

# 退火对 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 薄膜结构和光学性能的影响

Effect of Annealing on Structure and Optical Properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Thin Films

王耀华<sup>1,2</sup>, 陈广超<sup>2</sup>, 贺琦<sup>2</sup>, 李成明<sup>2</sup>, 吕反修<sup>2</sup>

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095;

2 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

WANG Yao-hua<sup>1,2</sup>, CHEN Guang-chao<sup>2</sup>, HE Qi<sup>2</sup>, LI Cheng-ming<sup>2</sup>, LU Fan-xiu<sup>2</sup>

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**摘要:** 采用脉冲式静电辅助的气溶胶化学气相沉积方法成功的在 Si(100) 衬底上制备了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 研究了退火对  $\text{Y}_2\text{O}_3$  沉积薄膜的形貌、结构和光学性质的影响。X 射线衍射分析结果表明沉积得到的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜在退火前为非晶态结构, 退火之后薄膜具有立方结构, 并且具有(111) 择优取向。SEM 分析显示薄膜在退火后更加平滑、致密。椭偏仪的测试结果表明薄膜退火后的折射系数提高, 消光系数减少。

**关键词:** ESAVD; 氧化钇薄膜; 折射系数

中图分类号: TB43 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)02-0047-05

**Abstract:** Thin films of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  were successfully deposited onto Si (100) substrate by pulse electrostatic spray assisted vapor deposition method. The morphology, structure and optical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films were studied. The results of XRD analysis indicated that  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films were cubic with (111) oriented growth after annealing, whilst the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films were amorphous before annealing. The results of FE-SEM analysis showed that  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films after annealing were dense and smooth. The refractive index of thin films was raised and extinction coefficient of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films was decreased after annealing.

**Key words:** ESAVD; yttrium oxide thin film; refractive index

综合考虑红外透过性能和力学性能, ZnS 是目前作为高速飞行器长波红外窗口和头罩的最佳材料之一<sup>[1]</sup>, 但随着飞行器(如飞机、导弹)飞行速度的提高和服役条件越来越恶劣, ZnS 已不能满足使用要求, 窗口或头罩会受到风沙雨蚀的作用而损伤。在 ZnS 表面制备红外增透保护膜是提高其耐久性和透过性能的有效方法<sup>[2]</sup>。

$\text{Y}_2\text{O}_3$  是宽波段红外透过材料, 在 0.25~9  $\mu\text{m}$  有较高的红外透过率, 并且它具有相对较高的折射系数、宽的能带隙、高的热稳定性和高的硬度, 是作为 ZnS 的红外增透保护材料的理想选择<sup>[3]</sup>。目前制备  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的方法有很多, 包括金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[4]</sup>、溶胶-凝胶(Sol-gel)法<sup>[5]</sup>、磁控溅射法(r.f.-magnetron sputtering)<sup>[6]</sup>和喷雾热解法<sup>[7]</sup>等。

本工作采用静电辅助的气溶胶化学气相沉积(ESAVD)方法<sup>[8]</sup>, 在 Si 衬底上制备了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜, 研

究了不同的沉积工艺及退火对薄膜的形貌和光学性质的影响, 该工作为下一步在 ZnS 上制备  $\text{Y}_2\text{O}_3$  红外增透保护膜提供了可靠的参考数据。

## 1 实验方法

本实验采用的设备为自主研发的 ESAVD 设备, 沉积设备的示意图如图 1 所示。制备  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的前驱物为乙酰丙酮钇( $\text{Y}(\text{acac})_3$ ), 溶剂使用二甲基甲酰胺。衬底为 Si(100), 沉积前用去离子水、丙酮和酒精依次超声清洗 15min 并吹干备用。源溶液浓度为 0.01M, 电场电压 20kV, 溶液的雾化速度 25mL/h, 沉积的有效时间为 60min。选用两种沉积工艺: 衬底的温度为 250℃, 沉积 60s 间歇 180s(简称为 60s: 180s); 衬底温度为 300℃, 沉积 120s 间歇 180s(120s: 180s)。沉积得到的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜进行退火处理, 退火温度为 700℃, 保温 1h, 然后随炉冷却。

