

氧化对单颗粒层纳米金刚石薄膜硅空位发光和微结构的影响

陈隆 陈成克 李晓 胡晓君

Effects of oxidation on silicon vacancy photoluminescence and microstructure of separated domain formed nanodiamond films

Chen Long Chen Cheng-Ke Li Xiao Hu Xiao-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 168101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190422

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190422>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于金刚石体系中氮-空位色心的固态量子传感

Solid quantum sensor based on nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(16): 160301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180788>

利用金刚石氮-空位色心精确测量弱磁场的探索

Measurement of weak static magnetic field with nitrogen-vacancy color center

物理学报. 2017, 66(23): 230601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.230601>

基于金刚石氮-空位色心的精密磁测量

High-resolution magnetometry based on nitrogen-vacancy centers in diamond

物理学报. 2018, 67(16): 167601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181084>

基于金刚石氮-空位色心自旋系综与超导量子电路混合系统的量子节点纠缠

Entanglement of quantum node based on hybrid system of diamond nitrogen-vacancy center spin ensembles and superconducting quantum circuits

物理学报. 2018, 67(7): 070302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172634>

金刚石氮空位色心耦合机械振子和腔场系统中方差压缩研究

Quadrature squeezing of the system consisting of nitrogen-vacancy centers in diamond coupled to cavity field and mechanical resonator

物理学报. 2018, 67(4): 040302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172170>

金刚石氮空位中心自旋量子调控

Quantum control of nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(12): 120302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180755>

氧化对单颗粒层纳米金刚石薄膜硅空位 发光和微结构的影响*

陈隆 陈成克 李晓 胡晓君†

(浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

(2019年3月26日收到; 2019年6月10日收到修改稿)

制备了单个颗粒 (domain) 组成的纳米金刚石薄膜, 薄膜中单个颗粒由尺寸超过 100 nm 的金刚石晶粒与非晶碳复合而成. 对薄膜进行氧化处理后, 其硅空位色心的光致发光强度增强了 22.7 倍. 扫描电镜及拉曼光谱测试结果表明, 不同时间氧化后的样品中存在由尺寸超过 100 nm 的晶粒组成的花瓣状金刚石聚集体, 这些金刚石在较长氧化时间下仍能保持稳定. 氧化后的薄膜内非晶碳大大减少, 金刚石含量增大, 纳米金刚石晶粒充分暴露引起了薄膜发光强度大幅增强, 其发光半峰宽为 5.6—6.0 nm. 继续增加氧化时间, 薄膜的光致发光会因为部分细小纳米金刚石晶粒的损失而略微降低, 但是稳定的大尺寸金刚石晶粒的存在使得薄膜的发光强度依然维持在氧化前的 8.3 倍以上.

关键词: 金刚石, 硅空位色心, 氧化, 光致发光**PACS:** 81.05.ug, 61.72.jn, 64.75.Lm, 78.55.-m**DOI:** 10.7498/aps.68.20190422

1 引言

近年来, 金刚石中的色心缺陷愈发受到关注. 具备良好发光性能的色心金刚石具有广泛的应用前景, 例如生物荧光标记以及单光子发射源^[1-7]. 目前已知的金刚石色心超过 500 种, 其中 10 种以上具备发射单光子的能力^[2-4]. 氮空位色心广泛存在于天然金刚石及爆炸法制备的合成金刚石中. 带负电荷的氮空位色心常温下在 638 nm 处存在光致发光, 其发光寿命为 11—25 ns^[8,9]. 但是, 氮空位色心的光致发光谱中有较大的边带, 导致其发光效率低下, 仅有 4% 的光子集中在其零声子线上^[10]. 与之相对的, 硅空位色心并不如氮空位色心常见,

却因其优异的性能日益受到关注. 硅空位色心的光致发光谱中主要为 738 nm 波长的发光, 集中了 70% 的光子辐射^[11], 并且其寿命极短, 约 1 ns, 发光峰宽可以低至 0.7 nm^[12]. 但是正如硅空位色心在自然界中的稀缺一样, 硅空位纳米金刚石并不如氮空位纳米金刚石那样容易制备.

