

## 高能电子照射对金刚石中缺陷电荷状态的影响\*

田玉明<sup>1)</sup> 王凯悦<sup>1)†</sup> 李志宏<sup>2)</sup> 朱玉梅<sup>2)</sup> 柴跃生<sup>1)</sup> 曾雨顺<sup>1)</sup> 王强<sup>1)</sup>

1) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

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

(2013年4月18日收到; 2013年6月17日收到修改稿)

金刚石经电子辐照后会形成大量的点缺陷, 而这些缺陷很多都是带有电荷的. 提出一种用于研究缺陷电荷状态的新思路, 即利用扫描电子显微镜 (SEM) 的高能电子照射辐照区域, 通过比较 SEM 照射前后的低温光致发光光谱, 为缺陷电荷状态的确定提供了一些依据.

关键词: 金刚石, 点缺陷, 电荷状态

PACS: 81.05.ug, 61.72.J-, 61.80.-x, 78.90.+t

DOI: 10.7498/aps.62.188101

## 1 引言

金刚石具有高热导率、高本征温度、高载流子迁移率以及极高的击穿电压等优点, 被认为是新一代理想的半导体材料<sup>[1]</sup>. 2010年为期三年的欧洲“Engineered Quantum Information in Nanostructured Diamond”(EQUIND)计划已经结束, 该项目的目的就在于通过研究金刚石的缺陷发光特性, 进而将金刚石的缺陷用作量子计算机的基本元素.

目前国际上研究最多的就是氮-空位复合缺陷 (NV 中心), Dai 等<sup>[2,3]</sup>利用密度泛函理论研究了 NV 中心的电子结构, 而实验研究发现 NV 中心存在中性与负电两种电荷状态 (其零声子线分别位于 575 nm 与 637 nm 处, 记做  $NV^0$  与  $NV^-$ )<sup>[4]</sup>. 通过外部条件的控制来实现 NV 中心之间的相互转化 (实质上是由负电荷的转移引起的), 类似于计算机中的 0, 1 信号, 进而实现信息的存储与读取. 2005 年 Manson 和 Harrison 等<sup>[5]</sup>通过改变激发能量实现了 NV 中心之间电荷转移的控制; 随后 2012 年 Grotz 等<sup>[6]</sup>利用附加电场也实现了电荷转移的控制. 本文提出了一种新的思路, 即利用扫描电子显微镜 (SEM) 的高能电子照射来实现缺陷之间的电荷转移, 该研究为判定金刚石中点缺陷的电荷状态提供

了一些依据.

## 2 实验

本文的研究试样是由英国 Maidenhead 的 DTC 公司提供的高温高压合成的氮掺杂金刚石, 另外还有 De Beers 公司提供的含氮量低于 1 ppm, 化学气相沉积法合成的超纯金刚石. 经激光切割成规则的形状, 且上下底面都被抛光得到非常平整的表面. 这样可以防止检测时激光束在试样表面发生散射, 影响发射出的光信号.

标准的电子辐照都是在 van de Graaff 发生器中完成的, 但其能量太高 (1—2 MeV) 而穿透整个金刚石, 且在材料中形成了太多的复杂缺陷. 本实验中电子辐照是由 Philips EM430 透射电子显微镜 (TEM) 实现的, 其辐照能量最高为 300 keV, 仅大于金刚石中碳原子的位移阈能 ( $\sim 97$  keV), 因此不会发生碳原子间的多级碰撞. 另外, Bristol 大学的 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, 这样更能有效地控制引入的缺陷数量<sup>[1]</sup>.

PL 光谱是由英国 Renishaw 公司生产的激光显微拉曼光谱仪 2000 系列获得的, 其激光器为  $Ar^+$

\* 太原科技大学博士科研启动项目 (批准号: 20122044) 和太原科技大学校级 UIT 项目 (批准号: xj2013065) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangkaiyue@tju.edu.cn

Spectra Physics 2000 series Class 3B, 常用的激发波长为 488 nm. 该激光器配有显微窗口, 且可加载 Oxford 液氮冷却装置, 测试温度可低至 ~7 K. 高能电子照射是由德国 ZEISS 公司生产的场发射 SEM 完成的.