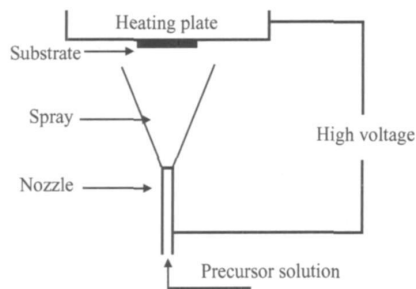


图 1 ESAVD 沉积设备的示意图

Fig. 1 A schematic diagram of ESAVD apparatus

用场发射扫描电子显微镜(Zeiss, SUPRA 55, 加速电压 10kV)观察了沉积的  $Y_2O_3$  薄膜的表面形貌和截面形貌;采用 X 射线衍射方法(Rigaku D/max-2500,  $Cu K = 0.1542nm$ ,  $2\theta = 10 \sim 100$ , 掠入射角度 =  $1^\circ$ )研究了  $Y_2O_3$  薄膜的晶体结构;采用椭偏仪(Sopra, GES-5, 波长范围 200~900nm)测试薄膜的光学常数折射率( $n$ )和色散系数( $k$ )。

## 2 结果与讨论

图 2 是两种不同的沉积工艺条件下制备的  $Y_2O_3$  薄膜在退火前后的 XRD 谱图。从图中可以看出,两种工艺制备的薄膜在退火前衍射峰较弱,说明薄膜在退火前具有非晶态组织特征,但是由于衍射峰仍有一定的强度,也说明薄膜中有少量的晶体存在,只不过此

时晶粒较细小。在经过 700 退火 1h 后,谱线的衍射峰锐化,强度增加,表明薄膜发生了晶体化转变,但衍射峰仍具有较宽的半高峰宽,说明薄膜结晶并不完全。经过退火处理后得到的  $Y_2O_3$  薄膜具有立方晶体结构,  $2\theta$  角分别为 29.150, 33.783, 48.256 和 57.612 的衍射峰对应于立方结构的  $Y_2O_3$  晶面指数 (222), (400), (440) 和 (622), 退火处理没有形成  $Y_2O_3$  的其它同素异构体—单斜、菱形六面体和六方结构<sup>[7,9]</sup>。具有立方结构的  $Y_2O_3$  薄膜,在 (111) 面具有最低的表面自由能,所以薄膜沿 (111) 面择优生长<sup>[7]</sup>。XRD 谱线没有检测到未分解的钇的金属有机物或者其他的分解副产物。

Yoshio M 等<sup>[10]</sup>采用超声喷雾热解法制备的  $Y_2O_3$  薄膜也具有立方结构。但 Wang S Y 等<sup>[11]</sup>采用超声喷雾热解法制备的  $Y_2O_3$  薄膜具有六方晶体结构,与本研究得到的立方结构不同,这可能是由于本研究采用的沉积温度、沉积时间以及间隔时间等工艺条件与文献[11]有所不同造成的。Cho M H 等<sup>[12]</sup>采用电子束法制备的  $Y_2O_3$  薄膜具有单斜结构,他们认为单斜相的出现主要是由于氧的缺失造成的。

比较图 2(a) 和图 2(b) 可知,在 250 (60s: 180s) 条件下和在 300 (120s: 180s) 条件下制备的薄膜经过 700 退火后,后者衍射峰有较明显的锐化,强度也较高,说明在 300 (120s: 180s) 工艺条件下制备的薄膜退火后结晶程度比 250 (60s: 180s) 沉积的薄膜要高。