在采用化学气相沉积方法制备金刚石薄膜时, 来自硅片基底或者设备腔体内石英部件的硅以杂质的形式掺杂到金刚石薄膜中, 从而形成硅空位色心^[13,14]. 热丝化学气相沉积制备的纳米晶金刚石薄膜也具有明显的硅空位色心发光, 这类薄膜为纳米金刚石晶粒与非晶碳的混合物^[15-17]. 非晶碳被认为对金刚石色心光致发光是不利的^[18], 可以通过氧化去除非晶碳, 使含硅空位色心的纳米金刚石晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504325, 50972129, 50602039)、国家自然科学基金联合重点项目 (批准号: U1809210)、国家国际科技合作项目 (批准号: 2014DFR51160)、国家重点研发计划中欧国际合作项目 (批准号: 2016YFE0133200)、浙江省重点研发计划国际科技合作“一带一路”专项 (批准号: 2018C04021) 和浙江省自然科学基金 (批准号: LQ15A040004, LY18E020013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

粒暴露^[18–20],同时氧化改变纳米金刚石表面的终止态,消除化学气相沉积中产生的氢终止对光致发光的淬灭效应,使纳米金刚石呈现硅空位发光^[21].但是,对连续致密的纳米金刚石薄膜进行氧化后,发现600℃氧化一定时间后,氧化仅作用在薄膜数十纳米深的浅表面^[20],其对纳米金刚石薄膜的硅空位发光的影响有限,如果设法增加氧化位点,或许可以进一步增强纳米金刚石薄膜的硅空位色心发光强度.

本文中我们提出制备由纳米金刚石与非晶碳复合颗粒(domain)单层排列组成的单颗粒层纳米金刚石薄膜,薄膜由相互独立的颗粒组成,相比连续致密薄膜能够提供更多的氧化位点.结果表明,单颗粒层纳米金刚石薄膜在氧化后,硅空位发光强度较氧化前增强22.7倍;进一步增加氧化时间,部分极细的纳米金刚石和非晶碳被氧化去除,使得薄膜的硅空位发光强度有所下降;剩余稍大尺寸(超过100 nm)的金刚石晶粒呈现为花状的聚集体;在之后更长时间的氧化下保持稳定,并为薄膜提供一定强度的硅空位发光,其发光峰半峰宽较窄,为5.6–6.0 nm.

2 实验与测试

实验所用的纳米金刚石薄膜由热丝化学气相沉积法制备,所用沉积设备为上海交通大学研制的JUHF CVD001.薄膜沉积在(111)面硅片上,沉积前使用纳米金刚石粉末的丙酮悬浮液打磨30 min进行种晶.薄膜生长参数为:热丝功率2.2 kW,气压1.6 kPa,氢气流量200 sccm,碳源为丙酮,由氢气通入0℃冰水浴的丙酮中带着,通入丙酮中的氢气流量为90 sccm,沉积持续15 min.

样品切割为小块,置于马弗炉氧化,氧化温度设定为600℃,因为更高的温度会在很短的时间内就严重破坏纳米金刚石薄膜^[19,21–24].样品根据不同氧化时间命名,例如未氧化样品命名为OX-0,数字代表氧化时间(min).

样品的表面形貌使用FEI公司的场发射扫描电镜Nova Nano 450观察,本文使用10000倍放大图片观察薄膜颗粒的分布情况,使用50000倍放大图片观察颗粒的具体形貌.使用雷尼绍的可见光拉曼光谱仪采集样品的拉曼光谱以及光致发光谱,激发光波长532 nm,采集光致发光谱时使用0.5 mW

功率,曝光时间1 s.拉曼光谱仪具备面扫的功能,以此采集薄膜的光致发光mapping以表征硅空位发光的强度,采集点步距200 nm,激发光功率0.5 mW,曝光时间0.1 s.

