



## La掺杂对Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Diamond薄膜结构与性能的影响

操淑琴 黄亚博 陈良贤 刘金龙 魏俊俊 廉伟艳 赵志宏 杨振京 陈晓依 彭志勇 邢忠福 李成明

### Effect of La doping on structure and properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Diamond films

Cao Shuqin, Huang Yabo, Chen Liangxian, Liu Jinlong, Wei Junjun, Lian Weiyan, Zhao Zhihong, Yang Zhenjing, Chen Xiaoyi, Peng Zhiyong, Xing Zhongfu, Li Chengming

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/IRLA20230240>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 氧化铝基体3.7 μm与4.8 μm双波段带通滤光膜研制

Research of 3.7 μm and 4.8 μm double band-pass filter on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

红外与激光工程. 2018, 47(6): 621001 <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.0621001>

#### 金刚石膜表面微结构红外增透性能研究

Study on infrared anti-reflection performance of diamond film with surface microstructure

红外与激光工程. 2021, 50(2): 20200199 <https://doi.org/10.3788/IRLA20200199>

#### 正交级联液晶偏振光栅的收发分离结构设计

Design of transceiver separation structure for orthogonal cascaded liquid crystal polarization gratings

红外与激光工程. 2021, 50(11): 20210551 <https://doi.org/10.3788/IRLA20210551>

#### 生物材料紫外红外复合消光性能测试

Measurement of ultraviolet and infrared composite extinction performance of biological materials

红外与激光工程. 2018, 47(3): 321003 <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.0321003>

#### Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>激光陀螺反射镜等离子体环境稳定性研究

Study on stability of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser gyro mirrors exposed in plasma

红外与激光工程. 2020, 49(S1): 20200064 <https://doi.org/10.3788/IRLA20200064>

#### 掺杂低含量SiO<sub>2</sub>对激光熔覆CaP生物陶瓷涂层性能的影响

Effects of doping low-content SiO<sub>2</sub> on properties of laser cladding CaP bioceramic coatings

红外与激光工程. 2019, 48(6): 606007 <https://doi.org/10.3788/IRLA201948.0606007>

## La 掺杂对 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Diamond 薄膜结构与性能的影响

操淑琴<sup>1</sup>, 黄亚博<sup>1,2</sup>, 陈良贤<sup>1\*</sup>, 刘金龙<sup>1</sup>, 魏俊俊<sup>1</sup>, 廉伟艳<sup>3</sup>, 赵志宏<sup>3</sup>, 杨振京<sup>3</sup>,  
陈晓依<sup>3</sup>, 彭志勇<sup>3</sup>, 邢忠福<sup>3</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. 郑州航空工业管理学院 河南省航空材料与应用技术重点实验室, 河南 郑州 450046;
3. 天津津航物理技术研究所, 天津 300308)

**摘要:** 稀土掺杂可以有效地改变基体材料的结构并提高使用性能。利用磁控溅射法在单晶硅和多晶 CVD 金刚石上分别制备了未掺杂及 La 掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 研究了 La 掺杂氧化钇 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 增透薄膜的组成、结构及性能。X 射线光电子能谱 (XPS) 和掠入射 X 射线 (GIXRD) 研究表明, 金属 La 与 O 相互作用, 以 La-O 化合物形式存在于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜中, 未掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜呈现立方 (222) 面柱状晶体取向, 随着 La 掺杂功率的增加, 开始出现新的单斜 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相 (111) 晶面。从扫描电镜 (SEM) 观察到不同 La 掺杂功率下 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜呈现柱状晶结构, 结晶质量较好。由原子力显微镜 (AFM) 证实, 与未掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜相比, La 掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜具有较低的粗糙度 (RMS) 值。在 La 掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜中, 随着 La 浓度的增加, 柱状晶的晶粒尺寸显著减小。在 8~12 μm 的长波红外范围内, La 掺杂后的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/金刚石薄膜最大透过率为 80.3%, 与 CVD 金刚石相比, 透过率提高 19.8%。颗粒细小的 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜具有较高的硬度和弹性模量, 硬度由未掺杂 (12.02±0.37) GPa 增加到 (14.14±0.39) GPa, 弹性模量由 (187±14) GPa 增加到 (198±7.5) GPa。结果表明, 与未掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜相比, La 掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜在保持较高红外透过率条件下, 通过细晶强化获得了更高的硬度, 有利于提升砂蚀、雨蚀等冲刷性能。

**关键词:** CVD 金刚石; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增透膜; La 掺杂; 透过率

**中图分类号:** TB43 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230240

### 0 引言

随着红外探测技术的快速发展, 对红外光学系统的光学性能<sup>[1]</sup>和力学性能<sup>[2]</sup>提出了越来越高的要求。CVD 金刚石在红外波段具有一定的透过性, 理论透过率 71%, 而且金刚石具有较高的抗热冲击性能<sup>[3]</sup>, 能够保证红外探测器在极端工作条件下的光学传输性能。但在实际应用中的金刚石受制备工艺和工作环境的影响, 其透过率往往低于 70%<sup>[4]</sup>。因此, 需要采取一些措施来保证金刚石在严苛环境下的使用性能, 其中最有效的途径就是在 CVD 金刚石表面镀制单层或多层薄膜, 通过合理的膜系设计来提高金刚石的红外透过率, 同时还能起到抗氧化保护的作用。

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为稀土氧化物, 具有不完整的氟石型立方红绿柱石 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构, 在 2200 °C 以下它只有一种稳定的体心立方结构。由于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有较高的熔点、较高的机械强度和硬度、化学稳定性好等优良性能。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜在 10.6 μm 处折射率为 1.68, 与金刚石的折射率有较好的配合, 适合作为金刚石膜的表面增透、抗氧化涂层<sup>[5-7]</sup>。

一般来说, 影响薄膜性能最主要的因素之一就是薄膜的沉积工艺。Yu 等<sup>[8]</sup>研究随着溅射压力的降低, 薄膜结晶度提高, 致密化程度提高, 薄膜的折射率和带隙都增大了, 而漏电流密度减小。通过金属化后退火处理来减少 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的缺陷, 提高薄膜的电学性能。Hua 等<sup>[9]</sup>研究了氧氟比对 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜结构和性

