

金刚石中 GR1 中心的光致发光特性研究*

王凯悦¹⁾ 李志宏²⁾ 田玉明^{1)†} 朱玉梅²⁾ 赵媛媛¹⁾ 柴跃生¹⁾

1) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030014)

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)

(2012 年 9 月 23 日收到; 2012 年 11 月 12 日收到修改稿)

金刚石中空位存在中性、负电及正电三种状态, 且空位 - 空位、空位 - 杂质之间可以形成更多复合缺陷. 利用低温光致发光光谱研究了金刚石经辐照产生的中性空位的发光特性, 对进一步研究其他复合缺陷的发光性能提供了重要的指导意义.

关键词: 金刚石, 中性空位, GR1 中心

PACS: 78.55.-m, 61.72.J-, 61.80.Fe, 72.80.Jc

DOI: 10.7498/aps.62.067802

1 引言

金刚石具有宽禁带、高热导率、高本征温度、高载流子迁移率及极高的击穿电压、良好的抗辐射特性等优点, 被认为是新一代理想的半导体材料, 制成的金刚石器件可以在航空、航天等强辐射的极端恶劣条件下工作^[1].

半导体掺杂最常见的方法就是离子注入法, 虽然离子会成功地进入晶胞内, 但同时也产生了大量的本征缺陷, 这些缺陷对半导体器件的性能影响很大. 低功率 Si 器件制备工艺中, 经常采用中子嬗变来实现大面积的 n 型掺杂, 并利用电子辐照方式来控制载流子寿命, 这种技术在未来的金刚石器件中也有可能被用到^[2].

研究辐照缺陷的微观机制, 目的就在于更加清楚地了解辐照损伤是如何影响半导体材料的宏观特性. 金刚石经电子辐照后仅形成一些简单的、孤立的点缺陷, 因此利用电子辐照来模拟辐照环境对金刚石的损伤, 非常有利于构建这些缺陷的结构模型及发光机理. 然而目前国内关于辐照金刚石的研究较少, 且关于缺陷引入及发光机理的研究还很匮乏. 国外该领域研究已经很多年, 2010 年关于金刚

石量子隧道应用的欧洲 EQUIND 计划刚刚结束, 但对于一些点缺陷的发光机理至今还存在很大的争议^[2].

高能粒子辐照金刚石会使得金刚石中的碳原子离开原来的位置, 从而形成一个空位. 对于金刚石中的单个空位来说, 存在中性、负电及正电三种电荷状态, 其中最常见的是中性空位 V^0 , 它是由最邻近的四个碳原子组成的正四面体结构, 故该空位具有正四面体对称性, 呈电中性. 其基态接近金刚石禁带的中间位置, 且最低激发态位于基态之上约 1.673 eV (741 nm) 处^[3], Clark 等^[4] 命名为 GR1 中心. GR1 中心是金刚石中最简单的点缺陷, 研究其发光特性, 对进一步研究其他复合缺陷, 如双空位、三空位、杂质 - 空位复合缺陷等的发光特性, 具有重要的指导意义, 其中一些缺陷在量子信息等方面具有非常大的潜力, 如目前国际研究热潮中的氮 - 空位复合缺陷 (NV 中心)^[5,6].

然而目前关于 GR1 中心的研究多数是利用低温吸收光谱与 EPR 光谱进行的^[7,8], 本文结合 Steeds 课题组多年来关于辐照金刚石的研究, 利用低温光致发光光谱 (PL 光谱) 细致全面地研究了金刚石中 GR1 中心的发光特性.

* 国家建设高水平大学公派研究生项目 (批准号: 2010625044) 和太原科技大学博士科研启动项目 (批准号: 20122044).

† 通讯作者. E-mail: tianyming@163.com

2 实验

标准的电子辐照都是在 van de Graaff 发生器中完成的,但其电子能量太高(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(约 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的电子以外的其他杂质,使得作用于试样的粒子只有电子^[1].

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,一台是 Ar⁺ Spectra Physics 2000 series Class 3B 激光器,最常用的激发波长为 488 nm 与 514.5 nm;另一台是 IK series He-Cd NUV Class 3B 激光器,它的波长为 325 nm,由于其能量很高,会使引起光学中心的电荷转移、缺陷复合或破坏,因此实验中多数光谱都是在 488 nm 蓝光下激发得到的.再有,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,测试温度可低至约 7 K.退火是在 PS1500/TWS92 加热器氩气氛围中完成的,该设备的优点就在于升降温时间短,由 1000 °C 降至室温只需不到 10 min,而其他气氛炉需要几个小时.

