

## 光致发光光谱研究金刚石光学中心的振动结构\*

王凯悦<sup>1)2)</sup> 李志宏<sup>1)</sup> 张博<sup>1)</sup> 朱玉梅<sup>1)†</sup>

1) (先进结构陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 天津大学, 天津 300072)

2) (物理学院, 布里斯托大学, 布里斯托 BS8 1TL, 英国)

(2011年9月22日收到; 2011年11月23日收到修改稿)

金刚石中不同的缺陷中心具有不同的振动结构. 间隙原子相关中心在离开零声子线 165 meV 之外存在强且尖锐的局部振动模; 空位相关中心具有很强的振动耦合, 在其零声子线之后出现很强且宽的声子边带, 而在 165 meV 之外却观察不到局部振动模, 且对于仅涉及一个空位的缺陷来说, 其振动都与一个能量约为 42 meV 的声子或一个能量约为 67 meV 的声子或两声子有关.

关键词: 金刚石, 光学中心, 声子振动

PACS: 78.55.-m, 61.72.J-

## 1 引言

当缺陷激发态的电子回到一个非零声子振动的释放态时, 就会在光致发光 (PL) 光谱的零声子线后面产生许多能量稍低的振动结构. 金刚石中声子的最大位移能为 165 meV, 然而大于此位移能时也可能存在声子振动, 但此时它没有进入整个晶格而是位于局部, 这就产生了局部缺陷, 且仅有缺陷周围的一些原子发生振动, PL 光谱中会有强且尖锐的发光信号出现 (位于离开零声子线 165 meV 以外), 被称为局部振动模<sup>[1]</sup>. 局部振动模主要依赖于金刚石晶格内点缺陷的回复力与质量  $m$ , 利用简谐波理论可以算得点缺陷的振动频率  $\omega = \sqrt{k/m}$ , 其中  $k$  是波矢常数, 因此缺陷质量发生变化时, 其局部振动模也会发生改变<sup>[2]</sup>.

通过观察零声子线后面的振动结构, 可以推测出缺陷的种类, 并通过与理论计算值对比进而可以确认缺陷的结构. 目前对于光学中心振动结构的研究很少, 主要是因为实验中有时会存在很多零声子线, 振动结构发生重合, 或观察到的零声子线不够强而不利于研究其振动结构. 本文进行大

量的实验, 通过调节各种参数, 从而得到了各个光学中心的、较为清晰的振动光谱, 对进一步研究与确定这些缺陷中心的结构模型具有重要的指导意义.

## 2 实验

本文研究的试样主要包括三种, 一种超纯 CVD 金刚石, 含氮量在 1 ppm 以下; 一种是天然 IIa 型金刚石, 含氮量在 10 ppm 以下; 一种是 HTHP 高氮金刚石, 主要有 Ia 型及 Ib 型两种; 还有一种是硼掺杂 HTHP 金刚石, 硼浓度约  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . 本实验中电子辐照是由 Philips EM430 透射电子显微镜 (TEM) 实现的, 其辐照电压最高为 300 kV, 将大于金刚石中碳原子的位移阈能 ( $\sim 97 \text{ keV}$ ), 因此不会发生碳原子间的多级碰撞. 另外, Bristol 的 TEM 中附加了一个带有磁场的弯曲光路, 成功地除去了粒子束中电子以外的其他杂质, 使得作用于试样的粒子只有电子. 部分试样是在加州 Berkeley 完成电子辐照的, 辐照电压为 600 kV.

PL 光谱是由 RRIM 2000 系列分光计获得的, 一台是 Ar<sup>+</sup> Spectra Physics 2000 series Class 3B 激

\* 国家留学基金 (批准号: 2010625044) 资助的课题.

† E-mail: zhuyumei@tju.edu.cn

光器, 激发波长一般选为 488 nm; 另一台是 IK series He-Cd NUV Class 3B 激光器, 激发波长为 325 nm. 另外, 这两个激光器都配有显微窗口, 且都可加载 Oxford 液氮冷却装置, 测试温度可低至  $\sim 7$  K. 退火是在 PS1500/TWS92 加热器、流动的氩气氛围中完成的, 该设备优点就在于升降温时间极短, 由  $1000^\circ\text{C}$  降至室温只需不到 10 min, 而其他气氛炉则需要几个小时.