3 结果与分析

图1是单颗粒层纳米晶金刚石薄膜的表面形貌的场发射电镜图片,左侧为放大10000倍的低倍率图片,用于观察金刚石颗粒在薄膜中的分布,右侧为放大50000倍的高倍率图片,用于观察单个颗粒的表面形貌.

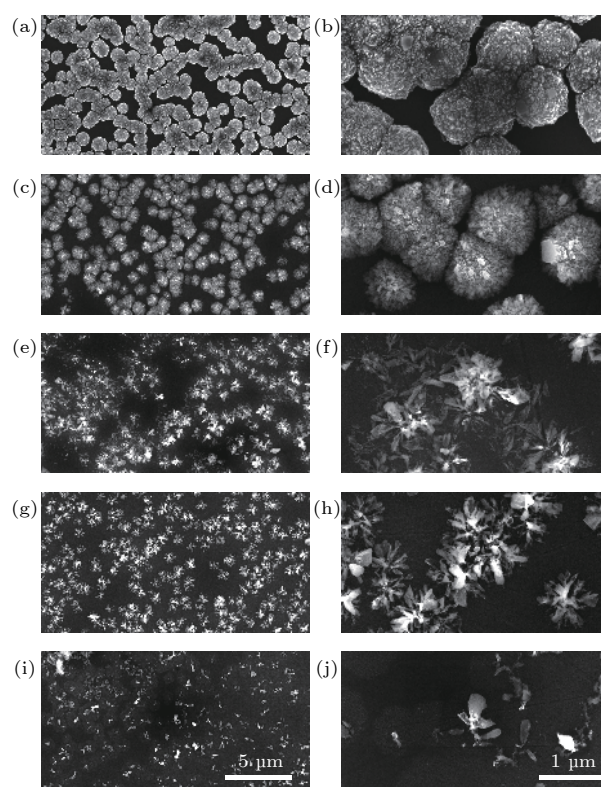


图1 单颗粒层纳米晶金刚石薄膜的表面形貌 (a) OX-0; (b) OX-0; (c) OX-30; (d) OX-30; (e) OX-40; (f) OX-40; (g) OX-130; (h) OX-130; (i) OX-140; (j) OX-140
Fig. 1. Morphology of separated domains formed nanocrystalline diamond film: (a) OX-0; (b) OX-0; (c) OX-30; (d) OX-30; (e) OX-40; (f) OX-40; (g) OX-130; (h) OX-130; (i) OX-140; (j) OX-140.

如图1(a)所示,单颗粒层薄膜由圆球状颗粒组成,颗粒大小较为均匀,部分颗粒紧密连接,这些颗粒相互之间的边界不是特别明显.薄膜本身较不致密,部分区域颗粒明显比较疏松,颗粒间隙较大,颗粒之间可以观察到硅衬底.从高倍率的图1(b)中可以看出,未氧化的样品OX-0表面布满细小的

突起, 颗粒表面完整, 没有明显的破损、凹坑等, 但可以观察到相当多的较大平面, 平面基本呈现为不规则多边形, 随机分布在颗粒上.

图 1(c) 与图 1(d) 为 30 min 氧化后薄膜的表面形貌. 低倍率图片显示, 薄膜中颗粒之间的边界明显, 可以区分单个颗粒, 颗粒的尺寸及疏密程度相比未氧化的样品没有明显变化. 高倍率的图片则显示颗粒表面变得相当粗糙, 表面出现明显的破损, 可以看到明显的大块固体, 也存在部分粗大的类似毛绒状的结构. 未氧化样品中的大平面依然可以观察到平面并没有明显破损, 平面底下部分暴露, 因而整个块状固体呈现出明显的平台状结构. 上述粗大的毛绒状结构与平台状结构为同一类结构, 其区别在于径向的尺寸大小.

