

研究综述

【特邀稿】

CVD 金刚石表面增透膜的研究进展

黄亚博, 陈良贤, 贾鑫, 安康, 魏俊俊, 刘金龙, 李成明

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: CVD 金刚石膜因特有的物理化学性质, 具有发展成为新一代光学材料的前景。但由于 CVD 金刚石膜自身局限性导致其理论透过率不到 71%, 在金刚石膜表面镀制增透膜, 通过改变增透膜组成成分、显微组织和晶体结构, 可有效地改善 CVD 金刚石膜自身理论透过率的问题。首先, 介绍了 CVD 金刚石表面镀制单层增透膜增透原理, 并总结了物理和化学气相沉积技术制备增透膜的优缺点。然后, 重点综述了近年来 CVD 金刚石表面氮化物、金属氧化物和稀土金属氧化物等增透膜材料的研究进展, 详细分析了增透膜制备参数、热处理工艺、衬底表面改性和掺杂工艺对增透膜整体组织和性能影响的规律。其中优化增透膜沉积温度、氧分压和热处理等工艺参数, 是通过改变增透膜微观组织形貌以及晶体结构来提高其光学透过性能, 而改变衬底表面结构能够通过改变增透膜与基体之间的成键方式来提升界面结合能力, 而稀土元素掺杂方式是通过改变增透膜化学组成成分来改善增透膜的光学透过性能, 并指出掺杂元素成型机理和影响机制。最后, 展望了未来 CVD 金刚石表面增透膜的发展方向。

关键词: CVD 金刚石; 增透膜; 表面改性; 掺杂; 晶体结构转变; 透过率; 稀土氧化膜

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0106-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.012

Research Progress of Anti-reflection Films on CVD Diamond Surface

HUANG Ya-bo, CHEN Liang-xian, JIA Xin, AN Kang, WEI Jun-jun, LIU Jin-long, LI Cheng-ming

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Due to unique physical and chemical properties, chemical vapor deposition (CVD) diamond films have the prospect of developing into a next generation optical materials. However, the theoretical optical transmittance of CVD diamond is only 71% due to limitations, so anti-reflection film can be deposited on CVD diamond film and the theoretical optical transmittance of CVD diamond can be effectively improved by changing composition, microstructure and crystal structure of the anti-reflection film. Firstly, the principles of single anti-reflection films on the CVD diamond was introduced, and the advantages and disadvantages of preparing anti-reflection films by physical vapor deposition and chemical vapor deposition were summarized. Then, the recent research progress of nitride, metal oxide and rare earth oxide anti-reflective films etc. on

收稿日期: 2020-03-27; 修订日期: 2020-05-15

Received: 2020-03-27; Revised: 2020-05-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB0406501)

Fund: Supported by the National Key R&D Plan of China (2018YFB0406501)

作者简介: 黄亚博 (1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为光学增透薄膜制备。

Biography: HUANG Ya-bo (1992—), Male, Ph. D., Research focus: preparation of anti-reflection films.

通讯作者: 李成明 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为薄膜科学与技术。邮箱: chengmli@mater.ustb.edu.cn

Corresponding author: LI Cheng-ming (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: films science and technology. E-mail: chengmli@mater.ustb.edu.cn

引文格式: 黄亚博, 陈良贤, 贾鑫, 等. CVD 金刚石表面增透膜的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 106-117.

HUANG Ya-bo, CHEN Liang-xian, JIA Xin, et al. Research progress of anti-reflection films on CVD diamond surface[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 106-117.

CVD diamond surface was reviewed emphatically. The effects of preparation parameters, heat treatment process, surface modification of substrate and doping process on the microstructure and properties of anti-reflection films were analyzed. In terms of the preparation parameters, optimizing the process of deposition temperature, the pressure of oxygen and heat treatment improved the optical transmittance of the whole anti-reflection film by changing microstructure and crystal structure. Changing the surface structure of substrate was mainly to improve the binding ability of interface by changing the bonding ability between anti-reflection film and substrate. The doping process of rare earth was to improve the optical transmittance of anti-reflective films by changing the chemical composition, and the forming mechanism and effect mechanism of the doping element was pointed out. Finally, the future development trend on CVD diamond surface was prospected.

KEY WORDS: CVD diamond; anti-reflection film; surface modification; doped; crystal structure transformation; transmittance; rare earth oxide film

CVD 金刚石具有硬度高、导热性好、耐腐蚀性强、化学稳定性好、热膨胀系数小、光学性能优异等特点,在军事领域、航空航天和电子产品等领域有着不可或缺的战略意义^[1-5]。随着红外器件(例如红外窗口或头罩, 8~12 μm)的应用要求越来越高,由于金刚石薄膜众多优点,使其成为最佳选择^[6-7]。但金刚石理论透过率仅为 71%,而实际透过率受制备工艺和表面粗糙度的影响,使其往往达不到 70%^[8-10],严重制约了金刚石在光学领域的应用。因此,解决金刚石光学透过性能成为最关键的问题。目前,常用的金刚石增透方式有两种:金刚石表面通过刻蚀获得蛾眼结构,另外一种在其表面镀制减反射(增透)膜。蛾眼结构虽然能提高金刚石透过率,但并不能起到抗氧化作用^[11-12]。镀制增透膜不但能够实现金刚石高透过率,还能对其起到抗氧化作用。增透膜光学透过性能涉及材料制备和加工多方面因素:制备工艺(氧氟比、沉积温度、偏压、功率)、组织(晶粒尺寸、物相结构、界面结构)、加工工艺(热处理)以及衬底表面改性等耦合,因而研究增透膜材料和性能具有重要意义。

能够满足金刚石折射率的增透膜材料并不多见,研究主要集中在氟化物(MgF_2 、 BaF_2 等)^[13-14]、硫化物(ZnS 等)^[15]、氮化物(AlN 、 SiN 等)^[16]以及氧化物(Y_2O_3 、 ZrO_2 等)^[17-18]。虽然,氟化物和硫化物的折射率较低,但其机械性能及稳定性差,无法抵抗高温和高冲击力^[19]。而氮化物和氧化物具有高熔点、高硬度及低热膨胀系数等优点^[20],在高氧和高温环境下能够有效抵御外界对金刚石刻蚀,并且氮化物和氧化物与金刚石衬底结合优异,因此在金刚石增透膜应用中更为广泛。

本文拟从金刚石表面常见增透膜材料的晶体学和光学理论角度,来阐述增透膜制备方式、晶体结构、组织演变与增透行为之间的相互作用及相互关系。对增透膜材料制备方式、影响因素以及目前常用的增透膜材料进行了综述,介绍了国内外 CVD 金刚石表面增透膜最新研究进展,展望了未来金刚石红外窗口表面稀土增透膜的发展趋势。

1 CVD 金刚石表面增透膜

1.1 CVD 金刚石表面增透原理

增透膜的主要功能是减少或消除透镜或光学薄膜表面反射光,增加透光量,减少或消除杂散光。单层膜是结构最简单的增透膜,镀在光学零件的表面上,折射率较低。当膜层的光学厚度是某一波长的四分之一时,那么相邻两束光的光程差会恰好为 π ,即两束光的振动方向相反,相互叠加会使该光学表面对该波长的反射光有一定减少,适当选择薄膜折射率后,可以使光学表面反射光被完全消除。而双层、三层和多层数设计是为了扩展光谱区才会使用。下面针对单层增透原理进行解释说明。

当光线从折射率 n_0 介质射入到折射率 n_1 介质中,在两个介质界面位置会产生光反射。理想状态下介质没有吸收光线,光线垂直入射,界面是光学界面,则反射率 R 如公式(1)所示。

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1)$$

对应透射率 T 为:

$$T = 1 - R \quad (2)$$

图 1 是单层增透膜矢量图,光在界面 1 和 2 上的合矢量 r 的振幅系数 $|r_1|$ 、 $|r_2|$ 为:

$$|r_1| = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad |r_2| = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (3)$$

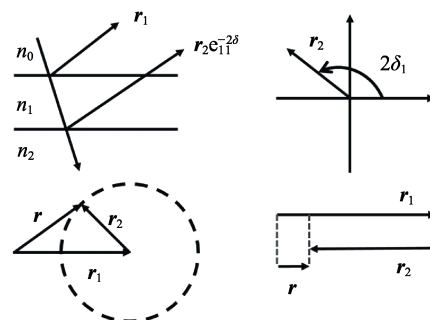


图 1 金刚石衬底表面单层膜增透矢量图^[21]

Fig.1 Vector diagram of single anti-reflection film on the surface of diamond^[21]