3 结果与讨论

3.1 辐照电子剂量及剂量速率的影响

对于 GR1 中心来说,猜想随着电子剂量的增加,金刚石中空位会线性增长,当到达一定值后,因为不能再形成孤立的空位而不再增长.但实际上我们发现 GR1 中心在剂量低于 $10^{20} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时强度呈线性增长,之后随着剂量的增加而减小(见图 1(a)),认为很可能是因为高剂量辐照晶体时形成了更多缺陷,使得孤立的单空位浓度降低.通过调节辐照直径改变剂量速率,研究发现 GR1 中心随剂量速率增加而减弱(见图 1(b)),这可能是因为电子速率越高,使得空位越容易扩散到辐照区域之外,造成强度的降低.

3.2 辐照电压的影响

为了在金刚石中引入本征点缺陷,电子辐照的能量必须大于碳原子的位移能 E .它是指一个碳原

子断开 C—C 键,沿着最短的路程达到最邻近的、稳定的间隙位置所需要的能量^[9].但由于辐照时电子与点阵中的碳原子不是完全弹性碰撞,使得实际需要的辐照能量要大于理论值.金刚石中每一个 C—C 键的键能是 7.9 eV^[10],那么每一个金刚石晶胞 C—C 键断裂所需的能量 E 最少为 31.6 eV(简单的乘以四).但实际上我们利用 TEM 研究发现,130 kV 辐照时没有发现 GR1 中心,而在 150 kV 时出现 GR1 中心(见图 2),进而利用相对论可算得 E 的范围应该为 $31.4 \text{ eV} > E > 26.75 \text{ eV}$.

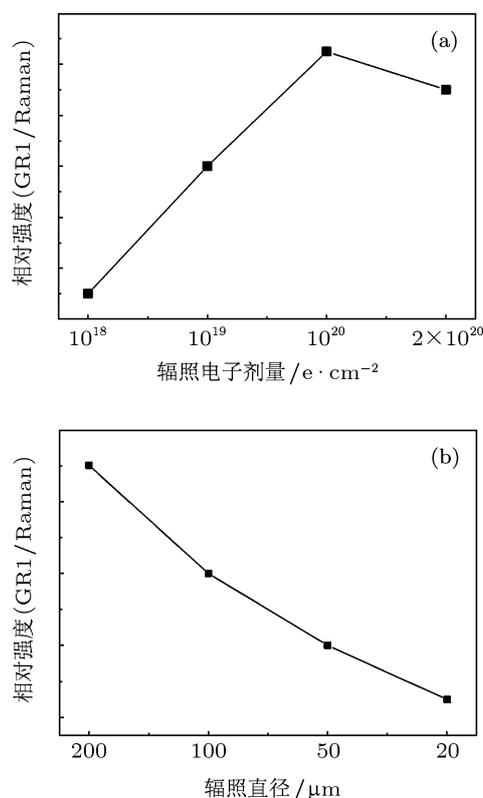


图 1 辐照电子剂量(a)及剂量速率(b)对 GR1 中心的影响结果

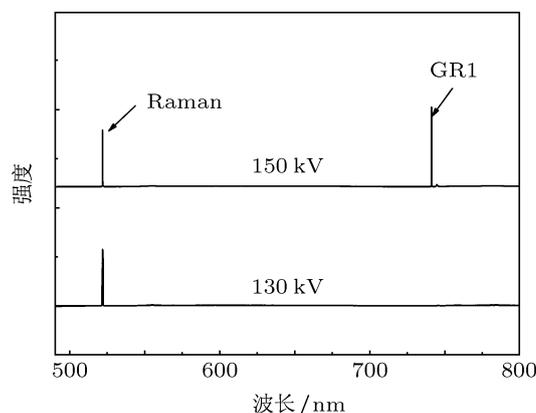


图 2 辐照电压对 GR1 中心的影响

3.3 测试温度的影响

超纯金刚石中 GR1 中心的强度随着温度升高而退化 (见图 3), 该曲线与之前研究硼掺杂金刚石的情况稍有不同, 但退化趋势是一致的 [11]. 我们认为温度升高, 金刚石晶格内多声子参与的热复合概率增大, 激发态接近导带的光学中心最先减弱并消失, 而 GR1 中心距离导带较远, 室温时仍然存在虽然很微弱.