氧化 40 min 后薄膜与颗粒形貌再次出现了明显变化, 颗粒不再呈现圆球形状, 而是呈现细碎的花状, 见图 1(e). 相比 30 min 氧化的样品 OX-30, 其颗粒的疏密程度并没有明显变化, 然而颗粒自身变得细碎, 使得整个薄膜变得稀疏. 对单个颗粒进行观察, 如图 1(f) 所示, 可以看到, 颗粒已经变为由柱状结构^[24]形成的花瓣状结构. 从直径看, 这些柱状结构来自前述粗大的毛绒状结构与平台状结构, 其表面较为光滑, 并没有明显的枝杈, 说明该柱状结构是单一的晶体构成的, 且晶体表面没有二次形核. OX-30 的毛绒状结构在 40 min 氧化后已基本消失, 其消失的可能原因是绒毛结构在氧化后坍塌, 而与其邻近的柱状结构比较光滑, 不能为绒毛结构提供附着点, 并且绒毛结构相互之间被柱状结构隔断, 也无法相互支撑, 导致这一部分结构从薄膜上脱落, 而柱状结构因为直接与衬底牢固连接而得以保留. 这些结构在之后的氧化里保持稳定, 氧化 130 min 样品的图 1(g) 和图 1(h) 可以看到, 无论是颗粒的疏密程度还是单个颗粒的结构都与氧化 40 min 的样品基本保持一致, 并没有明显的变化.

氧化 140 min 后, 如图 1(i) 和图 1(j) 所示, 可以看到颗粒内的柱状结构已经严重氧化. 在 40 min 氧化后, 颗粒已经转化为柱状固体径向分布的花状结构, 之后氧气对晶粒的刻蚀本质上是对这些块状固体的刻蚀. 140 min 氧化后虽然颗粒的花状结构更加残缺不齐, 但是颗粒的分布密度相比 OX-40 甚至 OX-0 都没有明显变化, 见图 1(i), 这可能是因为花状结构中的大尺寸柱状固体为直接在衬

底上形核生长的晶体而不是在金刚石相或非晶碳相上的二次形核生长的金刚石, 因此能很好地附着在衬底上, 或者是大尺寸固体对颗粒与衬底的结合点有更好的保护作用, 使其更难被氧化.

图 2 为样品 OX-0, OX-30, OX-40, OX-130 和 OX-140 的光致发光谱, 激发光波长为 532 nm. 未氧化的样品中, 在 738 nm 处可以看到明显的硅空位光致发光峰, 同时 572 nm 处可以看到金刚石的一阶斯托克斯线^[25-27], 说明未氧化薄膜已经具备较强的硅空位光致发光, 这可能与其表面存在的大小不一的暴露平面有关. 572 nm 附近的拉曼信号与被测样品的量有关, 因此硅空位发光峰与这些拉曼峰的比较可以粗略估计硅空位光致发光强度, 如图 2(b) 所示. 但是, 由于 572 nm 的峰强度低, 难以避免背底荧光的影响, 并且从数值计算的角度看, 572 nm 与 738 nm 峰的强度差距较大, 容易引入巨大的误差, 因此这一方法不适合用于比较薄膜的发光强度. 可以看出, 氧化 30 min 的样品的拉曼信号几乎不可见, 发光峰与拉曼峰的比值显著上升, 硅空位发光强度大幅度增强, 此外 OX-30, OX-40, OX-130 和 OX-140 样品的谱线几乎完全相同, 在 572 nm 处的金刚石峰被埋没不可见, 说明这些样品都呈现相当高强度的硅空位光致发光; 并且发光峰的半峰宽基本保持不变, 边带也没有明显变化, 说明此时薄膜的硅空位光致发光性能相对稳定. 根据扫描电镜图可以判断, 硅空位发光来自花状结构颗粒中作为花瓣的柱状结构, 而这些柱状结构氧化一定时间后, 形貌基本保持稳定, 因而其硅空位发光峰和边带等特征保持稳定.

图 3 为样品 OX-0, OX-30, OX-40, OX-60, OX-130 和 OX-140 的光致发光 mapping 图. 图示为扫描区域在 738 nm 处的发光信号强度, 包含了被金刚石覆盖的区域和没有被金刚石覆盖的区域. 暗色区域在 738 nm 波长处的信号弱, 说明这一区域的硅空位发光极弱或者不呈现硅空位光致发光; 与此相对的亮色区域则表示在 738 nm 波长的信号强, 说明这一区域的硅空位发光强度高或者硅空位色心富集.