收稿日期: 2023-04-19; 修订日期: 2023-07-17

作者简介: 操淑琴, 女, 硕士生, 主要从事光学增透膜制备方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 李成明, 男, 教授, 博士, 主要从事薄膜科学与技术方面的研究。

通讯作者: 陈良贤, 男, 工程师, 博士, 主要从事薄膜科学与技术方面的研究。

能的影响,结果表明,  $Y_2O_3$  薄膜的反射指数随  $O_2/Ar$  比的增加而降低,立方相的  $Y_2O_3$  薄膜具有较高的耐磨性和塑性变形能力。闫锋等<sup>[10]</sup>报道了磁控溅射制备的  $Y_2O_3$  薄膜,在 800 °C 真空退火后,薄膜由原来的球状颗粒结构转变为柱状多晶结构,红外光学性能明显下降。另一方面,掺杂也可以有效地改变基体材料的结构、力学和光学性能,提高使用性能。稀土元素具有相当特殊的电子结构,这意味着稀土掺杂体系可以用作激光介质、荧光、红外探测的光学窗口材料。例如,掺杂  $Nd^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  的  $Y_2O_3$  分别可以用作激光增益介质材料和荧光屏荧光粉<sup>[11]</sup>。Mathew<sup>[12]</sup>通过电阻耦合烧结法制备了  $La_xY_{2-x}O_3$  的纳米结构材料,研究结果表明  $La^{3+}$  的存在可以大大提高红外透明陶瓷的硬度。Zhang 等<sup>[13]</sup>采用第一性原理计算方法,对  $Y_{2-x}R_xO_3$  ( $R=Sc$  或  $La$ ,  $0 < x < 0.1875$ ) 的力学和光学性能的计算结果表明,  $La$  或  $Sc$  掺杂的  $Y_2O_3$  可以提高强度,从而提高其抗外部冲击的能力,提高硬度和机械韧性。笔者之前的工作证实了在  $La$  掺杂后以氧化物形式存在的  $Er_2O_3$  薄膜晶界,实现了细晶强化,且  $La$  掺杂后的  $Er_2O_3$  增透膜抗砂蚀性能优异<sup>[14]</sup>。

文中采用射频磁控溅射方法在 CVD 金刚石衬底

上镀制未掺杂和不同功率  $La$  掺杂的  $Y_2O_3$  薄膜,研究了  $La$  掺杂前后  $Y_2O_3$  薄膜的表面成分和晶体结构的变化,以及  $La$  掺杂功率对  $Y_2O_3/$ 金刚石薄膜的红外光学性能和力学性能影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

文中采用射频磁控溅射技术,在 (111) 择优取向的多晶 CVD 金刚石衬底和 (100)Si 衬底的单侧沉积了未掺杂  $Y_2O_3$  和  $La$  掺杂的  $Y_2O_3$  薄膜。采用纯度为 99.9% 的  $Y$  和  $La$  金属靶材进行磁控溅射,本底真空为  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,工作气体为  $Ar$  和  $O_2$ ,靶基距为 8 cm。在沉积  $Y_2O_3$  薄膜前,通入  $Ar$  气对衬底进行偏压清洗,衬底偏置电压设置为 800 V,清洗时间 15 min。然后根据设定的参数进行预溅射,时间为 20 min,沉积温度为 400 °C。在沉积过程中,沉积室的腔压为 1.0 Pa,基底偏压设置为 -100 V,氧与氩的比值为 0.6/30。根据实际应用,波长为 10.6  $\mu m$ , 543.5 nm 处折射率为 1.91 进行减反射设计,计算出能够达到增透目的  $Y_2O_3$  薄膜的沉积厚度为 1.38  $\mu m$ 。表 1 为 Si 衬底上未掺杂和  $La$  掺杂  $Y_2O_3$  的薄膜沉积工艺参数。

表 1  $La$  掺杂  $Y_2O_3$  薄膜的沉积工艺参数

Tab.1 The deposition process parameters of the  $La$ -doped  $Y_2O_3$  films

Sample	Sputtering power/W		$O_2/Ar$	Deposition temperature/°C	Substrate bias/V	Deposition rate/nm·min <sup>-1</sup>
	La	Y				
1	0					5.09
2	40					4.61
3	50	180	0.6/30	400	-100	4.65
4	60					4.68
5	80					5.06

### 1.2 样品表征

采用单色  $Al K_{\alpha}$  X 射线源,用 X 射线光电子能谱 (XPS)(PHI Quantera, Ulvac-Phi) 对其表面化学状态进行了研究。为了消除电荷指向不定碳的 C1s 峰的风险,将 C1s 峰设为 284.8 eV。原子力显微镜 (AFM) 图像由扫描探针显微镜 (Cypher VRS) 以 Tapingd 模式记录,扫描面积为  $1.0 \times 1.0 \mu m^2$ 。采用  $Cu K_{\alpha}$  源,入射角为 1.5°,采用掠入射 X 射线衍射 (GI-XRD)(TTRIII, Rigaku) 对样品的晶体结构进行研究,扫描速度为 10 (°)/min,扫描范围为 10°~60°。用扫描电子显微镜 (QUANTA FEG

250) 观察薄膜的形貌。在连续刚度测量模式下,采用 Nano-Indent XP 系统测量试样的硬度和弹性模量。采用椭圆偏光光谱仪 (SE 850 DUV) 对样品在 300~1000 nm 光谱范围内的折射率进行了估算。采用傅里叶变换红外光谱仪 (Excalibur 3100, Varian) 测定了扫描范围为 4000~400  $cm^{-1}$  的红外透过率。