从图1中能够看到,合振幅矢量随着 r_1 和 r_2 之间的夹角 $2\delta_1$ 而变化,当膜层的光学厚度为某一波长的1/4时, r_1 和 r_2 矢量方向完全相反,合矢量 r 最小,可以得出:

$$|r| = |r_1 - r_2|, \quad R = |r|^2 \quad (4)$$

这时如果矢量的模相等,即 $|r_1| = |r_2|$,则对该波长而言,两个矢量将完全抵消,出现零反射率,即可得出:

$$\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

则有:

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (6)$$

如果 $n_0=1.0$,则 $n_1=\sqrt{n_2}$ 。因此,理想的单层增透膜条件为设计膜层光学厚度为1/4波长,折射率为衬底折射率的平方根。对于CVD金刚石膜,它的折射率 $n_2=2.38$,真空折射率 $n_0=1.0$,计算得出复合配比的材料的最佳理想折射率应为1.55。

而对于非理想下的最低折射率,可以通过特殊矩阵的方式简单计算出:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i}{n} \sin \delta_1 \\ i n_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} \quad (7)$$

对于中心波长,有:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 = \frac{\pi}{2}, \quad Y = \frac{C}{B} = \frac{n_1^2}{n_2} \quad (8)$$

$$R = \left(\frac{n_0 - Y}{n_0 + Y} \right)^2 = \left(\frac{n_0 - n_1^2 / n_2}{n_0 + n_1^2 / n_2} \right)^2 \quad (9)$$

式中: Y 为等效折射率。对于金刚石而言,折射率 $n_2=2.38$,当取 $n_0=1.0$ 、 $n_1=2.0$ 的材料做增透时,算得最低反射率为6.4%;当取 $n_0=1.0$ 、 $n_1=1.80$ 的材料做增透时,算得最低反射率为2.3%。显然越接近或者满足 $n_1=\sqrt{n_2}$ 折射率的条件,中心波长的增透效果越显著。

1.2 增透膜制备方式

光学增透膜材料的制备方式有很多种,主要包括电子束蒸发法^[22-24](Electron beam evaporation, EBE)、原子层沉积法(Atomic layer deposition, ALD)^[25-26]、离子束溅射沉积法(Ion beam sputtering deposition, IBSD)^[27]、反应或射频磁控溅射法(Reaction or Radio frequency sputtering method)^[28-29]、金属有机化学气相沉积(Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)^[30-31]、分子束外延法^[32](Molecular beam epitaxy, MBE)等。上述制备技术特点如表1所示。通常因为采用EBE、ALD、IBSD等沉积方式制备的薄膜质量好、沉积易控制和操作简单方便,因此常用于少量、高质量薄膜制备。而MOCVD、MBE沉积方式制备的薄膜会受到基体材料和温度的限制,同时也存在环境污染问题。而磁控溅射技术因溅射效率高、无污染、简单易操作以及制备薄膜纯度高,已经能够大面积工业化生产,因此在增透膜制备方法选择中磁控溅射会更受青睐。

表1 增透膜材料制备方法的技术特点

Tab.1 Technical characteristics of the commonly deposited anti-reflection films

Preparation methods	PVD				CVD	
	EBE	ALD	IBSD	R or RF	MOCVD	MBE
Deposition rate/(nm·h ⁻¹)	~1000	~80	~100	~400	~100	~50
Advantages	High deposition rate; High density; Strong bonding	Accurately control deposition thickness of films	Excellent uniformity of films; Simple set-up	High efficiency; No pollution; Simple set-up;	Excellent quality of films; Simple set-up;	Accurately control deposition thickness of films; Excellent quality of films
Drawbacks	Expensive equipment; Complicated structure	Low deposition rate	Pollution	Low sputtering power	Expensive equipment	Low deposition rate; More defects

1.3 增透膜材料的类型

增透膜的选择对金刚石衬底增透效果有着重要影响。氟化物和硫化物增透膜,由于强度低而限制了其广泛应用;而氮化物和氧化物由于结构可控、强度高优势,影响增透膜的机械性能、增透行为和光学性能,使其有望在CVD金刚石增透领域得以推广使用。

1.3.1 氮化铝(AlN)薄膜

AlN属于Ⅲ-V族六方纤锌矿结构共价键化合

物,具有高温耐蚀性、高温稳定性以及较高的强度和硬度,并且在近红外和中红外都有较好的透过性能^[33]。AlN作为光学薄膜材料,吸收很小,并且折射率 n 一般在1.9~2.2之间,在经过600~800℃退火处理后,折射率并没有发生太大变化,光学性能稳定^[34-35],因此AlN是一种比较理想的保护涂层材料。

为研究AlN薄膜的高温稳定性,Mc Geoch等人^[36-37]采用直流反应磁控溅射技术,直接在金刚石表面镀制AlN增透膜,研究发现AlN薄膜经过1000℃热冲击

10 s 后, AlN 薄膜完好无损, 并没有出现裂纹和脱落等缺陷; 并且通过对 AlN/Diamond 膜系进行 800 °C 和 1000 °C 热处理后, 红外透射光谱测试发现, 高温处理前后 AlN 薄膜透过率并没有受到很大影响, 说明 AlN 薄膜对金刚石膜起到很好的保护作用。虽然高温下 AlN 薄膜没有太大变化, 但是界面高能量和高应力问题仍然会影响后续薄膜应用。为解决此问题, 巨等人^[17]通过增加中间过渡层试图进一步提高界面 AlN 与金刚石的结合力, 随后对金刚石衬底与 AlN 薄膜之间界面层的高温抗氧化性以及远红外增透性

能进行了系统研究。通过增加过渡层和工艺参数调整, 最终成功获得金刚石、过渡层和 AlN 薄膜三明治结构。但实验结果显示, AlN/Si/Diamond 和 AlN/Ge/Diamond 膜系中只有部分波段具有增透效果(图 2), 因为 Si 过渡层会与腔室内的残余氧气结合形成透过率较低的 SiO₂ 层, 从而影响膜系透过率; 而 Ge 过渡层内部存在一些杂质和缺陷, 而本身实际厚度又与设计值有一定偏差, 导致整个 AlN/Ge/Diamond 膜系的透过率并没有达到预期效果, 后续工艺仍需进一步优化和改进。

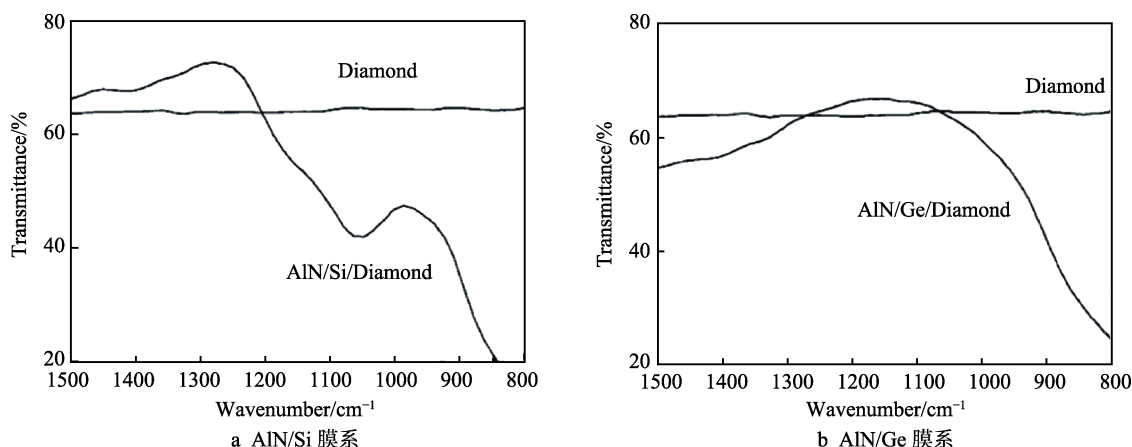


图 2 金刚石衬底上单面镀制不同膜系的透射光谱曲线

Fig.2 Transmittance spectrum curves of different film systems on a single side of a diamond substrate: a) AlN/Si film system; b) AlN/Ge film system