光致发光 mapping 的扫描步距为 200 nm, 但是由于激发光光斑直径达 1 μm , 且测试台随着环境振动等因素, mapping 并不能很好地描绘出样品的花状结构. 所有样品中的纳米晶金刚石颗粒都表现为近圆形的亮斑. 未氧化样品整体表现出计数

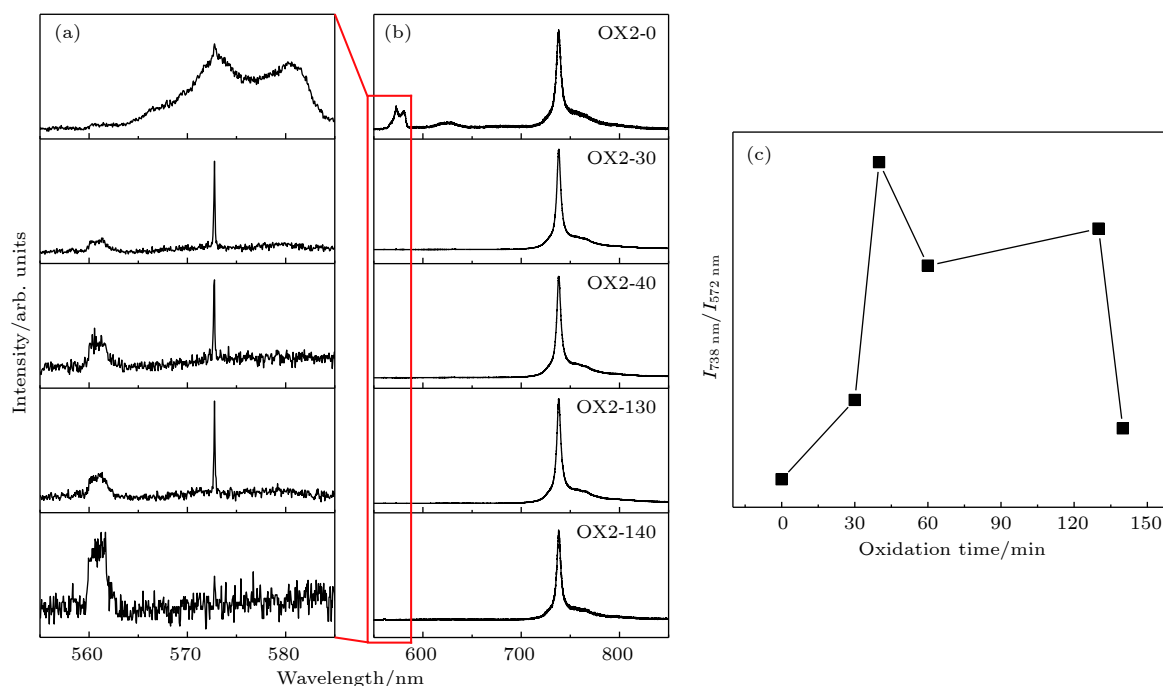


图2 (a) 572 nm 处的金刚石的一阶斯托克斯线; (b) 单颗粒层纳米晶金刚石薄膜的硅空位光致发光谱; (c) 738 nm 波长强度与 572 nm 强度比值随时间变化

Fig. 2. (a) Diamond first Stokes line at 572 nm; (b) SiV photoluminescence spectra of separated domains formed nanocrystalline diamond film; (c) photoluminescence intensity ratio of 738 nm emission and 572 nm emission with different oxidation time.