### 3 结果讨论

#### 3.1 间隙原子相关的光学中心

金刚石中间隙原子作为实心原子, 其声子振动往往可以传播到 165 meV 以外的晶格局部, 形成局部缺陷, 在光谱中以强且尖锐的局部振动模形式出现. 验证某一声子模为该光学中心的局部振动模, 最常见的方法就是通过改变各种实验条件研究不同辐照试样, 如测试温度、退火处理、紫外照射、含氮量、辐照电压、剂量及速率等, 来观察零声子线与局部振动模之间强度变化的一致性; 对于辐照区域具体某一点来说, 其零声子线与局部振动模的强度比值是一个常数. 本节主要研究了 3H 中心, 515.8 nm, 533.5 nm, 580 nm 及 648.1 nm 中心的振动结构, 并研究了各自的局部振动模.

##### 3.1.1 3H 中心

3H 中心位于 503.5 nm 处, 在几乎所有电子辐照超纯金刚石的 PL 光谱及吸收光谱中都可以观察到, 且随着含氮量升高而增强<sup>[3]</sup>. 最初 Walker 认为它是与一个连接着一个氧原子的空位缺陷相关<sup>[4]</sup>, 但近来许多研究结果都证明它是由间隙原子引起的<sup>[5,6]</sup>. 选取一颗经激光切割后约 2 mm 的小立方体天然 IIa 型金刚石, 并在 Berkeley 进行 600 keV 电子辐照后, 在 488 nm 激发 7 K 时进行研究, 图 1 是 3H 中心的一个典型的振动光谱, 由图可以清晰地观察到 3H 中心在离开零声子线 165 meV 之外存在四个很强的局部振动模, 分别位于 540.8, 543.8, 544.9 及 552.5 nm (对应着声子能量分别为 169.3, 182.4, 186.7 及 217.8 meV). 研究电子辐照含<sup>12</sup>C 与<sup>13</sup>C 各约占 50% 的金刚石试样的 PL 光谱发现, 3H 中心最大声子模 (552.5 nm 处) 分裂为三个, 分别对应于<sup>12</sup>C-<sup>12</sup>C, <sup>12</sup>C-<sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C 三种结构<sup>[5]</sup>, 因此认为 3H 中心是由两个间隙原子组成的.

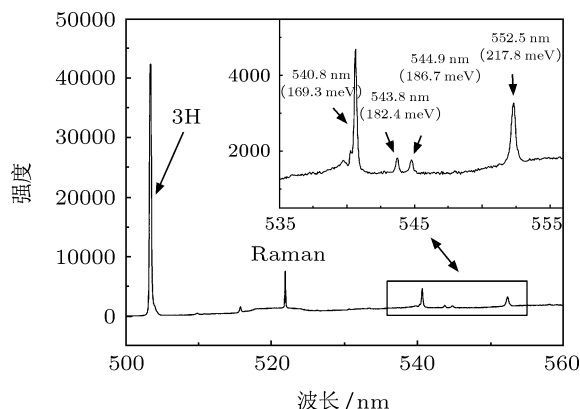


图 1 3H 中心的局部振动模

##### 3.1.2 515.8 nm, 533.5 nm 及 580 nm 中心

515.8 nm, 533.5 nm 及 580 nm 中心在电子辐照超纯金刚石的 PL 光谱中都能观察到, 且随着含氮量升高而逐渐消失<sup>[7]</sup>. 515.8 nm 中心都伴随着 561.3 nm 声子模的出现, 533.5 nm 中心伴随着 579.3 nm 声子模的出现, 580 nm 中心伴随着 652.3 nm 声子模的出现.