1.3.2 氧化铪 (HfO₂) 薄膜

氧化铪 (HfO₂) 薄膜是一种性能优异的光电薄膜材料, 具有高介电常数 (ϵ_r 约为 20)、宽带隙 ($E > 5$ eV) 和高折射率 ($n=2$), 能较好地符合金刚石折射率配比^[38], 且在近紫外到红外波段 (0.22~12 μm) 内具有良好的透过性能^[39]。由于制备方式不同, 获得 HfO₂ 薄膜的折射率也会不一样。Wang 等人^[40]采用电子束蒸发法沉积的薄膜折射率在 1.81~1.95 之间浮动, Nishide 等人^[41]制备的薄膜折射率在 1.88~1.93 之间, Lehan 等人^[42]用蒸发法制备的薄膜折射率在 1.97~2.04 之间, 而 Tsou 等人^[43]用蒸发方法制备的薄膜折射率在 1.86~2.06 之间变化。因此, 合适的工艺能够满足金刚石良好的透过性。HfO₂ 一般具有四方、正交、单斜三种晶体结构, 而单斜结构是 HfO₂ 薄膜的稳定结构, 在 2400 °C 以上才会转变成立方结构^[44]。通常情况下, HfO₂ 薄膜的热膨胀系数为 $3.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而金刚石的热膨胀系数约为 $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 高温作用下薄膜容易产生开裂而失效, 一般需要在 HfO₂ 膜层和金刚石之间预先镀制过渡层, 如非晶氢化硅 ($\alpha\text{-Si:H}$)^[45]等。然而, 郭会斌等人^[29]并没有镀制过渡层, 而直接采用直流反应溅射法在 CVD 金刚石表面成功镀制 HfO₂ 薄膜, 并发现 HfO₂/Diamond/HfO₂ 复合膜系的透过率在 8 μm 波段处达 88%, 而在 3~5 μm 波段的平均透

过率达 66.8%, 相对于金刚石衬底提高了 12.8%。

1.3.3 氧化镱 (Yb₂O₃) 薄膜

Yb 元素属于稀土元素, Yb₂O₃ 稀土薄膜属于优异增透膜材料的一种。许等人^[46]制备的 Yb₂O₃ 薄膜在 8 μm 以及更大波段处的折射率稳定在 1.66, 而块体 Yb₂O₃ 材料的折射率只有 1.55, 充分说明 Yb₂O₃ 薄膜与金刚石的折射率匹配较好, 是金刚石在远红外波段内较为理想的减反射薄膜^[47]。但文献^[48]表示其光学性质并不稳定, 随着厚度的增加, 薄膜折射率、消光系数和吸收边界变化较大, 因此并不能使金刚石反射率减少到零。Mollart 等人^[49]在金刚石表面镀制 Yb₂O₃, 研究表明, Yb₂O₃ 单面镀制金刚石膜系在 9 μm 波段 (1100 cm^{-1}) 处的透过率提高了 12% (图 3)。

1.3.4 氧化钇 (Y₂O₃) 薄膜

Y₂O₃ 具有不完整的氟石型立方红绿柱石 Mn₂O₃ 结构, 晶格常数 $a=1.06 \text{ nm}$, 在 2200 °C 以下只有一种稳定体心立方结构^[50], 常见有立方、单斜和六方三种结构^[51]。

Korenstein 等人^[52]在金刚石表面镀制单层 Y₂O₃ 薄膜, 测试得到 Y₂O₃ 薄膜的折射率为 1.8, 能较好地符合金刚石折射率 2.38 的配比要求, 而且与金刚石有较强的结合力, 因此非常适合作为金刚石抗氧化、增透涂层。郭等人^[53]随后通过使用直流反应溅射法在

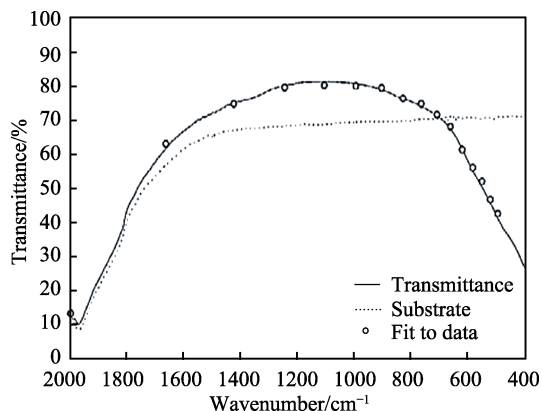


图3 金刚石上镀制 1/4 波长厚度的 Yb_2O_3 薄膜前后的透射光谱曲线

Fig.3 Transmittance spectrum curves of Yb_2O_3 film deposited on diamond at 1/4 wavelength

CVD 金刚石表面上镀制 Y_2O_3 薄膜, 并对其红外透过性能进行了研究。研究表明, Y_2O_3 薄膜对金刚石膜有比较明显的增透效果: 在 8~12 μm 波段, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Diamond}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 多层复合膜系的平均透过率达 80.2%, 相对于金刚石衬底提高了 13%。文献[54]中提到通过直流反应溅射法在透过率高达 68% 的 CVD 金刚石表面单面镀制 Y_2O_3 薄膜, 并对其红外透过性能进行了研究。研究表明, 无论氧氩比如何改变, Y_2O_3 薄膜对金刚石膜始终有比较明显的增透效果, 在远红外 8~12 μm 波段, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Diamond}$ 膜系的平均透过率达 80% (图 4)。

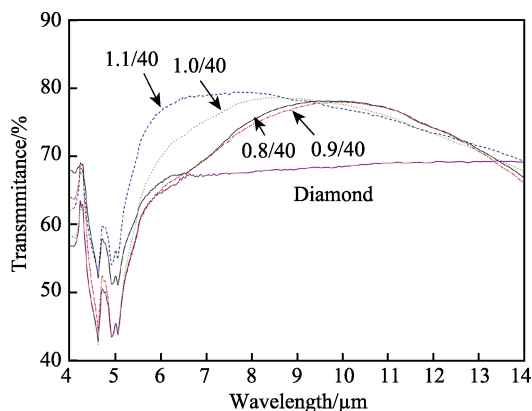


图4 不同氧氩比下 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Diamond}$ 膜系的透过率变化曲线
Fig.4 Transmittance curve of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Diamond}$ film system under different oxygen and argon ratios

1.3.5 氧化钕 (Nd_2O_3) 薄膜

Nd_2O_3 薄膜属于稀土氧化物薄膜, 由于具有高介电常数、良好的热稳定性和光学透射率, 通常将 Nd_2O_3 颗粒添加到陶瓷材料中, 以改善其作为光学材料的性能^[55]。Gedam 等人^[56]研究发现在 $25\text{Li}_2\text{O}-(75-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3$ 玻璃系列加入 Nd_2O_3 , 玻璃的电导率降低, 密度和折射率增加。主要是因为掺杂 Nd^{3+} 的质量大, 离子运动受到阻碍, 导致导电率降低, 而

Nd_2O_3 质量又高于其他氧化物, 导致其密度和折射率增加。

文献[57]中提到通过射频磁控溅射在透过率为 64% 的 CVD 金刚石表面双面镀制 Nd_2O_3 薄膜。研究发现, Nd_2O_3 薄膜在远红外 8~14 μm 波段, $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Diamond}$ 膜系的平均透过率高达 82%; 在 11.2 μm 波段处, 薄膜的透过率高达 87.54% (图 5), 充分说明 Nd_2O_3 薄膜也能很好地作为增透膜材料, 这是目前国内为数不多在金刚石表面镀制 Nd_2O_3 薄膜并且取得如此高透过率的研究, 将为 Nd_2O_3 薄膜在光学领域应用提供新的研究思路。

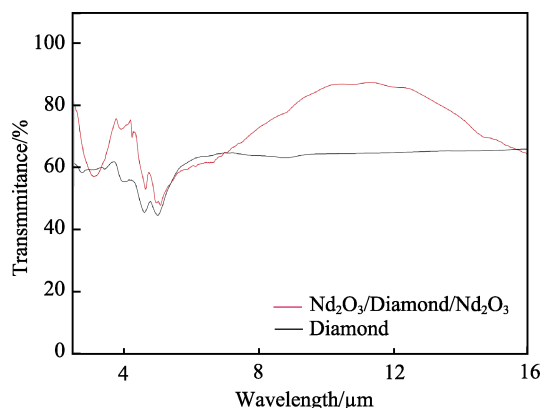


图5 Nd_2O_3 双面沉积前后 CVD 金刚石透射光谱图
Fig.5 Transmittance spectrum of CVD diamond before and after double-sided deposition of Nd_2O_3

2 增透膜增透行为的影响因素

增透膜的增透行为与薄膜晶体结构有很大关系, 研究表明, 具有细小晶粒、均匀致密、低粗糙度和取向明显的增透膜, 可显著提高金刚石表面防护能力, 并能实现金刚石膜系高透过率。而这些晶体结构变化又取决于沉积因素 (沉积温度、氧分压、腔压、溅射功率、直流偏压)、深加工 (热处理) 以及表面改性等因素。下面主要是针对晶体结构的不同影响因素进行详细阐述。