200—250 单位的 738 nm 波长的发光, 且不同颗粒之间差距不大, 说明被测试区域的硅空位光致发光的情况基本接近, 其呈现有限的硅空位发光. 除了颗粒覆盖处的浅色亮斑外, 还可以看到暗色的薄膜未覆盖区域, 但是此时其面积占比较低. 在 30 min 氧化的图 3(b) 中暗色的区域稍有增加, 并且薄膜覆盖的浅色区域计数明显增加, 达到 6500—9000 单位左右, 甚至出现了计数 10000—11500 单位的亮色区域. 此时薄膜的硅空位发光与未氧化时比较是明显增强的, 出现格外强的区域可能与颗粒的不均匀有关, 因为化学气相沉积对单个颗粒是无法精确控制的, 具体到单个颗粒其发光性能受其金刚石含量、硅杂质含量、硅空位形成率等因素的影响. 在未氧化时, 各个颗粒的硅空位光致发光强度都较低, 并且硅空位发光源可能被遮挡覆盖, 难以接收到激发光, 但是氧化引起薄膜硅空位光致发光增强后, 一些硅空位缺陷富集的区域便显示出相对周边略高的发光强度. 40 min 氧化的图 3(c) 发光斑点已经明显稀疏, 这可能是颗粒本身结构变化引起的, 颗粒开始损耗, 部分颗粒的发光开始下降, 颜色变淡. 同时, 还可以明显地看到相当多的计数约 3500 单位的浅色区域, 其发光明显低于显眼的亮色区域, 也比不呈现硅空位发光的区域强. 结合图 1

扫描电镜观察的结果, 可知这些区域可能是花状结构的体现, 其相比完整的颗粒略显单薄, 因此会显示较低的硅空位发光强度. 值得注意的是图 3(c) 中的亮色区域计数也接近 12000, 与氧化 30 min 的样品相当, 可见这类硅空位缺陷富集区域的光致发光性能受氧化的影响较小. 但是, 图 3(c) 中有较多的低强度发光区域, 氧化 40 min 的薄膜的硅空位发光强度实际上比氧化 30 min 的样品弱. 其硅空位发光强度的降低与花状结构所夹杂的填充物的消失有关. 图 3(d) 氧化 60 min 的情况与氧化 40 min 的情况接近, 低强度硅空位光致发光区域较多, 这一现象与扫描电镜下观察到的结果相符; 两个样品形貌接近, 都是由颗粒氧化后留下的花状结构组成的, 这也间接证实了薄膜硅空位光致发光性能与薄膜中残留的花状结构有关. 值得注意的是图 3(d) 中发光最强的亮色区域计数也在 9000 单位左右, 其数目明显比图 3(c) 少, 但是其计数差距不大. 图 3(e) 中 OX-130 的亮色区域变得稀疏, 其最亮点计数高于图 3(d), 但是其淡色区域也较多, 发光强度与图 3(d) 中的 OX-60 持平. 到 140 min 氧化时, 如图 3(f) 所示, 扫描区域基本被暗色占据, 只有非常稀疏的浅色的发光区域, 并且亮色区域的计数降低到了 5700 单位左右, 对应扫描电镜的结果, 此