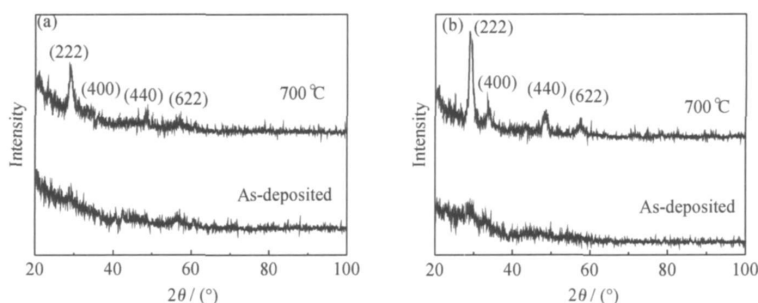


图 2  $Y_2O_3$  薄膜在退火前后的 GIXRD 谱线图

(a) 250 , 60s: 180s; (b) 300 , 120s: 180s

Fig. 2 GIXRD patterns of  $Y_2O_3$  thin films before and after annealing

(a) 250 , 60s: 180s; (b) 300 , 120s: 180s

图 3 是两种工艺条件下制备的  $Y_2O_3$  薄膜的表面和截面的场发射扫描电镜形貌图。从图 3(a) 和图 3(b) 中可以看出,两种工艺条件下制备的薄膜表面都没有出现裂纹,是连续完整的非晶态薄膜。在 250 (60s: 180s) 沉积时,  $Y_2O_3$  薄膜的表面平整、光滑,几乎

看不到颗粒状的堆积。在 300 (120s: 180s) 沉积时,  $Y_2O_3$  薄膜主要由细小的球状颗粒组成,表面也比较平整,部分区域内存在少量小棒状的颗粒。

从图 3(c) 可以看出 250 (60s: 180s) 条件下沉积薄膜的厚度约为 200nm,薄膜的形态呈现玻璃态,这

可能是由于沉积温度过低,被雾化的源溶液以液滴状平铺在衬底上,形成比较平整的、致密的薄膜,并且采用脉冲式沉积,相对有较长的时间挥发分解的副产物,但也不排除薄膜内有极少量的前驱物残留。在 300 (120s: 180s) 沉积的薄膜的截面照片如图 3( d) 所示,

可以看出,薄膜厚度约为 400nm,薄膜呈细小颗粒状堆积。薄膜致密,平整,与基体的结合面清晰连续,显示了较好的附着效果。由于沉积的有效时间都是 1h,所以 300 (120s: 180s) 沉积方式下的沉积速率要明显高于 250 (60s: 180s) 的沉积速率。

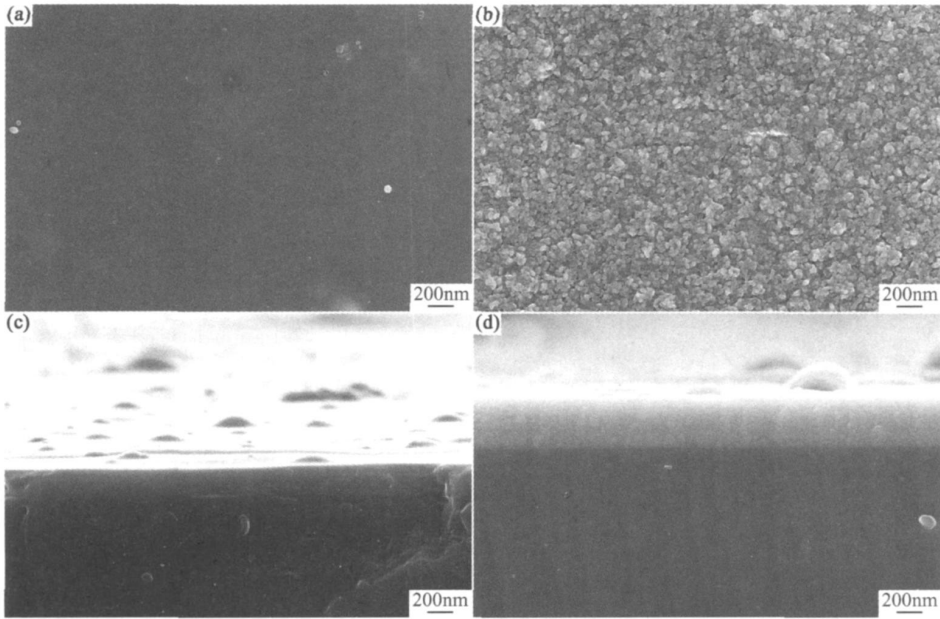


图 3 两种工艺条件制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜退火前的场发射扫描电镜照片

(a) 250 °C, 60s: 180s 表面形貌; (b) 300 °C, 120s: 180s 表面形貌;  
(c) 250 °C, 60s: 180s 截面形貌; (d) 300 °C, 120s: 180s 截面形貌