2.1 衬底温度的影响

在薄膜沉积过程中, 具有一定能量的粒子到达薄膜表面, 并首先沉积在某些低能位置。如果沉积温度足够高, 原子还可能在获得的薄膜内部存在一定的扩散过程, 因此薄膜结构与沉积温度具有密切关系。沉积温度升高有利于提高薄膜的结晶性和致密性。Mudavakkat 等人^[58]采用射频磁控溅射方法在 Si (100) 衬底上制备了 Y_2O_3 薄膜, 发现随着沉积温度由室温增大至 500 $^{\circ}\text{C}$, 薄膜结构形态从非晶态逐渐转变为立方相, 折射率均都低于块体折射率, 且室温下薄膜折射率最低。Zhang 等人^[59]在 Si (100) 衬底上制备 Y_2O_3 薄膜, 研究发现, 当沉积温度由 150 $^{\circ}\text{C}$ 增加至 350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜晶体结构由非晶态转变为多

晶结构,当沉积温度高于 400 °C 后, Y_2O_3 薄膜 (222) 晶面的衍射峰强度高且峰形尖锐,表明沉积后薄膜晶化程度提高。但 Zhang 随后也表示在这种工艺下,立方结构 Y_2O_3 薄膜的折射率随沉积温度的增加并没有产生很大变化。薄膜制备过程中,不同沉积温度下沉积薄膜可能会出现不同类型的晶体结构,进而影响薄膜的光学性能。Lei 等人^[60]研究表明,随着温度的升高, Y_2O_3 薄膜的晶化程度增加,当温度为 600 °C 时,薄膜由单斜结构向立方结构转变,同时在 650 nm 处

薄膜折射率由室温的 1.70 增加到 1.92。

邵等人^[57]研究表明,随着温度的升高, Nd_2O_3 薄膜晶粒得到细化,并且六方结构 (100) 面的异质外延生长取向明显,当温度达到 450 °C 时,薄膜由立方结构完全转变为六方结构 (图 6),薄膜折射率随沉积温度的升高而降低,六方形结构的形核密度高,沉积 Nd_2O_3 薄膜的致密度大,导致膜系折射率增加,并表明低温条件下 4~20 μm 波段的折射率低至 1.75,可以作为金刚石表面优异增透膜材料。

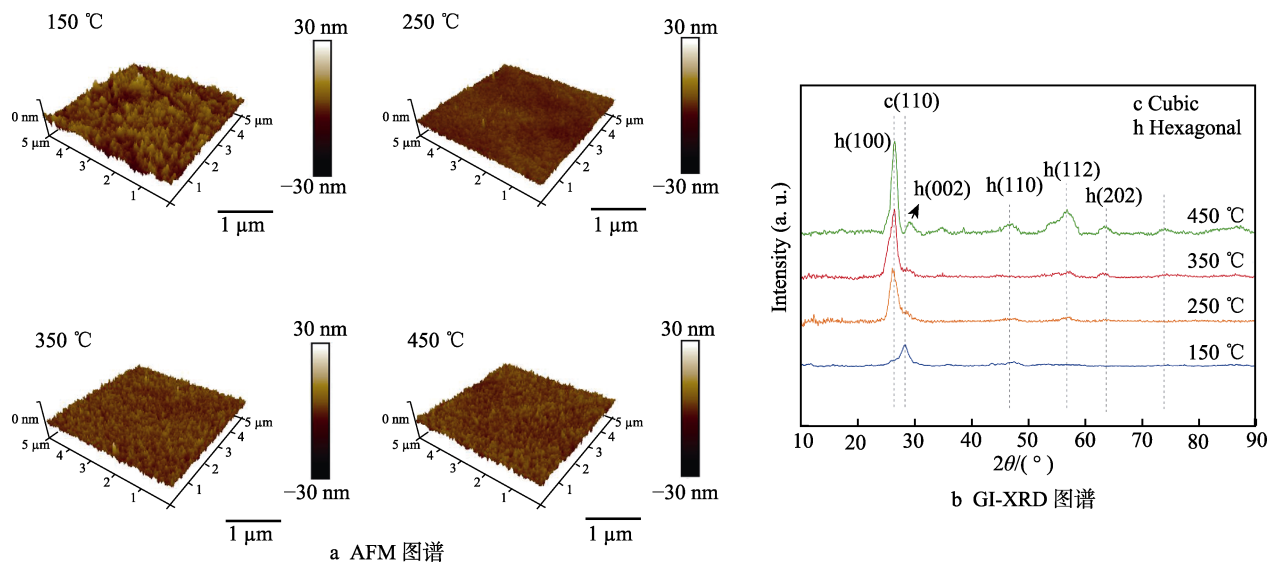


图 6 不同沉积温度下制备的 Nd_2O_3 薄膜 AFM 和 GI-XRD 图谱

Fig.6 AFM (a) and GI-XRD (b) pattern of Nd_2O_3 films prepared at different deposition temperature

2.2 氧分压的影响

对于氧化物增透膜来说,氧分压大小会造成薄膜溅射的三种模式:金属模型、混合模型和“中毒”模式,三种不同模式会影响薄膜沉积质量,影响薄膜生长特性和光学性能。

Lei 等人^[61]研究了 Y_2O_3 薄膜晶体结构和取向与氧气通入量的关系,研究表明,当氧气通入量为 2 mL/min

时,薄膜为立方结构 (222) 晶面择优取向;当氧气通入量增大至 4 mL/min 时,薄膜 XRD 衍射峰中有立方结构 (611) 晶面衍射峰和单斜结构 (71-2) 晶面衍射峰;而随着氧气通入量继续增加进入到靶材“中毒”状态时,薄膜结晶度变差,完全转变为非晶态 (图 7)。高氧气量会使得薄膜的折射率降低,因为薄膜非晶态结构缺乏长程有序,局部晶粒嵌入在非晶态结构中,导致薄膜折射率继续降低。当薄膜结构为完全非

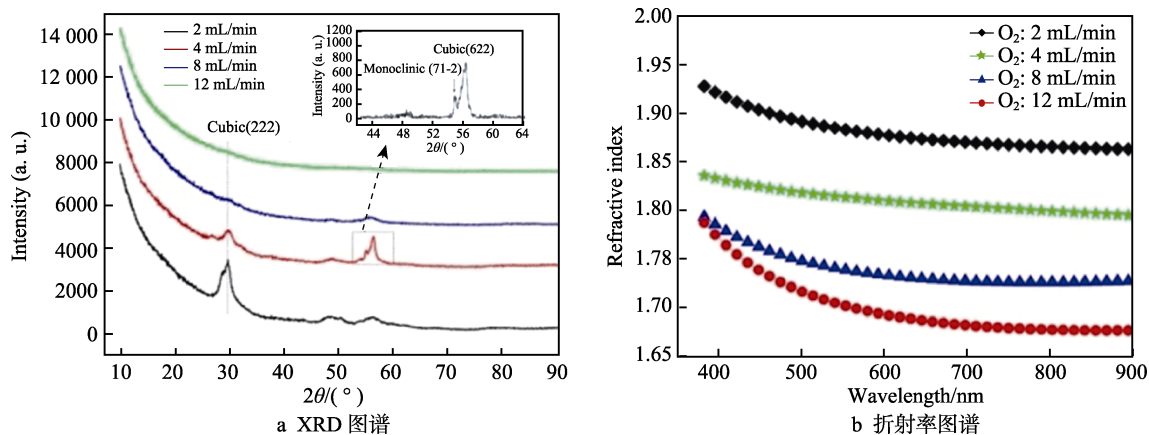


图 7 不同沉积温度下制备的 Y_2O_3 薄膜的 XRD 图谱和折射率变化曲线

Fig.7 XRD (a) and Refractive index pattern (b) of Y_2O_3 films prepared at different deposition temperature

晶态时, 薄膜多孔结构的堆积密度降低, 导致其折射率下降, 同时导致薄膜质量变差。Zhang 等人^[59]研究也发现随着氧分压的增加, Y_2O_3 薄膜结晶化程度变得非常差, 特别当氧分压为 0.001 MPa 时, Y_2O_3 薄膜几乎转变为非晶态结构, 只有微弱的 (100) 晶面存在。