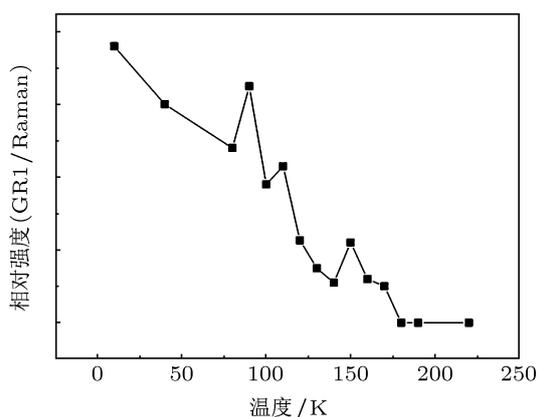


图 3 测试温度对 GR1 中心的影响

3.4 振动结构

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 [12]. 而对于 GR1 中心来说, 其振动结构主要涉及一个能量约 42 meV 的声子, 且可以观察到较为清晰的声子边界 [12].

3.5 光致变色性质

关于负电荷空位 V^- 的光致变色研究较多 [13], 但很少有关于中性空位 V^0 的光致变色研究. 而我们研究部分硼掺杂金刚石时发现, 紫外照射后, GR1 中心减弱, 伴随着 DB1 中心的增强 [11], 并认为是紫外照射后, $V^0 \rightarrow V^+ + e$, 即中性空位被离子化, 同时也验证了 DB1 中心很可能是带正电的空位引起的 [11].

3.6 高温退火

一般来说, 金刚石中间隙碳原子的迁移能约为 1.6 eV, 而空位的迁移能约为 2.3 eV [14]. 与其他间隙

原子相关的点缺陷, 如 3H 中心、580 nm 中心相比, GR1 中心几乎完全被局限在辐照区域内 [15]. 但随着退火温度的升高, 700 °C 以后 GR1 中心强度急剧减弱 (见图 4), 说明此时空位已经可以自由移动了, 这点与吸收光谱结果相同 [7].

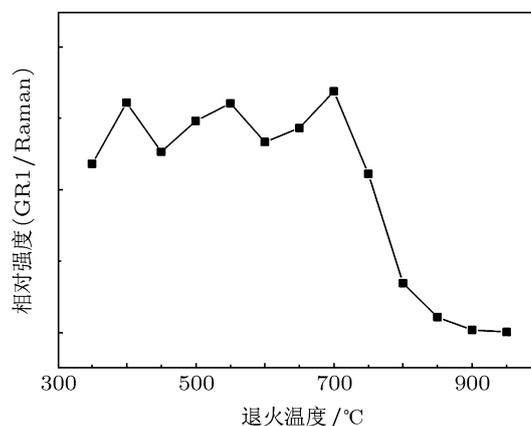


图 4 退火温度对 GR1 中心的影响

3.7 杂质氮的影响

Ib 型金刚石中, 杂质氮含量越高, GR1 中心越弱 (见图 5 是高氮金刚石及超纯金刚石经辐照后的低温 PL 光谱). 一方面是因为杂质原子的存在, 晶体内形成了大量的氮-空位 (NV 中心) [16], 使中性空位的浓度降低; 另一方面, 作为施主原子, 使得金刚石中更易形成带电的空位, 如 ND1 中心 [17]. 而对于 Ia 型金刚石来说, 空位除了被单取代氮原子束缚以 NV 中心形式存在外, 还可以被 A 型团聚的氮原子、三个取代氮原子的原子团或 B 型团聚的氮原子所束缚, 形成 H3 中心 [18] 或 N3 中心 [19], 从而使得 GR1 中心减弱.