## 2 分析与讨论

### 2.1 $Y_2O_3$ 和 $La$ 掺杂 $Y_2O_3$ 薄膜的化学成分

图 1 是不同功率  $La$  掺杂  $Y_2O_3$  薄膜的 XPS 全谱

图,从图 1(a)中可以清楚地看到薄膜中除 284.8 eV 处标样的 C 峰外,只有 La、O、Y 元素的特征峰,说明薄膜纯度较高,沉积过程中并未引入其他杂质。样品的 Y3d 谱图(图 1(b))中存在 156.8 eV 和 158.6 eV 两个特征峰,分别对应低能态 Y3d5/2 和高能态 Y3d3/2,表明样品中存在 Y-O 键<sup>[15]</sup>,不同样品的高强度峰位置没有明显变化。图 1(c)为 O1s 谱图,在 529.9 eV 结合能处观察到特征峰。但随着 La 掺杂溅射功率的增加,特征峰向结合能较低的 529.4 eV 移动,这是由于 La-O 键<sup>[16]</sup>的结合能较低。图 1(d)显示了样品中的 La 的两个特征峰 La3d3/2 和 La3d5/2,对应的结合能分别为 850.1 eV 和 833.8 eV。 $\Delta(\text{La-O})=\text{BE}(\text{La3dsn})-\text{BE}(\text{O1s})$  为 304 eV,表明金属 La 与 O<sup>[17]</sup>相互作用。

为了确定薄膜中元素的化学计量比,进一步对 La 掺杂功率为 0 W、50 W 和 80 W 样品 Y3d 和 O1s 高分辨窄谱图进行分峰拟合。薄膜 Y3d 谱经分峰拟合后如图 2(a)、(c)、(e)所示,结合能为 156.8 eV 和 158.6 eV 的特征峰分别对应低能态的 Y3d5/2 和高能态的 Y3d3/2,说明制备的薄膜中 Y 原子已被氧化。此外,在结合能为 159.6 eV 处也有特征峰存在,这主要是由于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 暴露在大气环境中与空气中水分结合形成 Y-OH 键<sup>[18-19]</sup>。薄膜 O1s 谱如图 2(b)、(d)、(f)所示,结合能为 529.9 eV、529.5 eV 和 529.4 eV 的特征峰表明 Y-O 键的存在<sup>[20-22]</sup>。532.5、532.1、531.5 eV 处的特征峰与吸附水形成的氢氧根有关<sup>[21,23-24]</sup>,这与 Y3d 窄谱图中相应的 Y-OH 特征峰吻合。

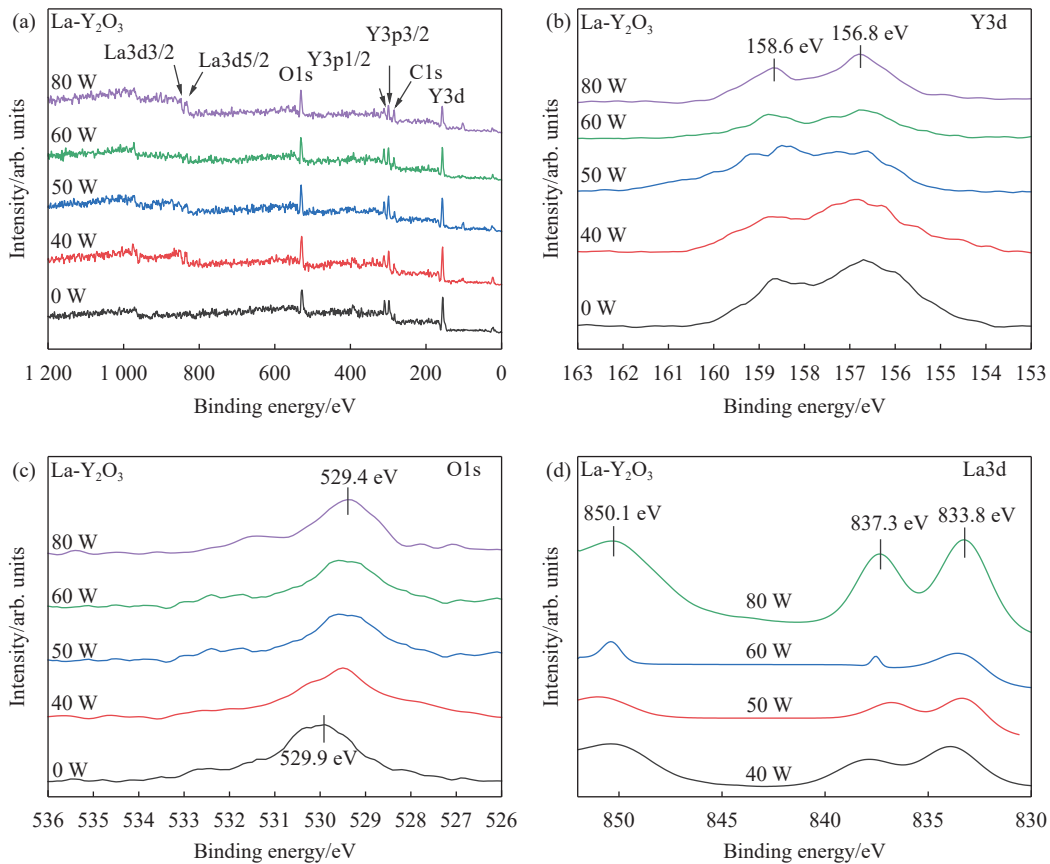


图 1 不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XPS 成分分析。(a) 不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XPS 全谱;(b)~(d) 样品的 O1s、Y3d 和 La 光谱  
Fig.1 XPS compositional analysis of La doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different powers. (a) XPS spectrum of La doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with different powers; (b)~(d) Y3d, O1s, and La spectra of samples, respectively

文中采用灵敏度因子法,计算方法如下式:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum_i \frac{I_i}{S_i} \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

式中:  $C_x$  为待测元素的原子分数;  $I_x$  为样品中待测元素最强峰的强度;  $S_x$  为样品中待测元素的灵敏度因子;  $I$  为样品中第  $i$  元素最强峰的强度;  $S$  为样品中第