### 3 实验结果

#### 3.1 超纯金刚石

利用 TEM 在  $5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 300 keV 下对一块超纯试样进行电子辐照, 其 SEM 照片见图 1. 由图可见 2 kV 时辐照区域为暗黑色, 而 30 kV 时辐照区域为明亮色.

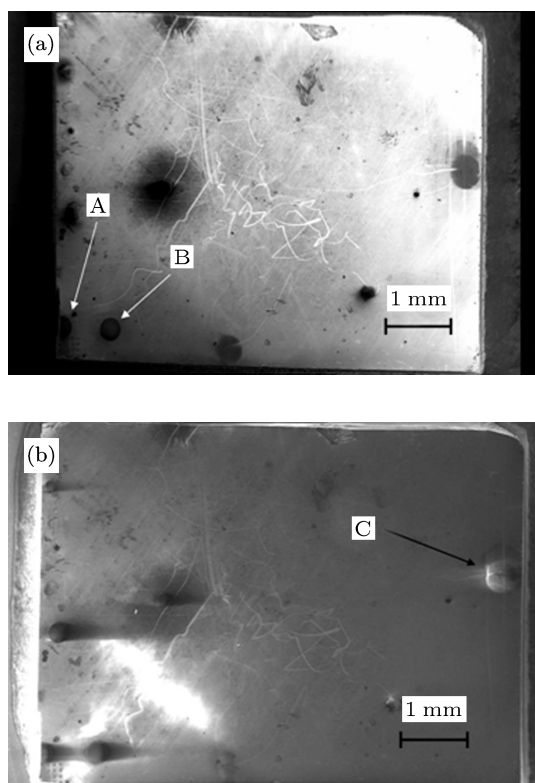


图 1 超纯金刚石电子辐照后在不同扫描电压下的 SEM 照片 (a) 2 kV; (b) 30 kV

未经过 SEM 照射时, 低温光致发光 (PL) 光谱中 580 nm 中心强度仅次于 GR1 中心, 但在 SEM, 30 kV 下照射 30 min 后, 发现 PL 光谱中 580 nm 中心迅速减弱, 而 533.5 nm 中心成为了仅次于 GR1 中心的第二强信号 (见图 2).

#### 3.2 氮掺杂金刚石

氮掺杂金刚石经  $5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 300 keV 电子辐照后, 低温 PL 光谱中除了之前就存在的 NV

中心外, 还新出现了 3H 中心, 523.7 nm 中心及 626.3 nm 中心 (见图 3). 利用 SEM 在 30 kV 下照射 30 min 后, 低温 PL 光谱中可以观察到 3H 中心减弱, NV<sup>-</sup> 中心与 NV<sup>0</sup> 中心强度比增大, 而其他中心变化不明显.