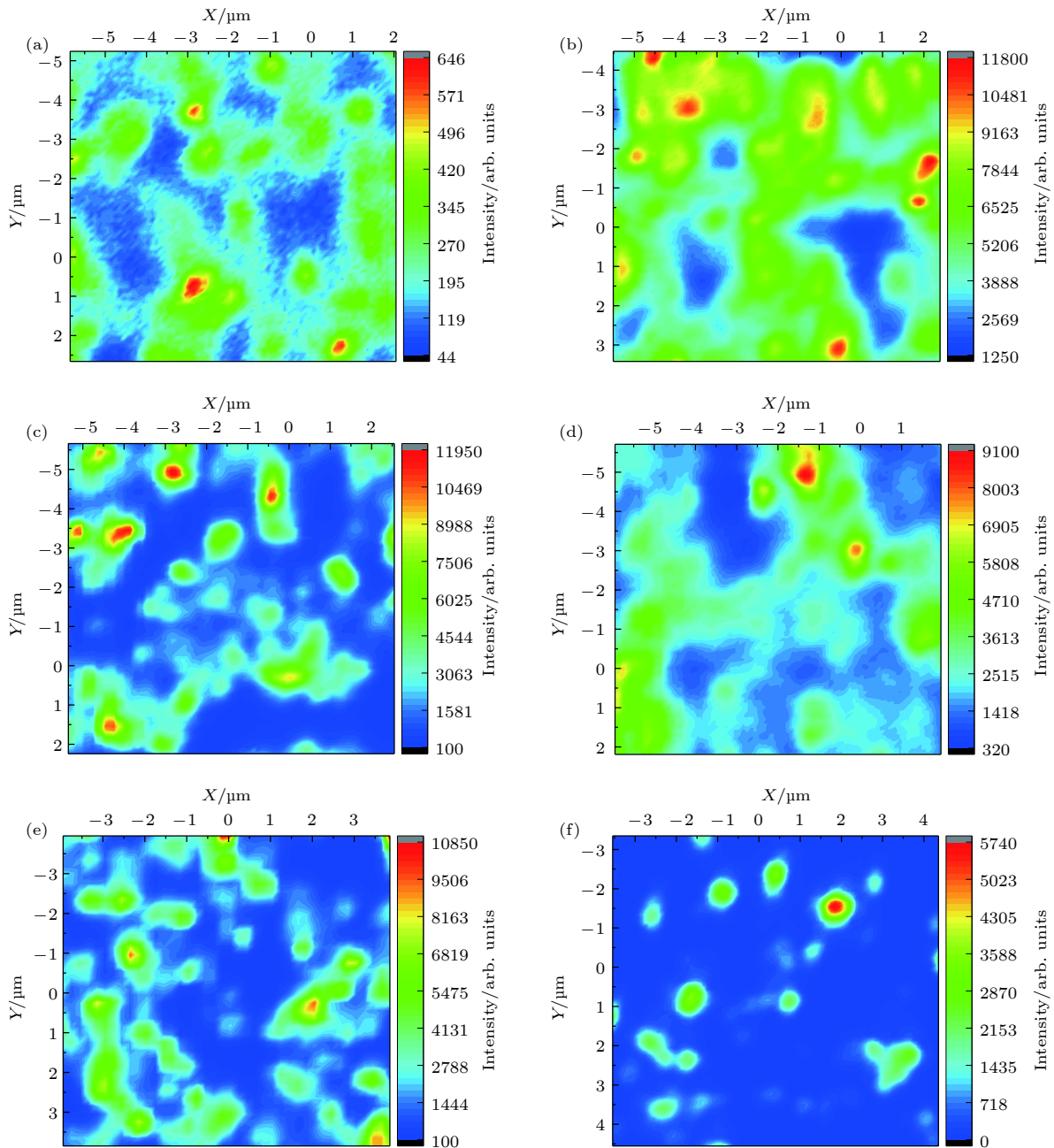


图 3 单颗粒层纳米晶金刚石薄膜的硅空位光致发光 mapping (a) OX-0; (b) OX-30; (c) OX-40; (d) OX-60; (e) OX-130; (f) OX-140

Fig. 3. SiV photoluminescence mapping of separated domains formed nanocrystalline diamond film: (a) OX-0; (b) OX-30; (c) OX-40; (d) OX-60; (e) OX-130; (f). OX-140.

时薄膜里的花状结构明显变得稀疏, 并且可以明显地观察到氧化对花状结构本身的破坏, 这可以证实此时薄膜的硅空位光致发光来自扫描电镜下观察到的花状结构, 并且这一结构能维持一定强度的硅空位光致发光, 受氧化影响较小, 但是较长时间氧化依然会导致这一结构被严重刻蚀, 而使硅空位发光强度出现明显的回落。