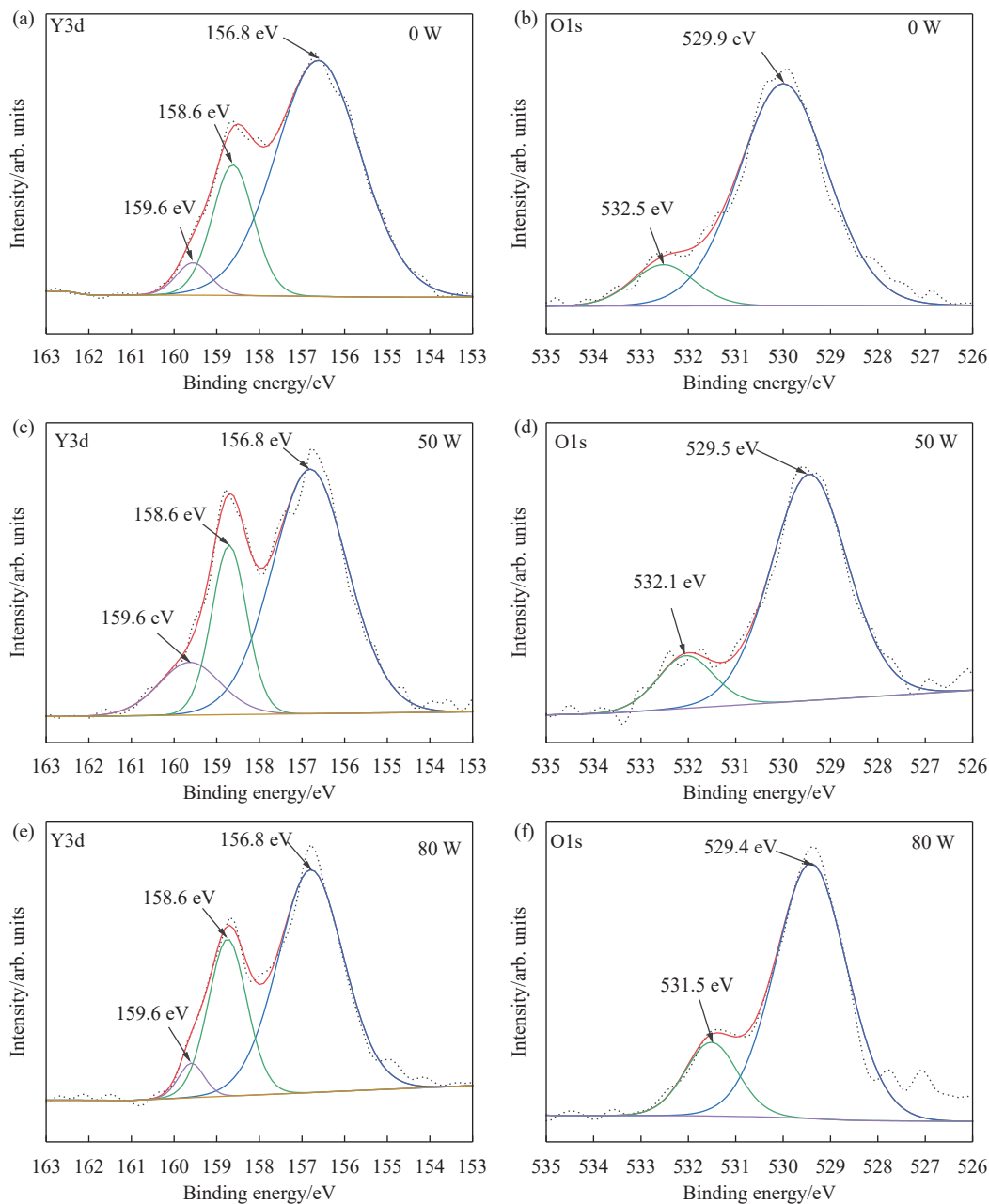


图 2 不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XPS 窄谱图, Y3d: (a) 0 W, (c) 50 W, (e) 80 W 和 O1s: (b) 0 W, (d) 50 W, (f) 80 W

Fig.2 Spectrum of La doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples with different powers, Y3d: (a) 0 W, (c) 50 W, (e) 80 W and O1s: (b) 0 W, (d) 50 W, (f) 80 W

*i* 元素的灵敏度因子。

则 O、Y 原子浓度比  $n_O : n_Y$  为:

$$\frac{n_O}{n_Y} = \frac{I_O/S_O}{I_Y/S_Y} = \frac{I_O}{S_O} \frac{S_Y}{I_Y} \quad (2)$$

不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的计算结果如表 2 所示。

由计算结果可看出掺杂后, O/Y 原子比由 1.5 增加到 1.71, 因为刻蚀过程已经消除表面吸附氧的影响, 所以基本可以判断有部分 O 与 La 结合形成化合物。

表 2 O1s 和 Y3d 元素含量的计算结果

Tab.2 Calculation results of O1s and Y3d elements

content	0 W	50 W	80 W
O1s	60.01%	61.38%	63.06%
Y3d	39.99%	38.62%	36.94%
$n_O : n_Y$	1.50	1.59	1.71



## 2.2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的结构与形貌

图 3 为未掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图, 测试采用掠入射方式对薄膜结构进行表征, 入射角为 1°, 测试范围 10°~60°。参考 PDF 卡片 (PDF 卡片: 44-0399), 2θ=29.2°、32.6°、33.8°、48.6°和 57.7°的峰分别对应标准 C-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222)、(321)、(400)、(440) 和 (622) 强峰的位置和强度分布。B-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) 峰对应 2θ=28.7°的位置。随着 La 掺杂功率的增加, 薄膜晶体物相结构发生转变, La 掺杂后新的单斜 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相晶面 (111) 对应 2θ=28.7°的位置出现, 并且新的立方 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相晶面 (321) 对应 2θ=32.6°的位置出现, 而未掺杂样品图谱中 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 立方 (400) 相逐渐消失。La<sup>3+</sup>离子半径 (0.103 2 nm) 大于 Y<sup>3+</sup>离子半径 (0.090 nm), 随着 La 浓度的增加, 衍射峰向较低衍射角移动, 这是由于较大的 La 离子占据间隙位置导致 *d*-间距的增加, 随着 La<sub>x</sub>Y<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> 的生长受到 La<sup>3+</sup>离子取代的限制, 晶粒尺寸减小。此外, 在 XRD 测试结果中并没有发现