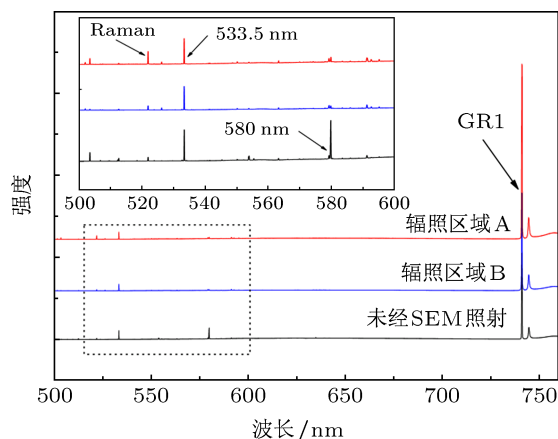


图 2 超纯金刚石辐照区域经 SEM 照射前后 488 nm 激发 7 K 时的典型 PL 光谱

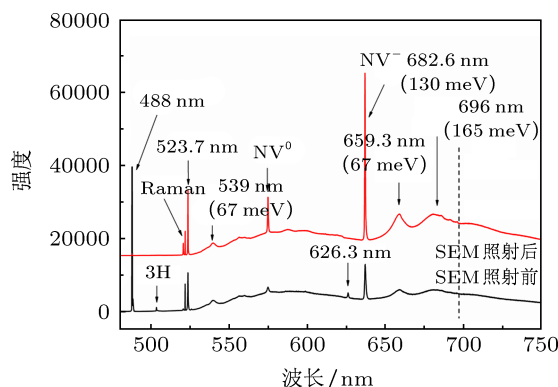


图 3 氮掺杂金刚石辐照区域经 SEM 照射前后 488 nm 激发 7 K 时的典型 PL 光谱

### 4 讨论

不考虑积累的空间电荷在试样的分布及漂移情况, 试样的表面电势影响了二次电子、背散射电子及初级电子的运动轨迹. 而表面电势正负情况主要取决于总的电子发射量  $\sigma$ , 其中  $\sigma$  主要取决于初级电子对应的两个能量  $E_1$  与  $E_2$ . 当  $\sigma = 1$  且没有放电时,  $E_1$  小于  $\sim 100 \text{ eV}$ , 因此对于 SEM 来说主要讨论的是  $E_2$  的作用 (见图 4)<sup>[7]</sup>.

当 SEM 电势为 2 kV 时, 正好介于  $E_1$  与  $E_2$  之间,  $\sigma > 1$ , 即单位时间发射的背散射电子  $\eta$  及二次电子  $\delta$  的数量大于照射试样的初级电子的数量. 此时过多的发射电子使得试样表面带有正的表面电

势  $+U_S$  (约几伏特). 所有能量低于  $eU_S$  的二次电子重新回到试样中, 因此电子的有效发射数量较低, 显微照片的强度也较弱; 而当 SEM 电势为 30 kV 时,  $\sigma < 1$ , 即进入试样的电子数量高于背散射电子及二次电子的数量, 表面电势为负 (约几千伏特), 电子的有效发射数量较高, 显微照片的强度也较高.

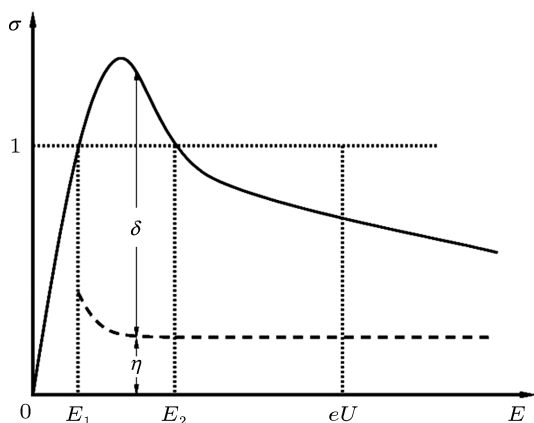
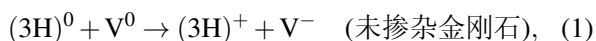


图 4 电子发射总量随初级电子能量的变化曲线

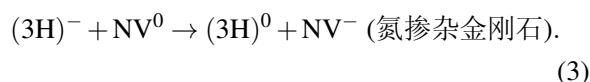
利用 TEM 对金刚石进行电子辐照后, 会在晶体中产生大量的本征点缺陷, 即间隙碳原子及空位 [8]. 超纯金刚石中常见的 515.8 nm 中心, 533.5 nm 中心及 580 nm 中心被认为都是由至少四个间隙原子团引起的 [9]. 高能电子照射后, 580 nm 中心急剧减弱, 使得光谱中的 533.5 nm 中心成为仅次于 GR1 中心的第二强信号, 因此认为 580 nm 中心很可能是带负电的, 而 533.5 nm 中心很可能是中性的. 高能电子照射后, 在金刚石一定深度处累积的电子形成电场, 这些光学中心的负电荷在库仑力的作用下会迁移出辐照区域, 使得辐照中心处的发光强度急剧减弱 (当然也可由光致变色性质来判定 3H 中心, 515.8 nm 中心, 533.5 nm 中心及 580 nm 中心的电荷状态, 见文献 [9, 10]).