HUA 等人^[18]研究氧氮比对 Y_2O_3 薄膜晶体结构以及折射率的影响, 氧分压增加使薄膜由立方结构转

变为立方与单斜相混合相, 进一步增加氧分压, 薄膜完全为单斜结构, 氧气含量增加, 沉积原子能量变低, 沉积原子在能量最低位置沉积的可能性减小, 从而形成亚稳态单斜相^[62-63]。然而, 亚稳态单斜相 Y_2O_3 的形成不可避免地会引入孔隙, 导致薄膜的堆积密度降低, 而薄膜折射率与堆积密度成正比, 从而导致薄膜的折射率降低 (图 8)。

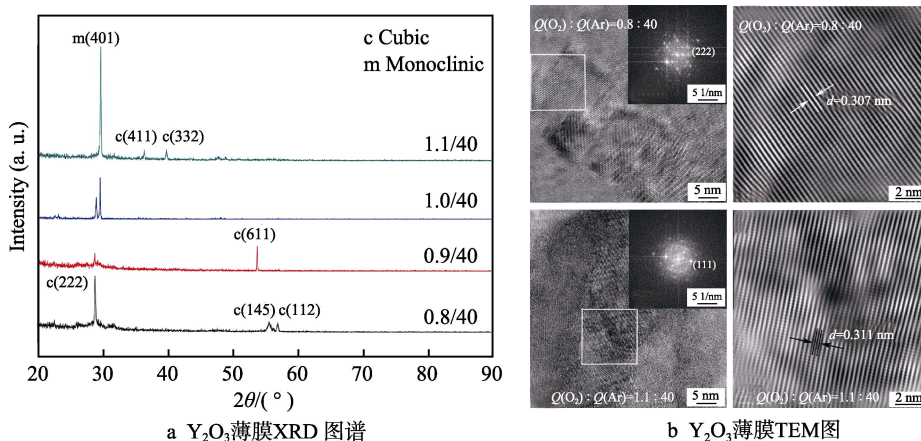


图 8 不同沉积温度下制备的 Y_2O_3 薄膜的 XRD 图谱和 TEM 图

Fig.8 XRD (a) and TEM (b) pattern of Y_2O_3 films prepared at different deposition temperature

2.3 增透膜系热处理的影响

光学薄膜在低温处理条件下, 其光学性能、薄膜强度和抗腐蚀性能都会有所下降。Xu^[64]在研究退火处理对 Y_2O_3 薄膜组织演变和性能影响时发现, 低温条件下 Y 与 O 原子都处于低能态位置, O 原子更易形成 O_2 , 当温度增加时, Y 与 O 原子在高能态位置

键合形成 Y_2O_3 (图 9), 薄膜取向更加明显, 晶粒进一步长大。上述结果在 Yu 等人^[65]和 Wang 等人^[66]研究中也有所体现, 退火处理能够促进薄膜结晶, 结晶度增加, 薄膜的硬度和弹性模量会得到提高, 增强薄膜的抗冲击性能以及耐腐蚀性能, 能够很好地作为保护膜材料。

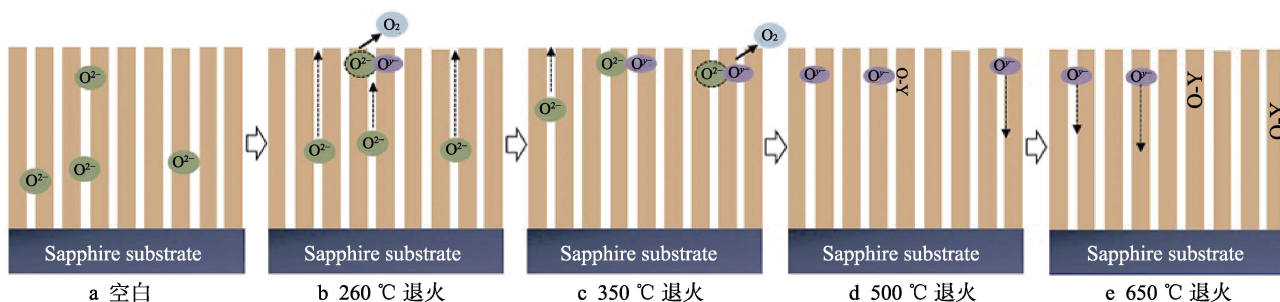


图 9 Y_2O_3 薄膜在退火条件下成分和化学键的变化示意图

Fig.9 Schematic diagram for the changes of composition and chemical bonding in as-deposited and annealed at Y_2O_3 films: (a) as-deposited, (b-e) annealing

2.4 衬底表面改性的影响

为避免增透膜失效, 薄膜需要与衬底之间有良好的结合力。增加过渡层虽然能增强结合力, 但也会影响膜系的光学性能, 因此通过改变衬底表面性能来增强结合力。

结合力强弱部分取决于衬底表面润湿性, 而润湿性又被结构类型和化学成分影响。Ghotbi 等人^[67]研究

了 SiO_2 衬底上制备纳米结构氧化铜表面的润湿性, 结果发现随着水热处理时间的增加, 表面润湿角先减小后增大, 主要是因为短时间水热处理, 氧化铜晶粒细小, 粗糙度低, 而随水热处理时间的增加, 晶粒长大, 粗糙度增加, 润湿性降低 (图 10)。HUA 等人^[68]采用强酸对 CVD 金刚石表面进行氧化处理, 通过引入氧终端来提高金刚石与 Y_2O_3 薄膜之间的结合力,

同时避免过渡层引入导致红外光学性能衰减。经过氧终端修饰后,金刚石膜与蒸馏水的接触角降低至 27° , 而表面修饰后,金刚石衬底表面能从 35.7 mJ/m^2 增大至 61.4 mJ/m^2 , 说明金刚石表面润湿性的提高与衬底

表面化学吸附氧量的提高有关。经过表面修饰后,金刚石衬底上镀制 Y_2O_3 红外增透膜经过热震后并没有发生剥落,说明表面改性能够提高 Y_2O_3 与金刚石衬底之间的结合力(图 11)。

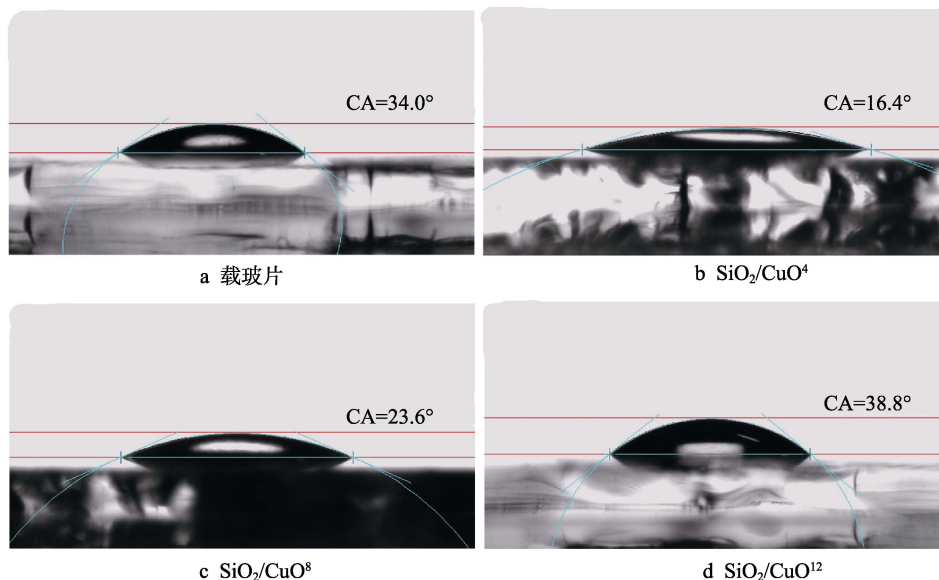


图 10 样品表面与水的接触角图

Fig.10 Contact angle of surfaces of the samples with water: a) bare glass slide; b) $\text{SiO}_2/\text{CuO}^4$; c) $\text{SiO}_2/\text{CuO}^8$; d) $\text{SiO}_2/\text{CuO}^{12}$