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物相结构, 这表明 La<sup>3+</sup>掺入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜后并没有替换晶格中 Y<sup>3+</sup>位置, 只少量是固溶在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体晶界位置, 这与 XPS 的分析结果一致。图 4 为 La 掺杂功率为 40 W、50 W、60 W 和 80 W 的样品截面 SEM 图像, 图中均可以观察到柱状晶结构。

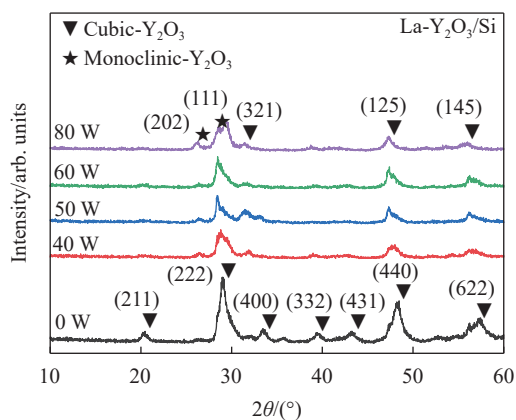


图 3 不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜 GIXRD 图谱

Fig.3 GIXRD spectra of La doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different powers

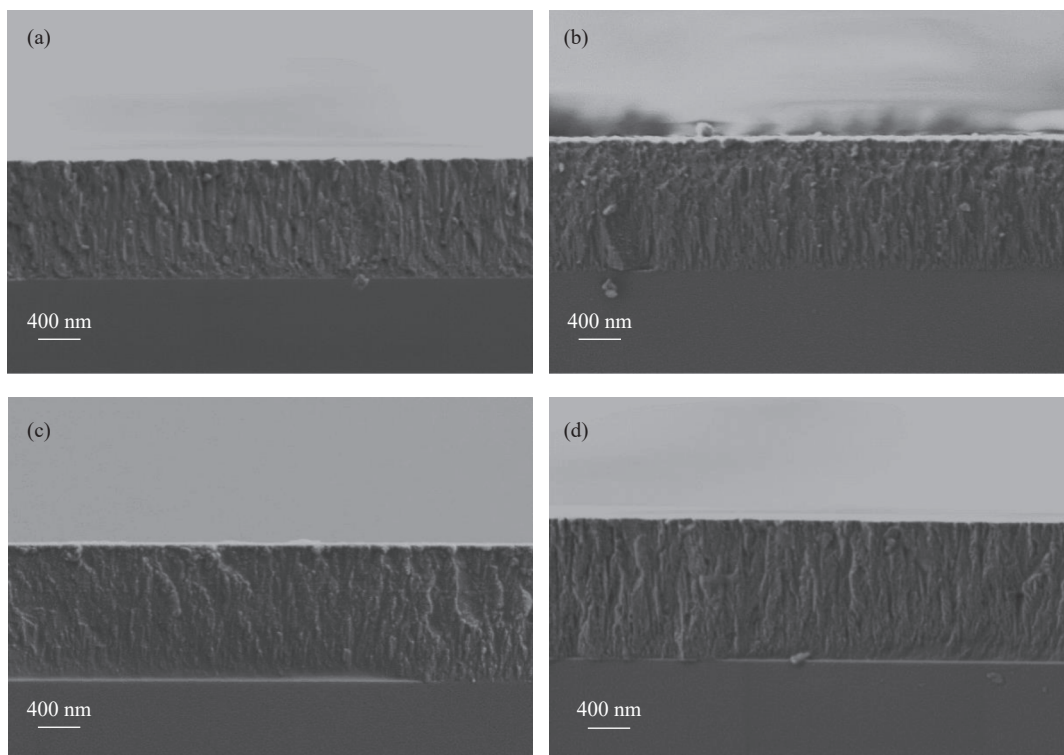


图 4 不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜截面的 SEM 图像。(a) 40 W; (b) 50 W; (c) 60 W; (d) 80 W

Fig.4 SEM images of La doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with different powers. (a) 40 W; (b) 50 W; (c) 60 W; (d) 80 W

随着 La 功率的增加, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜表面越光滑, 晶粒越细, 如图 5 所示。样品 (a)~(d) 的粗糙度 (RMS)

分别为 5.840 nm、5.073 nm、5.183 nm 和 3.532 nm。La 掺杂功率为 80 W 的粗糙度最低。图 6 为不同功率

La 掺杂  $Y_2O_3$  薄膜的表面形貌图。从图中可以看出, La 掺杂  $Y_2O_3$  薄膜晶粒大小均匀, 生长完整, 同时晶粒紧密连接在一起, 表面起伏较小。这主要是由于 La 和 Er 元素的原子半径相差较大, 阻碍了 La 原子进

入  $Y_2O_3$  晶格, 因此, 掺杂 La 会阻碍  $Y_2O_3$  薄膜的生长, 掺杂的 La 可能以金属氧化物的形式分散在  $Y_2O_3$  膜中。