金刚石中 3H 中心被认为是由两个间隙碳原子引起的 [11], 最有力的依据可由研究含  $^{12}\text{C}$  与  $^{13}\text{C}$  各约 50% 试样得出, 其局部振动模分裂成三个, 分别对应着  $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ ,  $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  三种结构 [11]. 关于 3H 中心带电情况目前争议很大. 之前 Vlasov 等 [12] 研究发现, 未掺杂金刚石中 3H 中心的增强伴随着 ND1 中心的增强与 GR1 中心的减弱; 硼掺杂试样中, 3H 中心的增强伴随着 GR1 中心的增强 [12], 该过程的机理可表示为



因此 Vlasov 等认为 3H 中心很可能是带正电的.

但是我们利用 PL 光谱研究发现 3H 中心很可能是带负电的. 具体依据有以下几点: 首先, 3H 中心是扩散出辐照区域最远的 [13], 因此认为其是带电的. 3H 中心随着氮含量增加而增强 [14], 说明施主电子的存在有利于 3H 中心的形成, 这证明 3H 中心很可能是带负电的. 而研究高氮金刚石 300 °C 退火时, 发现  $\text{NV}^-/\text{NV}^0$  中心强度比的升高伴随着 3H 中心的减弱, 认为是 3H 中心的负电荷转移至  $\text{NV}^0$  中心 [14], 即



因此认为 3H 中心很可能是带负电的. 另外, 515.8 nm 中心在高温退火后可以再次出现, 这点与 3H 中心性质相同, 因此认为 515.8 nm 中心很可能也是带负电的 [9].

高氮金刚石中常见的 523.7 nm 中心及 626.3 nm 中心很可能是由含氮的复合缺陷引起的, 这点由吸收光谱与发光光谱都可证明 [15-17]; SEM 照射后, 两中心强度变化不大, 认为在电场中电荷比较容易发生转移, 而半径较大的取代氮原子不易发生迁移. SEM 照射后,  $\text{NV}^-$  中心强度相对于  $\text{NV}^0$  中心增强, 伴随着 3H 中心的减弱, 也可认为是 (3) 式所示的过程引起的, 即 3H 中心的负电荷转移给了  $\text{NV}^0$  中心.

光谱中还可以观察到  $\text{NV}^-$  中心的振动与一个能量约 67 meV 的声子有关, 且认为 130 meV 处是该声子的第二声子伴线, 165 meV 处为该振动的声子边界 [18]. 523.7 nm 中心的振动也与能量约 67 meV 的声子有关, 因此认为 523.7 nm 中心很可能与  $\text{NV}^-$  中心类似, 也是带负电的.

## 5 结论

扫描电压为 2 kV 时, 金刚石 SEM 照片中辐照区域较黑暗, 而扫描电压为 30 kV 时, 辐照区域比较明亮, 这是因为 30 kV 观察时, 由表面发射出来的二次电子数量也较多. 超纯金刚石经电子辐照后, 常见的 533.5 nm 中心与 580 nm 中心都是由多间隙原子团引起的, 经过 SEM 照射后, 580 nm 中心急剧减弱, 而 533.5 nm 中心没有明显变化, 这验证了 580 nm 中心很可能是带负电的, 而 533.5 nm 中心很可能是中性的. 认为 SEM 照射后, 在金刚石一定深度处累积的电子形成电场, 这些缺陷中心的负电

荷在库仑力的作用下会迁移出辐照区域,使得辐照中心处的发光强度急剧减弱. 高氮金刚石中,认为常见的 3H 中心很可能是两个邻近的间隙碳原子引起的, 523.7 nm 中心很可能是由含氮的复合缺陷引起的; SEM 照射后,  $NV^{-}$  中心强度相对于  $NV^0$  中心增强,伴随着 3H 中心的减弱,认为是 3H 中心的

负电荷转移给了  $NV^0$  中心引起的. 另外,研究还发现 523.7 nm 中心的振动情况与  $NV^{-}$  中心类似,认为很可能也是带负电的.