研究不同辐照试样经过紫外照射、退火、改变测试温度等后, 零声子线与各自局部振动模的强度变化具有一致性. 研究电子辐照含<sup>12</sup>C 与<sup>13</sup>C 各约占 50% 的金刚石试样的 PL 光谱发现, 515.8 nm, 533.5 nm 及 580 nm 中心对应的局部振动模没有发生分裂而是偏移, 其位移因子接近理论值  $\sqrt{12.5/12}$ , 因此认为它们都是由多个间隙原子组成的, 同时也证明了 515.8 nm 中心在 561.3 nm 处存在一个局部模, 533.5 nm 中心在 579.3 nm 处存在一个声子模, 580 nm 中心在 652.3 nm 处存在一个声子模<sup>[7]</sup>. 实际上, 这些光学中心的局部振动模还存在很多, 如 580 nm 中心在 630—645 nm 范围内仍然存在很多局部振动模.

##### 3.1.3 648.1 中心

648.1 nm 中心是在硼掺杂 HTHP 金刚石电子辐照后观察到的<sup>[8-10]</sup>, 这说明该中心与辐照产生的间隙原子或空位有关. 选择一个含硼约  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  的 HTHP 试样, 在  $5 \times 10^{19} \text{ e} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 300 keV 下进行电子辐照, 之后经  $500^\circ\text{C}$  退火后, DB1 中心等均被退火掉, 600—740 nm 范围光谱中只存在强度很高的 648.1 nm 中心. 图 2 是 648.1 nm 中心的振动结构, 光谱是在 488 nm 激发 7 K 时获得的.

由图可以看出, 648.1 nm 中心在低能部分 671.6 nm (67 meV), 698.5 nm (138 meV) 及 714.6 nm (178 meV) 处都存在着发射峰, 认为该中心的振动结构与一个能量约为 67 meV 的声子有关, 且 698.6 nm 处发光峰为第二序声子伴线; 且由图还可以观察到清晰的声子边界 (165 meV 处), 而 714.6 nm 峰认为是 648.1 nm 中心的一个局部振动模, 这说明 648.1 nm 中心很可能是间隙原子相关的。

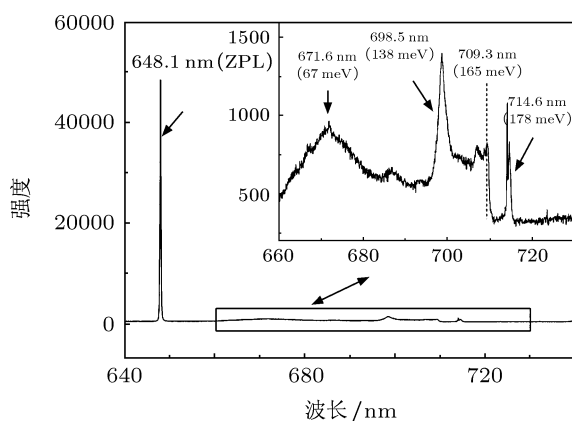


图2 648.1 nm 中心的局部振动模

### 3.2 空位相关的光学中心

空位具有很强的柔韧性, 因此它具有很强的振动耦合, 在其零声子线后都存在强且宽的声子边带, 而不会在 165 meV 之外形成强且尖锐的局部振动

模. 但实验中经常会发现 PL 光谱中存在很多零声子线, 振动结构发生重合, 或观察到的零声子线不够强而观察不到其振动结构. 本节通过调节实验参数与测试参数, 得到了 GR1 与 ND1, NV 与 H3, 及 DB1 中心的较为清晰的振动光谱。

#### 3.2.1 GR1 中心及 ND1 中心

GR1 中心与 ND1 中心是电子辐照金刚石常见的光学中心 [11,12], 随着氮含量的升高, 中性空位  $V^0$  开始向负电荷  $V^-$  转化, 或被取代氮原子所束缚, 从而使得 GR1 中心强度降低 [13]. GR1 中心被认为是由中性空位引起的, 基态位于深能级, 且其能量最低的激发态位于基态之上的 1.673 eV (741 nm) 处 [14]; 中性空位的基础上额外束缚了一个电子, 就形成带负电的空位, 即 ND1 中心, 它的激发态位于基态之上的 3.149 eV (393.5 nm) 处, 且 ND1 中心的激发态位于金刚石导带中, 当电子跃迁到此中心的激发态时, 就被离子化了, 负电荷空位被临时的转化为中性空位 [10]. 超纯金刚石经 300 keV,  $5 \times 10^{19} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$  电子辐照后, 分别利用 488 nm 与 325 nm 激光研究该辐照区域, 光谱见图 3.