Fig. 3 FE-SEM morphology of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film on Si(100) before annealing

(a) 250 °C, 60s: 180s surface morphology; (b) 300 °C, 120s: 180s surface morphology;  
(c) 250 °C, 60s: 180s cross-section morphology; (d) 300 °C, 120s: 180s cross-section morphology

两种工艺条件下制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜,表面都存在较少的大的颗粒团,它们的形成可能是由于沉积过程中某些颗粒发生了异常长大,也可能是由于尺寸较大的反应前驱物的气溶胶基团直接沉积在基片表面形成的,这种颗粒团的尺寸不能反映整体组织的平均颗粒尺寸。

值得指出的是,采用连续沉积工艺制备得到的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜通常具有明显的裂纹,但是通过采用脉冲方式沉积工艺可以得到连续致密的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜。分析认为,这可能是因为脉冲沉积过程中,反应前驱物在停止供给的时间内,沉积在基片表面的前驱物在反应生成  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的过程中有足够的时间进行表面扩散,保证了制备的薄膜具有连续、致密性。此外,间断性的沉积过程,也可能有利于生成薄膜的应力释放,减小了生成薄膜的内应力,降低了其形成裂纹的趋势。

图 4 是经过 700 °C 退火后  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的场发射扫

描电镜照片。从图 4(a) 中可以看出,250 (60s: 180s) 制备的薄膜在经过退火后,表面仍然光滑、平整。截面照片(图 4(c)) 表明薄膜在经过退火后,薄膜发生了晶化,晶粒呈球状堆积,但厚度基本没有变化。300 (120s: 180s) 制备的薄膜经过退火处理后,再结晶过程使原来的球状颗粒的边界变得模糊,沉积态颗粒表面的凹凸消失,薄膜变的更加平整、致密,从截面照片也可以看出薄膜经过退火后仍为致密平整的薄膜,没有出现颗粒的异常长大。

图 5 是两种工艺制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜在退火前后折射率的变化曲线图。可以看出,两种工艺制备的薄膜退火后折射率都高于沉积态,这与文献[13]的结果吻合。这是由于薄膜经过退火后,薄膜变的更加致密,所以折射率要高一些。在 250 (60s: 180s) 制备的薄膜比在 300 (120s: 180s) 制备的薄膜更致密,所以折射率更高。