感谢英国 DTC 公司及 De Beers 公司为本实验提供了许多研究试样,感谢 Bristol 大学 John Steeds 教授在实验过程中给予了悉心指导.

- 
- [1] Wang K Y, Li Z H, Gao K, Zhu Y M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097803 (in Chinese) [王凯悦, 李志宏, 高凯, 朱玉梅 2012 物理学报 **61** 097803]
- [2] Dai Y, Dai D, Yan C, Huang B, Han S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 075421
- [3] Dai Y, Zhang A, Han S 2004 *Int. J. Nanosci.* **3** 455
- [4] Steeds J W, Charles S J, Davis T J, Griffin I 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 397
- [5] Manson N B, Harrison J P 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1705
- [6] Grotz B, Hauf M V, Dankerl M, Naydenov B, Pezzagna S, Meijer J, Jelezko F, Wrachtrup J, Stutzmann M, Reinhard F, Garrido J A 2012 *Nature Communications* **3** 729
- [7] Reimer L 2000 *Meas. Sci. Technol.* **11** 1826
- [8] Wotherspoon A, Steeds J W, Coleman P, Wolverson D, Davies J, Lawson S, Butler J 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 692
- [9] Wang K, Steeds J, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **25** 29
- [10] Steeds J, Wang K, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **23** 154
- [11] Steeds J W, Davis T J, Charles S J, Hayes J M, Butler J E 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1947
- [12] Vlasov I I, Khmel'nitskii R A, Khomich A V, Ralchenko V G, Wenseleers W, Goovaerts E 2003 *Phys. Status Solidi (A)* **199** 103
- [13] Steeds J W, Charles S J, Davies T J, Gilmore A, Hayes J, Pickard D, Butler J E 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 94
- [14] Wang K Y 2012 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [王凯悦 2012 博士学位论文(天津: 天津大学)]
- [15] Collins A T, Rafique S 1979 *Proceedings of the Royal Society of London A* **367** 81
- [16] Wang K, Steeds J, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **23** 162
- [17] Collins A T, Dahwich A 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 1959
- [18] Wang K Y, Li Z H, Zhang B, Zhu Y M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127804 (in Chinese) [王凯悦, 李志宏, 张博, 朱玉梅 2012 物理学报 **61** 127804]

# Effect of high-energy electron exposure on the charge states of defects in diamond\*

Tian Yu-Ming<sup>1)</sup> Wang Kai-Yue<sup>1)†</sup> Li Zhi-Hong<sup>2)</sup> Zhu Yu-Mei<sup>2)</sup>  
Chai Yue-Sheng<sup>1)</sup> Zeng Yu-Shun<sup>1)</sup> Wang Qiang<sup>1)</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

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

( Received 18 April 2013; revised manuscript received 17 June 2013 )

## Abstract

A great number of point defects are created in diamond by electron irradiation, most of which are charged. In this paper, we come up with an interesting thought to determine the charge states of these defects in diamond. The irradiated regions are exposed by high-energy electrons with a scanning electron microscopy (SEM), and then are characterized by the low temperature microphotoluminescence (PL) technology. Some evidences to determine the charge states of defects are obtained by comparing the PL spectra between the cases with and without SEM exposure.

**Keywords:** diamond, point defect, charge state

**PACS:** 81.05.ug, 61.72.J-, 61.80.-x, 78.90.+t

**DOI:** 10.7498/aps.62.188101

---

\* Project supported by the Doctoral Initiating Project (Grant No. 20122044) and the Undergraduate Innovation Training Project of Taiyuan University of Science and Technology, China (Grant No. xj2013065).

† Corresponding author. E-mail: wangkaiyue@tju.edu.cn