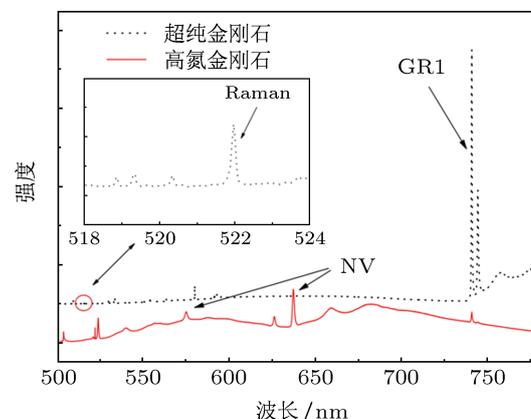


图 5 超纯金刚石及高氮金刚石经辐照后的 PL 光谱

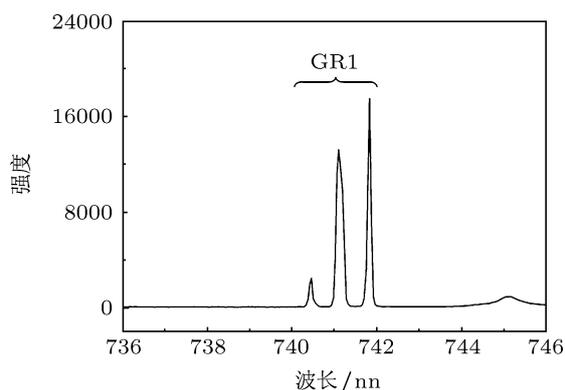


图6 应力对 GR1 中心的影响

3.8 外加场的影响

金刚石在生长过程及电子辐照过程中, 都会在局部产生应力, 局部应力处发现 GR1 中心发生分裂 (见图 6). 认为当局部应力作用于空位时, 由于空

位的柔韧系数较大^[20], 故低温 PL 光谱中空位对应的零声子线发生分裂. 我们没有研究其他场, 如电场、磁场等对 GR1 发光的影响. 但吸收光谱研究发现^[21], 电场中 GR1 中心没有发生分裂, 但具有线性斯塔克效应, 认为它属于 Td 对称性; 磁场中 GR1 中心也没有分裂.

4 结论

高于 150 kV 电压下辐照金刚石后都会观察到 GR1 中心, 认为是由中性空位引起的, 其强度对实验参数的依赖性较大, 且随着氮含量增加而减弱. 中性空位具有很强的振动耦合, 其振动与一个能量约 42 meV 声子有关; 当局部应力作用于空位时 GR1 中心发生分裂; 研究还发现空位在 750 °C 退火后就可以自由移动了.

感谢 De Beers 公司为本实验提供了许多研究试样, 感谢 Bristol 大学 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] 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)]
- [3] Mainwood A, Stoneham A M 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 2453
- [4] Clark C D, Ditchburn R W, Dyer H B 1956 *Proc. Royal Soc. A* **234** 363
- [5] Fuchs G D, Dobrovitski V V, Toyli D M, Heremans F J, Weis C D, Schenkel T, Awschalom D 2010 *Nature Phys.* **6** 668
- [6] Abteu T A, Sun Y Y, Shih B C, Dev P, Zhang S B, Zhang P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 146403
- [7] Allers L, Collins A T, Hiscock J 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 228
- [8] Davies G, Collins A T 1993 *Diamond Relat. Mater.* **2** 80
- [9] Kohn W 1954 *Phys. Rev. A* **94** 1409
- [10] Bourgoin J C, Lannoo M 1981 *In Point Defects in Semiconductors* (Vol. 1) (Berlin: Springer)
- [11] Charles S J, Steeds J W, Bulter J E, Evans D J F 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3091
- [12] 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]
- [13] Walker J 1979 *Rep. Prog. Phys.* **42** 1605
- [14] Davies G, Campbell B, Mainwood A, Newton M, Wartkins M, Kanda H, Anthony T R 2001 *Phys. Status Solidi (A)* **186** 187
- [15] Wang K Y, Steeds J, Li Z H 2012 *Diamond Relat. Mater.* **25** 29
- [16] Steeds J W, Sullivan W, Wotherspoon A, Hayes J M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 364219
- [17] Steeds J W, Charles S J, Davis T J, Griffin I 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 397
- [18] Davies G, Nazaré M H, Hamer M F 1976 *Proc. Royal Soc. London A* **351** 245
- [19] van Wyk J A 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** L981
- [20] Mainwood A 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1560
- [21] Davies G, Manson N B 1994 *EMIS Data Reviews Series No 9* by Davies G ed. (London: INSPEC) Chapter 5.3 159

Photoluminescence studies of the neutral vacancy defect known as GR1 centre in diamond*

Wang Kai-Yue¹⁾ Li Zhi-Hong²⁾ Tian Yu-Ming¹⁾† Zhu Yu-Mei²⁾
Zhao Yuan-Yuan¹⁾ Chai Yue-Sheng¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030014, 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 23 September 2012; revised manuscript received 12 November 2012)

Abstract

The single isolate vacancy in diamond exists in three charged states, neutral, negative and positive; and many complicated defects such as di-vacancies, impurities-vacancy complexes could also be formed in diamond. In this paper, we investigate the optical properties of the irradiation-induced neutral vacancy in diamond by low-temperature micro-photoluminescence technology, which will play a guiding significant role in the further studies of the complex defects in diamond.

Keywords: diamond, neutral vacancy, GR1 centre

PACS: 78.55.-m, 61.72.J-, 61.80.Fe, 72.80.Jc

DOI: 10.7498/aps.62.067802

* Project supported by China Scholarship Council (Grant No. 2010625044) and the Doctoral Initiating Project of Taiyuan University of Science and Technology, China (Grant No. 20122044).

† Corresponding author. E-mail: tianyming@163.com