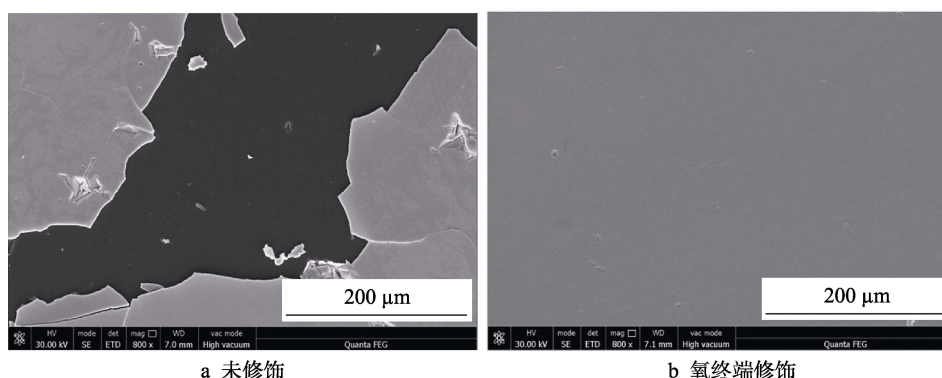


图 11 Y_2O_3 表面形貌图

Fig.11 Morphologies of the Y_2O_3 films: a) without modification; b) oxygen terminal modification

2.5 RE 元素掺杂的影响

薄膜的机械性能和光学性能与薄膜晶体结构有着密切关系,当薄膜自身性能达到极限,需要通过外界调控来实现薄膜结构调整,合适的 RE 元素掺杂既可以保留薄膜原有的优异性能,又能改善薄膜晶粒,提高薄膜强度、光学以及电学性能。

Smimova 等人^[69]研究不同 La 元素掺入量对 HfO_2 薄膜晶体结构转变的影响,类似 Nd 元素^[70-71],具有良好的失效析出强化和固溶强化效果,被作为掺杂元素加入到光学保护膜中,可提高基体薄膜的强度和光学透过率,但掺杂作用机理并没有给出详细解释。为进一步探讨稀土元素掺杂机理,Dong 等

人^[72]研究 La、Er 稀土元素掺杂 Mo 基体形成化合物的反应过程,并结合第一性原理计算发现,掺入的 La、Er 稀土原子会替代原来 Mo 原子位置,两者共用同一 O 原子(图 12a、b)在 Mo 基体内部形成 La_2O_3 和 Er_2O_3 ,结果表明,稀土元素的加入会细化基体晶粒,增强基体强度。随后,Yadav 等^[73]研究了钐(Sm)掺杂 Y_2O_3 纳米晶荧光粉在不同退火温度和波段下的光致发光性能,研究发现,掺杂处理优于热处理,达到了细化晶粒,提升 Y_2O_3 结晶度,进而增加 Y_2O_3 透过率的目的。不同 Sm 掺入量会影响 Y_2O_3 的发光强度,这主要是由于 Sm^{3+} 从 $4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_j$ ($j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ 和 $15/2$) 能级跃迁所致(图 13a、b)。

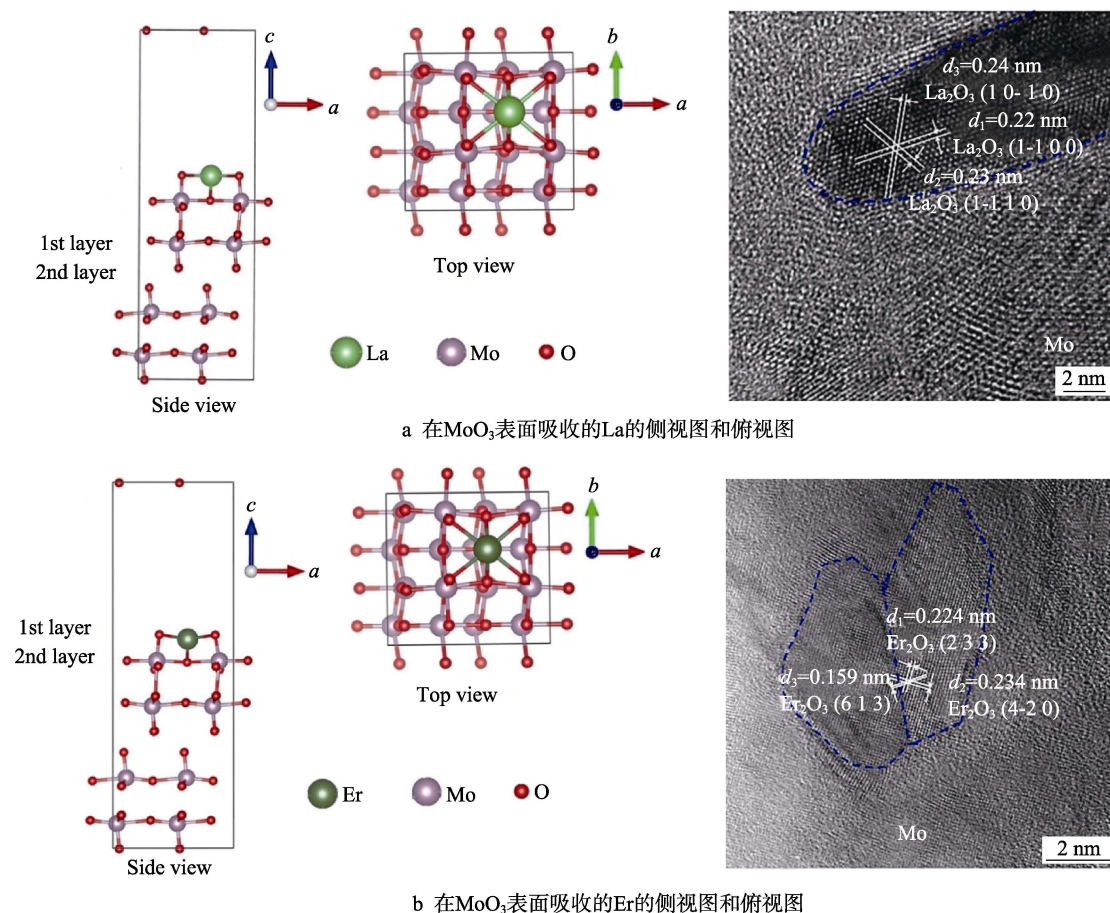


图 12 通过第一性原理计算优化在 MoO_3 (001) 表面吸收 La 和 Er 的平面结构

Fig.12 Optimized slab structures of La and Er absorbed on MoO_3 (001) surface by first-principles calculations: a) side view and top view of La absorbed on MoO_3 surface; b) side view and top view of Er absorbed on MoO_3 surface

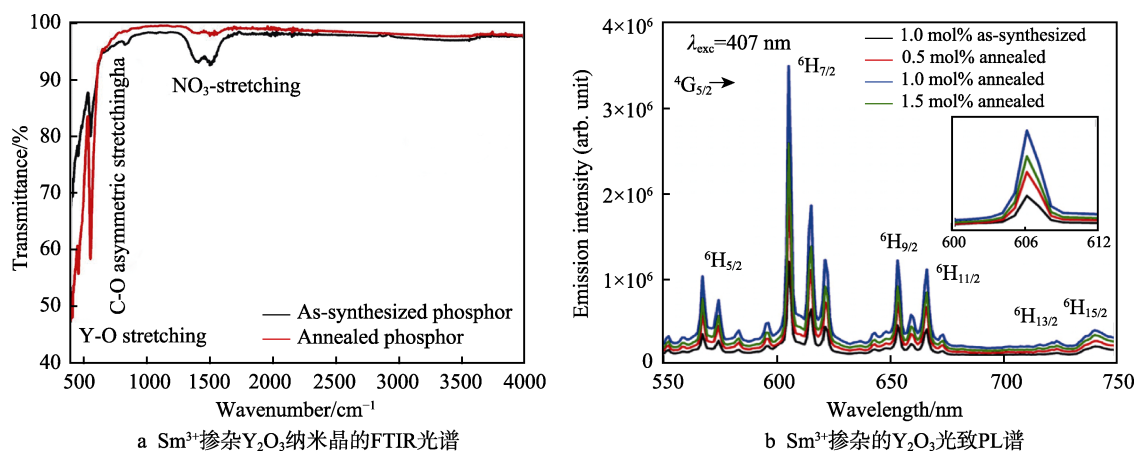


图 13 Sm^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米晶的光学性能

Fig.13 Optical properties of Sm^{3+} doped Y_2O_3 : a) FTIR spectra of the as-synthesized and the annealed (1.0 mol%) Sm^{3+} doped Y_2O_3 nano-phosphor samples; b) photoluminescence spectra of the Sm^{3+} doped Y_2O_3

3 总结与展望

CVD 金刚石膜表面增透膜因其优异的抗氧化和增透效果而获得学者们的关注和研究。本文主要总结了 CVD 金刚石膜表面增透膜材料的选择依据, 综述了国内外增透膜材料的增透效果, 分析了影响增透膜