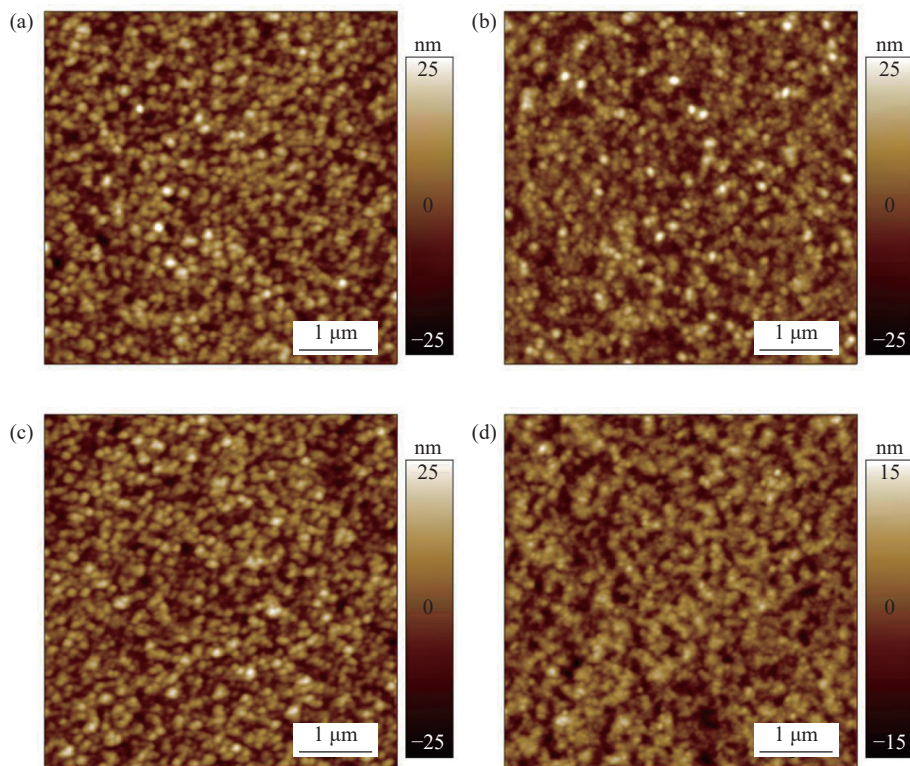


图 5 不同功率 La 掺杂  $Y_2O_3$  薄膜表面的 AFM 图像。(a) 40 W; (b) 50 W; (c) 60 W; (d) 80 W

Fig.5 AFM images of La doped  $Y_2O_3$  films with different powers. (a) 40 W; (b) 50 W; (c) 60 W; (d) 80 W

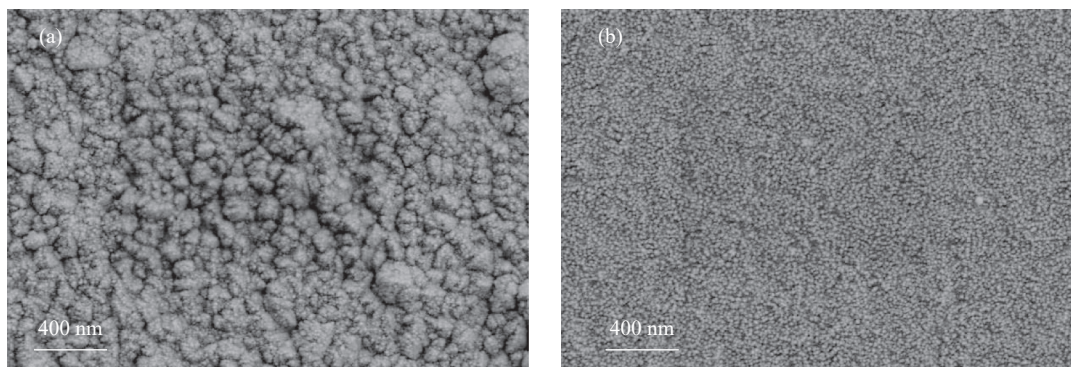


图 6 不同功率 La 掺杂  $Y_2O_3$  薄膜表面的 SEM 图像。(a) 50 W; (b) 80 W

Fig.6 SEM images of La doped  $Y_2O_3$  films with different powers. (a) 50 W; (b) 80 W

### 2.3 $Y_2O_3$ 和 La 掺杂 $Y_2O_3$ 薄膜的光学、机械性能

在金刚石衬底的单面上沉积增透膜, 利用增透理论计算出增透膜所需厚度。图 7(a) 为不同功率 La 掺杂  $Y_2O_3$  薄膜的折射率随波长的变化曲线图。随着

La 掺杂功率的增加, 制备的  $Y_2O_3$  薄膜在 543.5 nm 处折射率分别为 1.91、1.96、1.93、1.97 和 1.97。随着 La 掺杂功率增加, La- $Y_2O_3$  薄膜折射率高于未掺杂  $Y_2O_3$  薄膜, 这是由于  $La^{3+}$  占据  $Y_2O_3$  晶格的间隙位置, 晶格

参数略有增加,薄膜的密度随 La 掺杂功率的增加而增大。因此随着 La 掺杂功率的增加,折射率增大。La 掺杂功率为 50 W 时折射率降低是由于 La<sup>3+</sup> 占据晶格的间隙位置,使得晶格间距  $d$  增大,薄膜密度降低,折射率随之下降。图 7(b) 为 8~12  $\mu\text{m}$  长波红外范围内 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的透过率。在 8~12  $\mu\text{m}$  的长波红外范围

内,未掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的最大透过率由金刚石的 67% 提高到 81%。La 掺杂后的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜透过率变化规律与折射率一致,这主要是由于 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后薄膜晶粒得到细化,晶界数量随薄膜致密度增大而增加,折射率也随之增大。La 掺杂功率为 50 W 时在长波红外范围内 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜最大透过率为 80.3%。

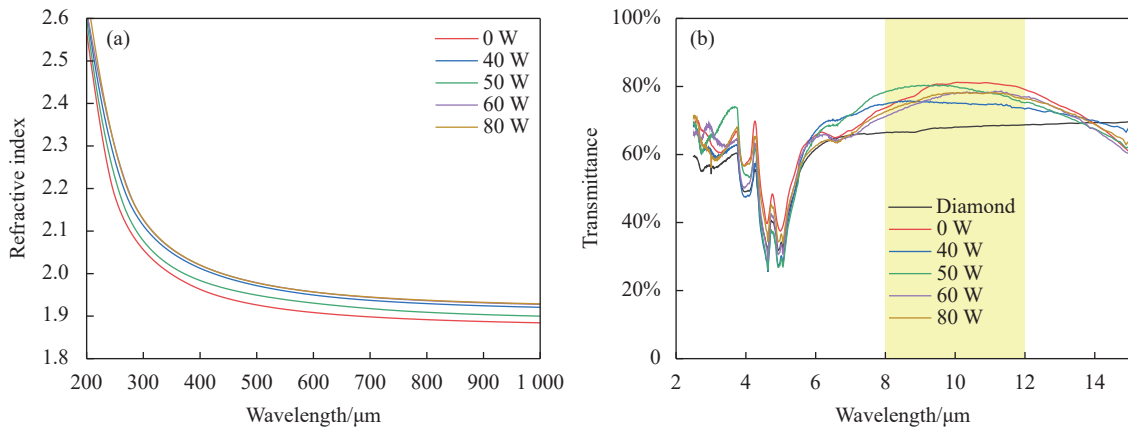


图 7 (a) 不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的折射率; (b) 不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的红外透过光谱

