7\sim 8\ \mu\text{m}$ 。造成二者差异原因主要在于二者实际厚度与光学厚度的差异。通常光学薄膜的厚度达到其波长范围的  $1/4$  时, 可以得到最佳的增透效果。当膜厚偏离光学厚度时, 如薄时将向低波长方向, 反之则亦然<sup>[5,17]</sup>。

图 9 金刚石膜单双面镀制不同晶体结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜增透效果对比Fig.9 Comparison of anti-reflection effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films with different crystal structures on one-side and double-side diamond substrates: a)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with cubic structure; b)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film with monoclinic structure

## 3 结论

1) 采用射频反应磁控溅射法在金刚石衬底上分别制备了不同晶体结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜。在低氧氩比下,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜呈现立方结构,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜结晶程度较好;

在高氧氩比下,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜呈现单斜结构, 且结晶程度较差。XPS 分析结果证实了立方和单斜结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜中 O 与 Y 原子价态均符合其化学计量比。

2) 立方和单斜结构的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜硬度分别为 17.4、12.6 GPa; 弹性模量分别为 248.1、214.6 GPa。

单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜抵抗外力变形的能力相对更差。

3) 红外透过光谱显示, 单斜与立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜均对金刚石有很好的增透效果。双面镀制立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜后, 金刚石膜在  $10.0\ \mu\text{m}$  透过率最大; 双面镀制单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜后, 金刚石膜在  $7.4\ \mu\text{m}$  透过率最大。单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜增透效果更佳与其具有较低的折射率有关, 且相比于立方结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 单斜结构  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜增透最佳值向低波长方向移动。

#### 参考文献:

- [1] RAVI K V. High-rate synthesis of high-quality diamond for IR optics[J]. Proceedings of SPIE—The international society for optical engineering, 1994, 2286: 174-185.
- [2] LU F X, GUO H B, GUO S B, et al. Magnetron sputtered oxidation resistant and antireflection protective coatings for freestanding diamond film IR windows[J]. Diamond and related materials, 2009, 18(2-3): 244-248.
- [3] 刘金龙, 安康, 陈良贤, 等. CVD 金刚石自支撑膜的研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 1-10.  
LIU Jin-long, AN Kang, CHEN Liang-xian, et al. Research progress of freestanding CVD diamond films[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 1-10.
- [4] MOLLART T P, LEWIS K L. Transition metal oxide anti-reflection coatings for airborne diamond optics[J]. Diamond and related materials, 2001, 10: 536-541.
- [5] HUA Chen-yi, CHEN Liang-xian, LI Cheng-ming, et al. Effects of oxygen-to-argon ratio on crystalline structure and properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  anti-reflection films for freestanding CVD diamond[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 693: 468-473.
- [6] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭, 等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006.  
TANG Jin-fa, GU Pei-fu, LIU Xu, et al. Modern optical thin film technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006.
- [7] HARRIS D C. Properties of diamond for window and dome applications[J]. Proceedings of SPIE—The international society for optical engineering, 1994, 2286: 218-228.
- [8] 黑立富, 闫雄伯, 朱瑞华, 等. 金刚石自支撑膜的高温红外透过性能[J]. 材料工程, 2017, 45(2): 1-6.  
HEI Li-fu, YAN Xiong-bo, ZHU Rui-hua, et al. High temperature infrared transmission of free-standing diamond films[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(2): 1-6.
- [9] CHENG Xue-rui, QI Ze-ming, ZHANG Guo-bin, et al. Growth and characterization of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films[J]. Physica B: Condensed matter, 2009, 401: 146-149.
- [10] HUA Chen-yi, GUO Jian-chao, LIU Jin-long, et al. Characterization and thermal shock behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films deposited on freestanding CVD diamond substrates[J]. Applied surface science, 2016, 376: 145-150.
- [11] KORENSTEIN R, CREMIN P, VARITIMOS T E, et al. Optical properties of durable oxide coatings for infrared applications[J]. Proceedings of SPIE—The international society for optical engineering, 2003, 5078: 169-178.
- [12] LI C M, ZHU R H, LIU J L. Effect of arc characteristics on the properties of large size diamond wafer prepared by DC arc plasma jet CVD[J]. Diamond and related materials, 2013, 39: 47-52.
- [13] SHI Xing-jian, HE Bao-yao. Thermodynamic discussion on the growth of carbon nitride film by magnetron sputtering[J]. Journal of functional materials and devices, 2001, 7(3): 273-276.
- [14] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Minnesota: Eden Prairie, 1992.
- [15] CHO M H, KO D H, JEONG K, et al. Structural transition of crystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film on Si(111) with substrate temperature[J]. Thin solid films, 1999, 349: 266-269.
- [16] AL-KUHAILI M F, SALEEM M, DURRANI S M A. Optical properties of iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) thin films deposited by the reactive evaporation of iron[J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 521: 178-182.
- [17] MORTON D, STEVENSON I, GARCIA M. Design and development of optical coatings on laser bar facets[J]. Proc SPIE, 2004, 5028: 413-423.