增透行为的几种主要因素和作用机理。显然 CVD 金刚石膜在增透膜作用下, 增透效果已经得到提升, 但 CVD 金刚石膜系未来发展方向仍然被增透膜材料高折射率、与衬底失配度高导致结合力差、实际透过率低和材料单一化等问题所困扰。针对以上问题, 作者认为可从以下几个方面来深入研究:

1) 增透膜材料优化选择研究, 增透膜材料应逐渐由高硬度、高折射率转变为中等硬度、低折射率稀土氧化膜。目前, 已有部分稀土氧化膜被研究, 但仍有许多材料亟待研究。

2) 晶体结构优化研究, 增透膜的增透行为主要受晶体结构影响。通过调整工艺促使薄膜结构由低折射率非晶相转变为低折射率单斜和立方或者六方等其他结构混合多晶相, 进而对多晶结构的晶面取向进行量化, 力求与金刚石衬底适配度低的晶面取向, 增加衬底与增透膜的结合力。

3) 材料多元化研究, 材料由原来单一增透膜转变为多种元素掺杂的膜材料。通过掺杂调控增透膜的晶体结构和性能, 提高固定波段的透过率和扩大增透膜增透波段范围。

参考文献:

- [1] 陈良贤, 刘金龙, 冯寅楠, 等. 金刚石上不同晶体结构 Y_2O_3 膜性质与增透性能研究[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 133-140.
CHEN Liang-xian, LIU Jin-long, FENG Yin-nan, et al. Properties and anti-reflection performance of Y_2O_3 films with different crystal structures on diamond[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 133-140.
- [2] 熊礼威, 彭环洋, 汪建华, 等. 高取向金刚石薄膜的制备[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 10-15.
XIONG Li-wei, PENG Huan-yang, WANG Jian-hua, et al. Preparation of high oriented diamond films[J]. Surface technology, 2016, 45(11): 10-15.
- [3] 贾鑫, 闫雄伯, 安康, 等. 自支撑CVD金刚石膜光学性能与热学性能相关性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 11-16.
JIA Xin, YAN Xiong-bo, AN Kang, et al. Correlation between optical property and thermal property of free-standing CVD diamond films[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 11-16.
- [4] 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): 15-24.
LIU Jin-long, AN Kang, CHEN Liang-xian, et al. Research progress of freestanding CVD diamond films[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 15-24.
- [5] 郭延龙, 王淑云, 袁孝, 等. 金刚石膜及类金刚石膜的光学应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2008(7): 44-51.
GUO Yan-long, WANG Shu-yun, YUAN Xiao, et al. Research progress of optical application of diamond carbon films and diamond-like carbon films[J]. Laser & optoelectronics progress, 2008(7): 44-51.
- [6] HARRIS D C. Frontiers in infrared window and dome materials[J]. Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering, 1995, 2552(1): 325-335.
- [7] 唐伟忠, 于盛旺, 李成明, 等. 金刚石膜红外光学窗口
- 的化学气相沉积技术[C]//第九届全国光电技术学术交流会. 北京: [出版者不详], 2010.
- TANG Wei-zhong, YU Sheng-wang, LI Cheng-ming, et al. Development in technology to produce diamond infrared windows[C]//Proceedings of the ninth national optoelectronics technology conference. Beijing: [s. n.], 2010.
- [8] HICKEY C F, DEROSA J, SNAIL K A. Scattering and absorption of CVD diamond windows[J]. Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering, 1992, 1760: 154-165.
- [9] LU F X, GUO H B, GUO S B, et al. Magnetron sputtered oxidation resistant and antireflection protective coatings for free-standing diamond film IR windows[J]. Diam relat mater, 2009(18): 244-248.
- [10] WORT C J, PICKLES C S, BEALE A, et al. Recent advances in the quality of CVD diamond optical components[J]. Proc SPIE, 1999, 3705: 119-128.
- [11] RALCHENKO V, KHOMICH A, BUTVINA L, et al. CVD diamond optics with moth-eye antireflective surface structures produced by molding technique[J]. New diamond and frontier carbon technology, 2000, 10(2): 109-119.
- [12] SOUTHWELL W H, PYRAMIDAL A. surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces[J]. Journal of the Optical Society of America A: Optics and image science, 1991, 8(3): 549-553.
- [13] BEHRANVAND A, DAVOUDI D M, JANNESARI M, et al. Design and fabrication of PbTe/BaF_2 hydrophobic high-efficiency broad-band antireflection coating on Ge substrate in long-wave infrared region[J]. Infrared physics & technology, 2018, 92: 163-165.
- [14] GHOSH A, BANDYOPADHYAY P K. Broad band antireflection coating on silicon from 1.5 μm to 6 μm spectral band[J]. Infrared physics & technology, 2005, 46(5): 408-411.
- [15] ATANASSOV G A, IVANOV V A, KOTLIKOV E N, et al. Antireflection coatings on KCl single-crystal optical elements for optical systems of continuous and pulsed technological lasers[J]. Thin solid films, 1992, 213(2): 251-256.
- [16] MOLLART T P, LEWIS K L, WORT C J H, et al. Coatings technology for CVD diamond optics[J]. Proc SPIE, 2001, 4375: 199-205.
- [17] 巨志高. 金刚石衬底上红外增透及抗氧化膜系的制备与性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2005.
JU Zhi-gao. Study on the preparation and properties of films system on diamond for IR anti-reflection and anti-oxidation[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2005.
- [18] HUA C, CHEN L, LI C, et al. Effects of oxygen-to-argon ratio on crystalline structure and properties of Y_2O_3 anti-reflection films for freestanding CVD diamond[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 693: 468-473.
- [19] 闫锋, 刘正堂, 巨志高. CVD 金刚石衬底上抗氧化、增透膜的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2010(10): 41-45.
YAN Feng, LIU Zheng-tang, JU Zhi-gao. Preparation and