Fig.7 The refractive index of La doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with different powers; (b) The infrared transmission spectra of La doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with different powers

图 8 为 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和未掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的力学性能。图 8(a) 显示样品硬度随 La 掺杂量变化的柱状图,随着 La 掺杂量的增加,薄膜硬度由未掺杂 (12.02±0.37) GPa 增加到最大为 (14.14±0.39) GPa,与未掺杂

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜试样相比硬度增加了 (2.37±0.02) GPa。La 掺杂功率为 80 W 的样品弹性模量为 (198±7.5) GPa,相比未掺杂试样增加了 11 GPa,如图 8(b) 所示。

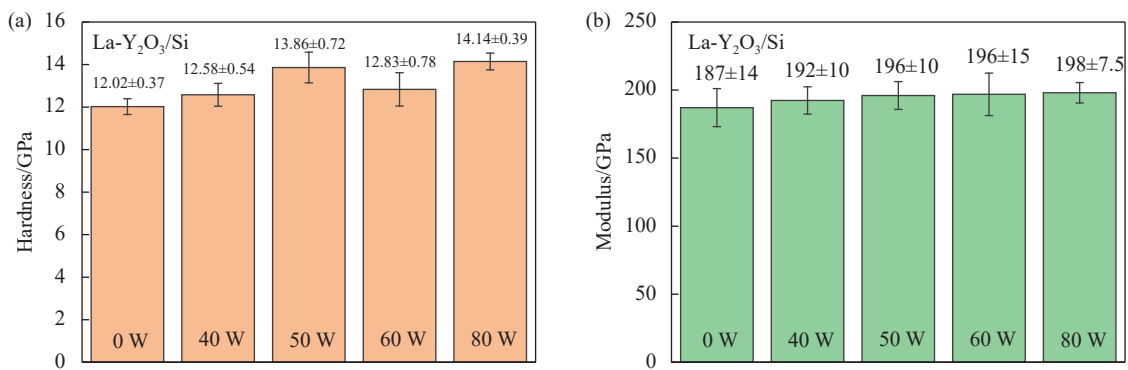


图 8 不同功率 La 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的机械性能。(a) 硬度; (b) 弹性模量

Fig.8 Mechanical properties of La doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with different powers. (a) Hardness; (b) Elastic modulus

### 3 结论

随着 La 掺杂含量的增加,La-O 键的结合能降低。以金属化合物的形式存在于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱状结构中,

阻碍了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜晶粒的生长。因此,与未掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜相比,La 掺杂的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜具有更低的粗糙度 (RMS) 值和更细的晶粒尺寸。随着 La 溅射功率的增加,C-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222) 的衍射峰增强,出现新的立方相 C-



$Y_2O_3(321)$  和新的单斜相  $B-Y_2O_3(111)$ 。La 掺杂对  $Y_2O_3$  薄膜中晶粒的生长起到抑制作用,使得  $Y_2O_3$  薄膜的晶粒细化,从而提高了  $Y_2O_3$  薄膜的力学性能。La 掺杂功率为 80 W 的  $Y_2O_3$  薄膜的硬度和弹性模量最高,分别为  $(14.14 \pm 0.39)$  GPa 和  $(198 \pm 7.5)$  GPa。掺 La 的  $Y_2O_3$ /金刚石薄膜在 8~12  $\mu\text{m}$  的长波红外范围内的最大透过率均保持在 75% 以上,与未镀膜金刚石相比,透过率提高 11.9%。

#### 参考文献:

- [1] Hei Lifu, Yan Xiongbo, Zhu Ruihua, et al. High-temperature infrared transmission of free-standing diamond films [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(2): 1-6. (in Chinese)
- [2] Liu Jinlong, An Kang, Chen Liangxian, et al. Research progress of freestanding CVD diamond films [J]. *Surface Technology*, 2018, 47(4): 1-10. (in Chinese)
- [3] Jia Xin, Yan Xiongbo, 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. (in Chinese)
- [4] Huang Yabo, Chen Liangxian, Jia Xin, et al. Research progress of anti-reflection films on CVD diamond surface [J]. *Surface Technology*, 2020, 49(10): 106-117. (in Chinese)
- [5] Kakuno K, Ito D, Fujimura N, et al. Growth process and interfacial structure of epitaxial  $Y_2O_3/Si$  thin films deposited by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237: 481-497.
- [6] Li Chengming, Ren Feitong, Shao Siwu, et al. Progress of chemical vapor deposition (CVD) diamond [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2022, 51(5): 759-780. (in Chinese)
- [7] Feng Yinnan, Huang Yabo, Liu Jinlong, et al. Research progress of rare earth infrared anti-reflection films [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2019, 43(12): 1346-1356. (in Chinese)
- [8] 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 and Compounds*, 2011, 509(19): 5810-5815.
- [9] Hua C Y, Chen L X, Li C M, 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(5): 468-473.
- [10] Yan Feng, Liu Zhengtang, Liu Wenting, et al. Effect of anneal treatment on structure and optical properties of yttrium trioxide thin films [J]. *Materials Reports*, 2010, 24(16): 12-14, 28. (in Chinese)
- [11] Hirata G A, Mckittrick J, Avalos-borja M, et al. Physical properties of  $Y_2O_3:Eu$  luminescent films grown by MOCVD and laser ablation [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 113(C): 509-514.
- [12] Mathew C T. Tuning the optical and mechanical properties of  $Y_2O_3$  ceramics by the inclusion of  $La^{3+}$  ion in the matrix for infrared transparent window applications [J]. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)*, 2019, 10(2): 1-13.
- [13] Zhang X, Gao S, Gui W H, et al. First-principles study of structure, mechanical and optical properties of La- and Sc-doped  $Y_2O_3$  [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(8): 879-885.
- [14] Huang Y B, Zhu X H, Cao S Q, et al. Microstructure and properties of La-doped  $Er_2O_3$  anti-reflection films on CVD diamond [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 602: 145-229.
- [15] Chopade S S, Barve S A, Raman K H T, et al. RF plasma MOCVD of  $Y_2O_3$  thin films: Effect of RF self-bias on the substrates during deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 285: 524-531.
- [16] Lu F X, He Q, Guo S B, et al. Sand erosion of freestanding diamond films prepared by DC arcjet [J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(7): 936-941.
- [17] Yang C, Fan H Q, Qiu S J, et al. Microstructure and dielectric properties of  $La_2O_3$  films prepared by ion beam assistant electron-beam evaporation [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 355(1): 33-37.
- [18] Miller A J, Hudson M D, Dennis P V, et al. Metal oxynitride and diamond hard coatings for infrared windows [C]//Proceedings of SPIE, Window and Dome Technologies and Materials VI, 1999, 3705: 142-151.
- [19] Gaboriaud R J, Pailloux F, Paumier F. Characterisation of  $Y_2O_3$  thin films deposited by laser ablation on MgO: why a biaxial epitaxy [J]. *Applied Surface Science*, 2002, 188(1-2): 29-35.
- [20] Lei P, Zhu J, Zhu Y K, et al. Evolution of composition, microstructure and optical properties of yttrium oxide thin films with substrate temperature [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 229: 226-230.
- [21] Tao J G, Batzill M. Ultrathin  $Y_2O_3$  (111) films on Pt (111) substrates [J]. *Surface Science*, 2011, 605(19-20): 1826-1833.
- [22] Krawczyk M, Lisowski W, Pisarek M, et al. Surface