由图可以看出, GR1 中心的振动结构主要涉及一个能量约 42 meV 的声子, 其中 90 meV 处与 125 meV 处声子模分别为第二声子伴线与第三声子伴线, 且可以观察到较为清晰的声子边界; 而 ND1 中心的振动结构主要涉及一个能量约 67 meV 的声子。

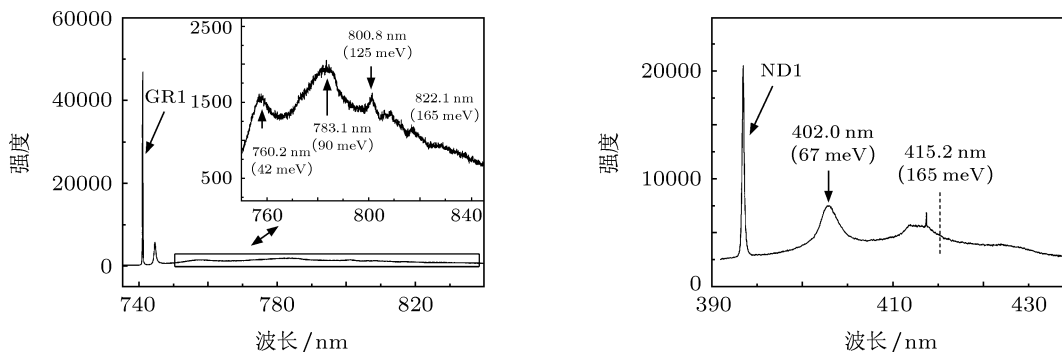


图3 GR1 中心与 ND1 中心的振动结构

#### 3.2.2 NV 中心与 H3 中心

在含氮较高的 Ib 型金刚石生长过程中, 孤立

存在的单取代氮原子占据点阵位置后会发生晶格畸变 (氮原子半径较大), 而生长温度又不足以使得氮原子发生团聚时, 就会在邻近的位置处引

入一个空位,就形成了 NV 中心,主要存在中性与负电两种电荷状态,即  $NV^0$  与  $NV^-$ , PL 光谱中它们的零声子线分别位于 575 nm 与 637 nm 处<sup>[12]</sup>. 为了获得强度较高的 NV 与  $NV^-$ ,选择经 300 keV,  $5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$  电子辐照后的 IIa 型金刚石与 Ib 金刚石,均经过 700 °C 高温退火后,在 488 nm 激发 7 K 时进行研究,IIa 型金刚石中可观察到 NV

中心的振动结构,而 Ib 型金刚石可观察到  $NV^-$  中心的振动结构(见图 4). NV 中心振动主要涉及一个能量约 42 meV 的声子,90 meV 处声子模认为是第二声子伴线,且由图还可以观察到清晰的声子边界.  $NV^-$  中心的振动主要涉及一个能量约 67 meV 的声子,130 meV 声子模认为是第二声子伴线.