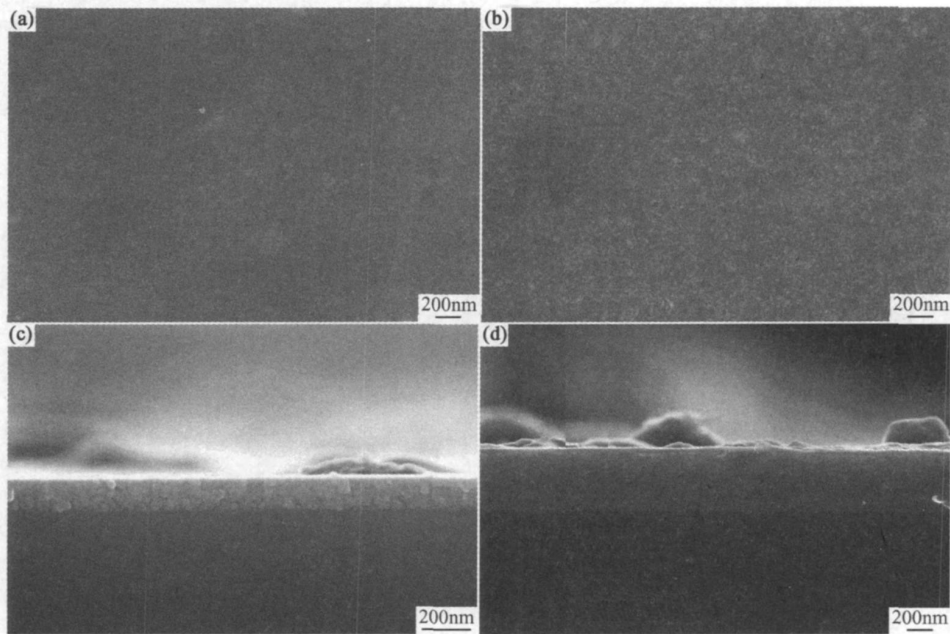


图 4 700℃退火后  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的场发射扫描电镜照片  
(a) 250℃, 60s;180s 表面形貌;(b) 300℃, 120s;180s 表面形貌;  
(c) 250℃, 60s;180s 截面形貌;(d) 300℃, 120s;180s 截面形貌

Fig. 4 FE-SEM morphology of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film on Si(100) after annealing at 700℃

(a) 250℃, 60s;180s surface morphology; (b) 300℃, 120s;180s surface morphology;  
(c) 250℃, 60s;180s cross-section morphology; (d) 300℃, 120s;180s cross-section morphology

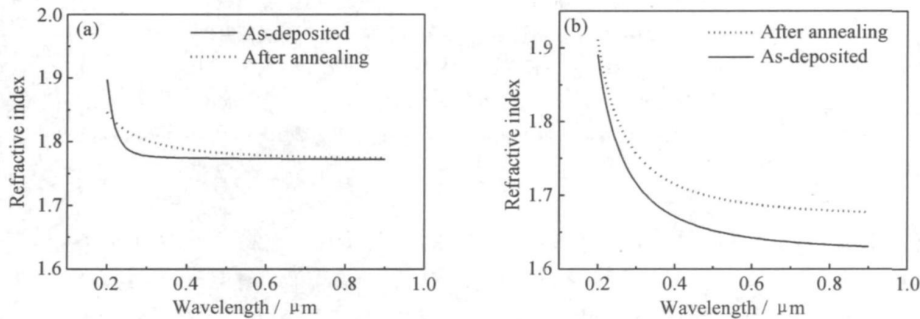


图 5  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜在退火前后折射率的变化曲线图  
(a) 250℃, 60s;180s; (b) 300℃, 120s;180s

Fig. 5 Refractive index of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film before and after annealing  
(a) 250℃, 60s;180s; (b) 300℃, 120s;180s

图 6 是两种工艺制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜在退火前后色散系数的变化曲线图。可以看出, 两种工艺制备的薄膜退火后的色散系数都低于沉积态。这是由于薄膜经过退火后, 薄膜发生了再结晶, 薄膜表面的粗糙度降低, 减少吸收所致。

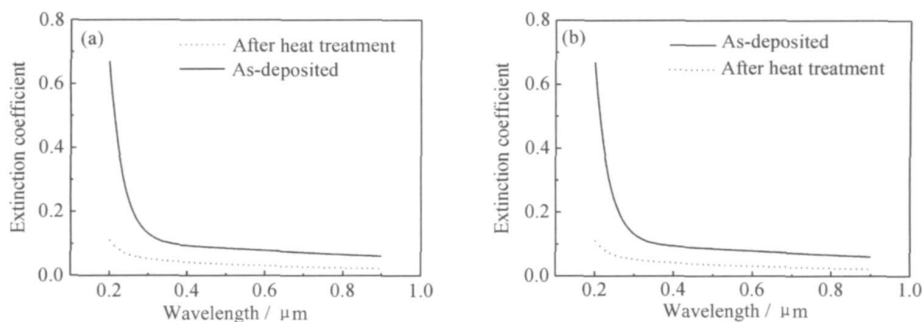
3 结论

(1) 采用脉冲式静电辅助的气溶胶化学气相沉积

方法, 在脉冲沉积工艺条件下, 在 Si(100) 衬底上可以制备致密、平整的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜。

(2) 沉积得到的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜在退火前为非晶结构, 退火处理后薄膜具有立方结构, 并且具有(111)择优取向。

(3) 退火处理造成  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的组织结构及表面粗糙度的变化, 使得其光学性能发生改变, 退火后  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜的折射率有所提高, 消光系数减小。