- characterization of low-temperature grown yttrium oxide [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 437: 347-356.
- [23] Gougousi T, Chen Z. Deposition of yttrium oxide thin films in supercritical carbon dioxide [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 516(18): 6197-6204.
- [24] Yu P, Zhang K, Huang H, et al. Oxygen vacancies dependent phase transition of  $Y_2O_3$  films [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 410: 470-478.

## Effect of La doping on structure and properties of $Y_2O_3$ /Diamond films

Cao Shuqin<sup>1</sup>, Huang Yabo<sup>1,2</sup>, Chen Liangxian<sup>1\*</sup>, Liu Jinlong<sup>1</sup>, Wei Junjun<sup>1</sup>, Lian Weiyan<sup>3</sup>, Zhao Zhihong<sup>3</sup>, Yang Zhenjing<sup>3</sup>, Chen Xiaoyi<sup>3</sup>, Peng Zhiyong<sup>3</sup>, Xing Zhongfu<sup>3</sup>, Li Chengming<sup>1\*</sup>

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

2. Henan Key Laboratory of Aeronautical Material and Applied Technology, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China;

3. Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300308, China)

### Abstract:

**Objective** With its extremely high thermal conductivity, hardness and excellent infrared transmission properties, diamond is the most ideal material for infrared windows under extreme conditions. However, since the theoretical infrared transmittance of diamond is only 71%, further development of diamond surface anti-reflection coating has become a key step in the improvement of diamond infrared window. Compared with the traditional infrared anti-reflection coating,  $Y_2O_3$  has lower refractive index, wider anti-reflection band and stable optical properties, which is an ideal diamond infrared anti-reflection coating, but poor mechanical properties make it difficult to prevent external damage in extreme environments. In the current study, the mechanical properties can be changed by changing the phase structure of the anti-reflection membrane itself, but it is difficult to improve the mechanical properties by changing the growth parameters for phase regulation. Rare-earth doping can effectively change the structure of the matrix material and improve its performance.

**Methods** The  $Y_2O_3$  film deposited by the magnetron sputtering method has strong adhesion and high purity of the membrane layer. Moreover, the oxygen-argon ratio can be controlled in the process of preparing the oxide film, which is more conducive to obtaining the oxide film close to the stoichiometric ratio. Therefore, undoped and La-doped  $Y_2O_3$  films were prepared on mono-crystalline silicon and poly-crystalline CVD diamond by magnetron sputtering method. During the RF reaction sputtering, the target atoms of Ar plasma react with the reaction gas  $O_2$ , and the  $Y_2O_3$  film is deposited on the substrate surface. By adjusting the RF sputtering power of the doped element La target, the doping content of La element is adjusted.

**Results and Discussions** The composition, structure and properties of La-doped  $Y_2O_3$  anti-reflection films were studied. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and graze-incidence X-ray (GIXRD) studies show that metal La interacts with O and exists in  $Y_2O_3$  films in the form of La-O compound. The undoped  $Y_2O_3$  films show cubic (222) columnar crystal orientation, and with the increase of La doping power, the films show monoclinic  $Y_2O_3$  crystal orientation (111). It can be observed by scanning electron microscopy (SEM) that  $Y_2O_3$  films with different La doping power show columnar crystal structure and good crystal quality. Atomic force microscopy (AFM) confirms that La-doped  $Y_2O_3$  films have lower roughness (RMS) values than undoped  $Y_2O_3$  films. In the La-doped  $Y_2O_3$  films, the grain size of the columnar crystals decreases significantly with the increase of La concentration. In the long-wave infrared range of 8-12  $\mu m$ , the maximum transmittance of La-doped

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Diamond film is 80.3%, which is 19.8% higher than that of CVD diamond film. La-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with fine particles have higher hardness and elastic modulus. The hardness increases from undoped (12.02±0.37) GPa to (14.14±0.39) GPa, and the elastic modulus increases from (187±14) GPa to (198±7.5) GPa.

**Conclusions** After La-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, the grain was refined and the roughness decreased. La-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film was subjected to the maximum transmittance increasing from 67% to 80.3% (LWIR), and the optical performance was significantly improved. In addition, the mechanical properties of the La-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were improved. The main reason for this phenomenon is mainly attributed to the presence at the grain boundary of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film after La doping, which hinders the growth of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains to play the strengthening of fine crystals and improves the mechanical properties of the film. The results show that compared with the undoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, the La-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films obtain higher hardness through fine crystal strengthening under the condition of keeping higher infrared transmittance, which is conducive to improving the erosion properties of sand and rain erosion.

**Key words:** CVD diamond; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anti-reflection film; La doping; transmittance