- properties of anti-oxidative and antireflective films on CVD diamond[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010(10): 41-45.
- [20] MCGEOCH S P, PLACIDO F, GOU Z, et al. Coatings for the protection of diamond in high-temperature environments[J]. Diamond and related materials, 2001, 8: 916-919.
- [21] 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.
- [22] MIKHELASHVILI V, EISENSTEIN G, EDELMANN F. Structural properties and electrical characteristics of electron-beam gun evaporated erbium oxide films[J]. Applied physics letters, 2002, 80(12): 2156-2158.
- [23] MARCINOW T, TRUSZKOWSKA K. Rare earth oxide films: their preparation and optical properties[J]. Applied optics, 1981, 20(10): 1755-1757.
- [24] HUANG J, SONG G, LYU H, et al. Microstructure and thermal cycling behavior of CeO_2 coatings deposited by the electron beam physical vapor technique[J]. Thin solid films, 2013, 544: 270-275.
- [25] HOANG J, VAN T T, SAWKAR-MATHUR M, et al. Optical properties of Y_2O_3 thin films doped with spatially controlled Er^{3+} by atomic layer deposition[J]. Journal of applied physics, 2007, 101(12): 123116.
- [26] MAJUMDER P, JURSIK G, TAKOUDIS C. Structural phase transformation of Y_2O_3 doped HfO_2 films grown on Si using atomic layer deposition[J]. Journal of applied physics, 2009, 105(10): 104106-104106.
- [27] BECKER J, SCHEUER V. Coatings for optical applications produced by ion beam sputter deposition[J]. Applied optics, 1990, 29(28): 4303-4309.
- [28] MIRITELLO M, SAVIO R L, PIRO A M, et al. Optical and structural properties of Er_2O_3 films grown by magnetron sputtering[J]. Journal of applied physics, 2006, 100(1): 013502.
- [29] 郭会斌, 魏俊俊, 王耀华, 等. 反应磁控溅射法制备 Y_2O_3 金刚石红外减反膜[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2008(3): 10-14.
- GUO Hui-bin, WEI Jun-jun, WANG Yao-hua, et al. Reactive magnetron sputtering of IR anti-reflection Y_2O_3 coatings for freestanding CVD diamond window applications[J]. Diamond & abrasives engineering, 2008(3): 10-14.
- [30] HISHINUMA Y, TANAKA T, TANAKA T, et al. Er_2O_3 coating synthesized with MOCVD process on the large interior surface of the metal tube[J]. Fusion engineering & design, 2011, 86(9-11): 2533.
- [31] MILANOV A P, XU K, CWIK S, et al. Sc_2O_3 , Er_2O_3 , and Y_2O_3 thin films by MOCVD from volatile guanidinate class of rare-earth precursors[J]. Dalton transactions, 2012, 41(45): 13936.
- [32] XU R, ZHU Y Y, CHEN S, et al. Epitaxial growth of Er_2O_3 films on Si(001)[J]. Journal of crystal growth, 2005, 277(1): 496-501.
- [33] KAR J P, BOSE G, TULI S. Effect of annealing on DC sputtered aluminum nitride films[J]. Surface and coatings technology, 2005, 198(1-3): 64-67.
- [34] LIU W, WANG Z W, YANG Q D, et al. Optical properties of aluminum nitride thin film[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(5): 616-623.
- [35] MORAN M B, JOHNSON L F. Aluminum nitride coatings by reactive pulsed DC magnetron sputtering[J]. Proceedings of the SPIE—The International Society for Optical Engineering, 2001, 4375: 300-306.
- [36] MCGEOCH S P, PLACIDO F, GOU Z, et al. Coating for the protection of diamond in high temperature environments[J]. Diamond and related materials, 1999, 8(2-5): 916-919.
- [37] MCGEOCH S P, WADDELL E M, CLARK C C, et al. Aluminum nitride coatings for protection of diamond at high temperature in air[J]. Proceedings of the SPIE—The International Society for Optical Engineering, 1999, 3705: 163-169.
- [38] GILO M, CROITORU N. Study of HfO_2 films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source[J]. Thin solid films, 1999, 350: 203-208.
- [39] 赵海廷, 马紫微, 李健, 等. 衬底温度对 HfO_2 薄膜结构和光学性能的影响[J]. 强激光与电子束, 2010, 22(1): 71-74.
- ZHAO Hai-ting, MA Zi-wei, LI Jian, et al. Influence of substrate temperature on structural and optical properties of HfO_2 thin films[J]. High power laser and particle beams, 2010, 22(1): 71-74.
- [40] WANG Y J, LIN Z L, CHENG X L, et al. Study of HfO_2 thin films prepared by electron beam evaporation[J]. Applied surface science, 2004, 228: 93-99.
- [41] NISHIDE T, HOND S, MASAHARU M, et al. Surface, structural and optical properties of sol-gel derived HfO_2 films[J]. Thin solid films, 2000, 371(1): 61-65.
- [42] LEHAN J P, MAO Y, BOVARD B G, et al. Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films[J]. Thin solid films, 1991, 203,(2): 227-250.
- [43] TSOU Y, HO F C. Optical properties of hafnia and coevaporated hafnia: Magnesium fluoride thin films[J]. Applied optics, 1996, 35(25): 5091-5094.
- [44] HEI W, HIROSHI I. On the scaling issues and high-k replacement of ultra thin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors[J]. Microelectronic engineering, 2006, 83(10): 18671904.
- [45] JOHNSON L F. Anti-reflection and anti-oxidation coatings for diamond: US, 5472787[S]. 1995-02-27.
- [46] 许宁, 刘正堂, 刘文婷, 等. 射频磁控溅射法制备氧化铪薄膜[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 82-85.
- XU Ning, LIU Zheng-tang, LIU Wen-ting, et al. Deposition yttrium oxide thin films by RF magnetron sputtering[J]. Rare metal materials and engineering, 2007, 36(3): 82-85.
- [47] GHANASHYAM K M, PILLIE J S, BHATTACHARYA A K. Variable optical absorption edge in ion beam sputtered

- thin ytterbium oxide films[J]. *Thin solid films*, 1999, 357(2): 218.
- [48] KRISHNA M G, BHATTACHARYA A K. Processing and size effects on the optical properties of sputtered oxide thin films[J]. *Materials science and engineering B*, 2001, 86(1): 41-47.
- [49] 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.
- [50] MOLLART T P, WORT C J H, PICKLES C S. CVD diamond optical components, multi-spectral properties and performance at elevated temperatures[J]. *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*, 2001, 4375: 180-198.
- [51] UBALDINI A, CARNASCIALI M M. Raman characterisation of powder of cubic RE_2O_3 (RE $\frac{1}{4}$ Nd, Gd, Dy, Tm, and Lu), Sc_2O_3 and Y_2O_3 [J]. *J alloys compd*, 2008, 454: 374-378.
- [52] 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.
- [53] 郭会斌. 金刚石增透抗氧化膜的制备与研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2008.
- GUO Hui-bin. Oxidation resistant and antireflection protective coatings for freestanding diamond film IR windows[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2008.
- [54] HUA C, CHEN L, LI C, et al. Effects of oxygen-to-argon ratio on crystalline structure and properties of Y_2O_3 anti-reflection films for freestanding CVD diamond[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 693: 468-473.
- [55] YUE Yu, SHAO Chong-yun, KANG Shuai, et al. Investigation of luminescence mechanism of Nd^{3+} -doped calcium aluminate glasses: Effect of glass-formers[J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2019, 505: 333-339.
- [56] GEDAM R S, RAMTEKE D D. Electrical and optical properties of lithium borate glasses doped with Nd_2O_3 [J]. *Journal of rare earths*, 2012(8): 55-59.
- [57] SHAO M Y, HUANG Y B, LIU J L, et al. Effect of deposition temperature on structure and properties of Nd_2O_3 thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2019, 169: 108936.
- [58] MUDAVAKKAT V H, ATUCHIN V V, KRUCHININ V N, et al. Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y_2O_3) thin films[J]. *Optical materials*, 2012, 34(5): 893-900.
- [59] ZHANG S, XIAO R. Yttrium oxide films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Journal of applied physics*, 1998, 83(7): 1.
- [60] LEI P, ZHU J, ZHU Y, et al. Evolution of composition, microstructure and optical properties of yttrium oxide thin films with substrate temperature[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 229: 226-230.
- [61] LEI P, ZHU J, ZHU Y, et al. Yttrium oxide thin films prepared under different oxygen-content atmospheres: Microstructure and optical properties[J]. *Applied physics A*, 2012, 108(3): 621-628.
- [62] CHENG X, QI Z, ZHANG G, et al. Growth and characterization of Y_2O_3 thin films[J]. *Phys B*, 2009, 404: 146-149.
- [63] 张盛, 张圣斌, 刘巍, 等. 金刚石衬底的 V_2O_5 薄膜激光损伤阈值研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(5): 147-152.
- ZHANG Sheng, ZHANG Sheng-bin, LIU Wei, et al. Laser limiting performance of V_2O_5 thin films on diamond substrates[J]. *Surface technology*, 2019, 48(5): 147-152.
- [64] XU S J. Effects of post-deposition annealing on the chemical composition, microstructure, optical and mechanical properties of Y_2O_3 film[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 344: 636-643.
- [65] YU Z, LIANG L Y, LIU Z M, et al. Effects of sputtering pressure and post-metallization annealing on the physical properties of Rf-sputtered Y_2O_3 films[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2011, 509(19): 5810-5815.
- [66] WANG X J, ZHANG L D, HE G, et al. Effects of postdeposition annealing on the structure and optical properties of YO_xN_y films[J]. *Journal of applied physics*, 2008, 103(6): 064101-064101.
- [67] GHOTBI M Y, RAHMATI Z. Nanostructured copper and copper oxide thin films fabricated by hydrothermal treatment of copper hydroxide nitrate[J]. *Materials & design*, 2015, 85: 719-723.
- [68] HUA C, GUO J, LIU J, et al. Influence of diamond surface chemical states on the adhesion strength between Y_2O_3 film and diamond substrate[J]. *Materials & design*, 2016, 105: 81-88.
- [69] SMIMOVA T P. Impact of lanthanum on the modification of HfO_2 films structure[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2015(8): 857-862.
- [70] ZHANG X, FAN G, WANG X, et al. Effects of sintering parameters and Nd doping on the microwave dielectric properties of Y_2O_3 ceramics[J]. *Ceramics international*, 2016, 42(7): 7962-7967.
- [71] XIE N, PEI M T, MING C G. Strong up conversion emissions in Er^{3+} doped Y_2O_3 nanocrystals prepared using a “PMMA-polymerization” route[J]. *Optik*, 2018, 174: 125-128.
- [72] DONG L R, LI J H, WANG J S, et al. Fabrication and reduction process of dispersive Er_2O_3 doped Mo super-fine powders comparing with La_2O_3 doped Mo powders[J]. *Powder technology*, 2019, 346: 78-84.
- [73] YADAV R S, RAI S B. Effect of annealing and excitation wavelength on the down conversion photo luminescence of Sm^{3+} doped Y_2O_3 nano-crystalline phosphor[J]. *Optics & laser technology*, 2019, 111: 169-175.