图6  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜在退火前后色散系数的变化曲线图

(a) 250 °C, 60s; 180s; (b) 300 °C, 120s; 180s

Fig. 6 Extinction coefficient of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film before and after annealing

(a) 250 °C, 60s; 180s; (b) 300 °C, 120s; 180s

## 参考文献

- [1] HE Q, GUO H B, WEI J J, et al. Deposition of  $\text{HfO}_2$  thin films on ZnS substrates[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 4695– 4699.
- [2] CLARK C C, LETTINGTON A H, WAKEHAM S J, et al. A new protective antireflecting coating for multispectral ZnS[A]. Proc SPIE[C]. Orlando: SPIE, 2001, 4375: 266– 274.
- [3] MOLLART T P, WORT C J H, PICKLES C S. CVD diamond optical components, multi-spectral properties and performance at elevated temperatures[A]. Proc SPIE[C]. Orlando: SPIE, 2001, 4375: 180– 198.
- [4] HIRATA G A, MCKITTRICK J, AVALOS-BORJA M, et al. Physical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Eu luminescent films grown by MOCVD and laser ablation[J]. Applied Surface Science, 1997, 113– 114: 509– 514.
- [5] MITU B, VIZIREANU S, BIRJEGA R, et al. Comparative properties of ternary oxides of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtained by laser ablation, magnetron sputtering and sol-gel techniques[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 6484– 6488.
- [6] HORNG R H, WUU D S, YU J W, et al. Effects of rapid thermal process on structural and electrical characteristics of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films by r.f.-magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1996, 289: 234– 237.
- [7] HAO J H, STUDENIKIN S A, COCIVERA M. Blue, green and red cathodoluminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phosphor films prepared by spray py-

rolysis[J]. Journal of Luminescence, 2001, 93: 313– 319.

- [8] CHOY K L, BAI W. Film or coating deposition on a substrate[P]. US Patent: US 6296910 B1, 2001– 07– 25.
- [9] HUSSON E, PROUST C, GILLET P, et al. Phase transitions in yttrium oxide at high pressure studied by Raman spectroscopy[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34: 2085– 2092.
- [10] YOSHIO M, MASAKAZU H, ISAMU Y. Growth of yttria stabilized zirconia thin films by metallo-organic ultrasonic spray pyrolysis[J]. Thin Solid Films, 1999, 340: 72– 76.
- [11] WANG S Y, LU Z H. Preparation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films deposited by pulse ultrasonic spray pyrolysis[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78: 542– 545.
- [12] CHO M H, KO D H, JEONG K, et al. Structural transition of crystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film on Si(100) with substrate temperature[J]. Thin Solid Films, 1999, 349: 266– 269.
- [13] WANG X J, ZHANG L D, ZHANG J P, et al. Effects of post-deposition annealing on the structure and optical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films[J]. Materials Letters, 2008, 62: 4235– 4237.

收稿日期: 2008-12-02; 修订日期: 2009-08-24

作者简介: 王耀华(1978), 女, 博士, 主要从事薄膜制备研究, 联系地址: 北京 81 信箱 9 分箱(100095), E-mail: wangyaohua@163.com

(上接第 46 页)

- [14] 辛铁柱, 赵万生, 刘晋春. 铝合金表面微弧氧化陶瓷膜的摩擦学性能及微观结构研究[J]. 航天制造技术, 2005, (4): 5– 8.
- [15] 薛文彬, 邓治威. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形貌及相组成分析[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1996, (01): 67– 70.
- [16] HANERT R, MULLER U. An overview on tailored tribological and biological behavior of diamond-like carbon[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 171– 177.
- [17] 杜军, 田林海. IBAF 制备非晶碳膜与 CrN 镀层的耐磨性能比较

及机理分析[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(3): 255– 258.

- [18] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 第 2 版. 2002. 285– 286.

基金项目: 云南省自然科学基金(208309)

收稿日期: 2009-02-27; 修订日期: 2009-06-12

作者简介: 王远(1978), 男, 硕士, 讲师, 主要从事材料表面工程和机械设计制造等方面的研究, 联系地址: 昆明市盘龙区白龙寺西南林学院 135 信箱(650224), E-mail: wyuan88@126.com