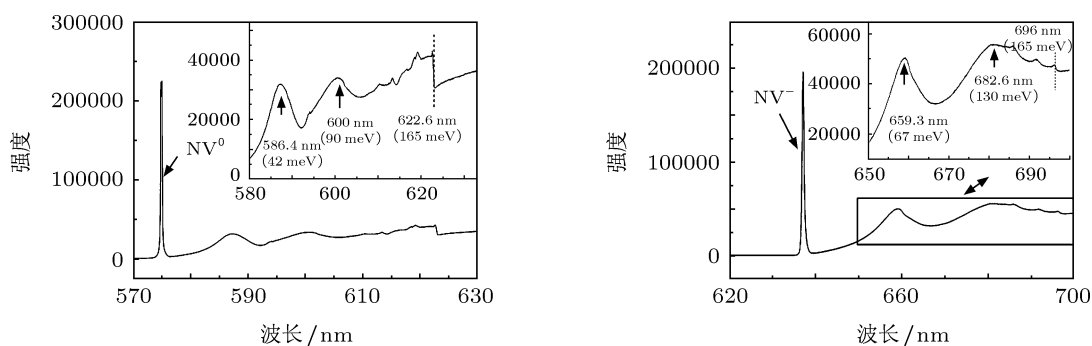


图 4 NV 中心的振动结构

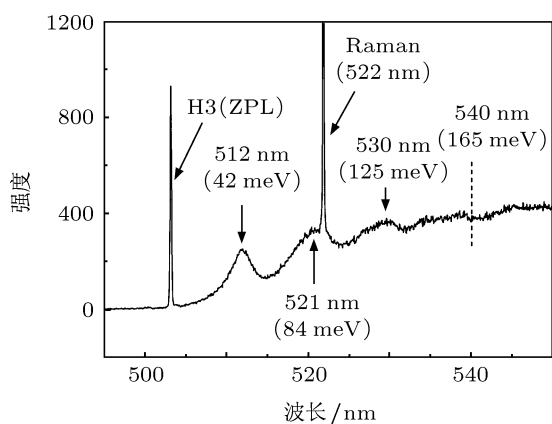


图 5 H3 中心的振动结构

在高氮金刚石生长过程中,往往会出现取代氮原子的团聚,即 Ia 型金刚石,主要有 A 型与 B 型两种.当 A 型团聚的取代氮原子束缚一个空位时,就形成了著名的 H3 中心,PL 光谱中该中心的零声子线位于 503.2 nm 处,结构为  $NVN$ ,成哑铃状<sup>[15]</sup>.图 5 是高氮 Ia 型试样辐照前在 488 nm 激发 7 K 时的 PL 光谱.由图可以看出,H3 中心的振动结构主要涉及一个能量约 42 meV 的声子,84 meV 处与 125 meV 处声子模分别为第二声子伴线与第三声子伴线.

### 3.2.3 DB1 中心

电子辐照硼掺杂金刚石后经常可以观察到 635.7 nm 中心与 666.0 nm 中心,且 666.0 nm

中心在低温时强度最高,而 635.7 nm 中心在室温时强度较高,它们被认为是来自同一个缺陷中心,记作 DB1 中心<sup>[9]</sup>.利用紫外照射硼掺杂金刚石辐照区域时,发现 DB1 中心增强伴随着 GR1 中心的减弱.假设紫外照射后,中性空位被离子化,则  $V^0 \rightarrow V^+ + e^-$ ,因此认为 DB1 很可能是由一个带正电的空位引起的<sup>[9,16,17]</sup>.含硼 HTHP 金刚石辐照区域紫外照射后,DB1 中心强度升高,研究该紫外照射区域在 488 nm 激发室温时 PL 光谱,可以观察到 635.7 nm 中心的振动结构(见图 6).由图可以看出 635.7 nm 中心具有很强的振动耦合,主要涉及两个声子,一个能量约为 42 meV,另一个能量约为 67 meV.

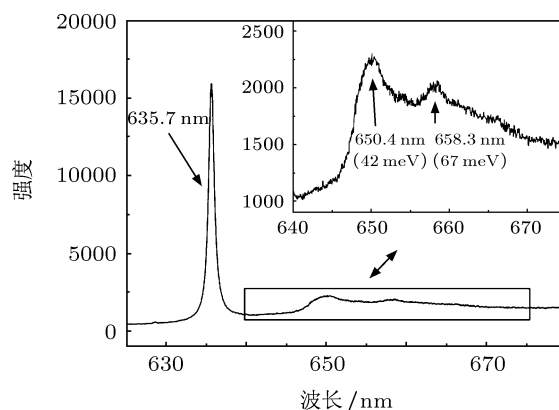


图 6 DB1 中心的振动结构

## 4 结论

3H 中心在 165 meV 之外存在四个很强的局部振动模, 515.8 nm, 533.5nm, 580 nm 及 648.1 nm 中心也都观察到局部振动模的存在, 这说明这些光学中心均是间隙原子相关的; 而 GR1 与 ND1 中心、NV 中心与 H3 中心、DB1 中心没有观察到局部振动模, 而是很宽且强的声子边带, 这说明这些光学中心均是空位相关的. 事实上这些光学中心

仅涉及一个空位, 中性的 GR1, NV 及 H3 中心的振动与一个能量约为 42 meV 的声子有关, 而带负电的 ND1 及 NV 中心的振动与一个能量约为 67 meV 的声子有关, 带正电的 DB1 中心却与这两个声子有关.

感谢 De Beers 公司为本工作提供了许多实验试样, 非常感谢合作导师 John Steeds (J.W. Steeds) 教授在实验及论文撰写过程中给予了无微不至地关怀.

- 
- [1] Liang X X, Ban S L 2004 *Chin. Phys.* **13** 71
- [2] Xu W L, Zheng Z B 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 290
- [3] Wotherspoon A 2003 *Ph. D. Thesis* (UK: University of Bristol)
- [4] Walker J 1975 *Inst. Phys. Conf. Ser.* **23** 317
- [5] Steeds J W, Davis T J, Charles S J 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1947
- [6] Wang K Y, Li Z H, Gao K 2012 *Acta Phys. Sin.* (in press)
- [7] Wang K Y, Steeds J W, Li Z H 2012 *Diamond Relat. Mater.* **25** 29
- [8] Steeds J W, Gilmore A, Charles S J 1999 *Acta Mater.* **45** 4025
- [9] Charles S J, Steeds J W, Evans D J F 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3091
- [10] Green B L, Newton M E, Welbourn 2011 *Proc. 62nd Diamond Confer. Warwick, UK*
- [11] Davies G, Campbell B, Mainwood A 2001 *Physica Status Solidi* (a) **186** 187
- [12] Steeds J W, Charles S J, Davis T J 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 397
- [13] Wang K Y, Steeds J W, Li Z H 2011 *Proc. 22<sup>nd</sup> Euro. Confer. On Diamond* p1.102
- [14] Mainwood A, Stoneham A M 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 2453
- [15] Davies G, Nazaré M H, Hamer M F 1976 *Proc. R. Soc. Lond. A* **351** 245
- [16] Charles S J, Steeds J W, Evans D J F 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 681
- [17] Steeds J W, Wang K Y, Li Z H 2011 *Proc. 22<sup>nd</sup> Euro. Confer. On Diamond* p1.103]

# Investigation of vibronic structures of optical centres in diamond by photoluminescence spectra\*

Wang Kai-Yue<sup>1)2)</sup> Li Zhi-Hong<sup>1)</sup> Zhang Bo<sup>1)</sup> Zhu Yu-Mei<sup>1)†</sup>

1) (*Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

2) (*Department of Physics, University of Bristol, Bristol BS8 1TL, UK*)

(Received 22 September 2011; revised manuscript received 23 November 2011)

## Abstract

The vibronic spectra mainly depend on the nature of the defects in diamond. The strong sharp local vibronic modes are observed for the interstitial-related centres beyond their phonon cut-off energy (165meV), but not for the vacancy-related centres. The vibronic spectra of these vacancy-related centres show very strong and broad sidebands closely after the zero phonon lines. Further, the vibrations involving only one vacancy are due to two separate phonons or both, one has an energy of approximately 42 meV and the other has approximately 67 meV.

**Keywords:** diamond, optical centre, phonon vibration

**PACS:** 78.55.-m, 61.72.J-

---

\* Project supported by the China Scholarship Council (Grant No. 2010625044).

† E-mail: zhuyumei@tju.edu.cn