图 4 是图 3(a)–(e) 的 mapping 里除暗蓝色

区域以外的区域计数的统计值比较以及样品的光致发光半峰宽. mapping 里除暗蓝色区域以外的区域被认为是具有硅空位发光的, 所以图 4 表明了氧化不同时间的单颗粒层薄膜的硅空位发光强度的变化. 从图 4 中可以看到, 氧化 30 min 后样品的硅空位发光强度明显增强 [21,28], 增强幅度约 22.7 倍. 继续增加氧化时间至 40 min, 可以看到薄膜的硅空位光致发光明显回落, 但是发光强度仍然远比

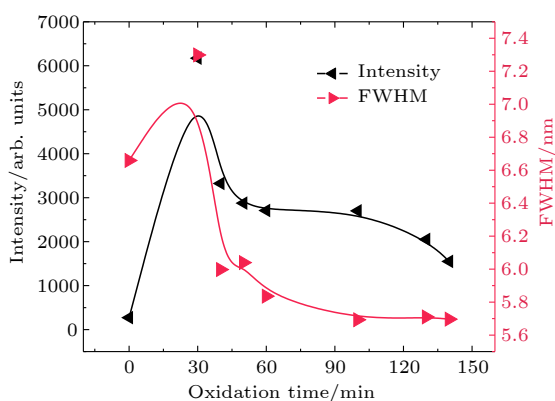


图4 单颗粒层纳米晶金刚石薄膜的硅空位光致发光强度及半峰宽

Fig. 4. SiV photoluminescence intensity and full width at half maximum (FWHM) values.

未氧化时的强度高, 约 18.0 倍. 硅空位发光强度的回落与花状结构之间的毛绒状填充物的消失有关. 这也说明了这些毛绒状结构具有较高的硅空位光致发光效率, 但是其在长时间氧化下稳定性较差. 50 min 氧化后样品的发光强度降低不明显, 但是可以看到误差的缩小, 样品内的发光强度差异降低, 60 min 氧化的样品维持了这个趋势, 这时薄膜的硅空位光致发光主要来自花状结构, 其本身耐氧化, 且增加氧化时间的情况下发光较为稳定, 而其余结构, 例如 30 min 氧化样品里观察到的毛绒状填充物, 在增加氧化时间后被彻底清除, 因此薄膜的硅空位光致发光趋于稳定. 此后的 100 min 氧化样品和 130 min 氧化样品, 其发光强度与 60 min 相比并没有明显变化, 其半峰宽维持在 5.6—6.0 nm, 而 140 min 氧化时花状结构已经明显被氧气刻蚀了, 但是此时其硅空位发光强度相比 130 min 氧化仅是略微降低, 为未氧化时的 8.3 倍, 进一步证明了花状结构中硅空位光致发光的稳定性.

图 5 为不同氧化时间的单颗粒层纳米金刚石薄膜的拉曼光谱及分析得到的物相含量等信息. 拉曼光谱的分峰拟合结果如图 5(a) 所示, 未氧化样品的拉曼光谱可以分为 6 个峰 [15, 29–31], 其中 1332 cm^{-1} 处金刚石峰比较不显眼, 说明样品中的金刚石含量依然有限, 或者金刚石大部分被非晶碳覆盖, 并未被完全检测到. 薄膜里的部分金刚石晶粒以大尺寸平面的形式外露, 从而被激发光照射到产生拉曼散射信号与硅空位光致发光. 1350 cm^{-1} 处的 D 峰与 1580 cm^{-1} 附近的 G 峰非常明显, 且其峰宽较宽, 说明样品中有大量无序的非晶碳 [32,33].

同时 1140 cm^{-1} 与 1470 cm^{-1} 的反式聚乙炔 (trans-polyacetylene, t-PA) 峰也非常明显, 其代表碳氢键的存在, 证明了样品中存在大量的氢终止非晶碳晶界 [31,34,35]. t-PA 的含量说明了此时金刚石晶粒同样存在大量氢终止表面, 尽管未氧化样品呈现了一定程度的发光, 硅空位光致发光仍被极大地抑制.

30 min 氧化后样品的拉曼光谱中仍旧可以清晰地看到 D 峰与 G 峰, 说明此时颗粒中仍然存在较多的石墨等非晶碳. 相比未氧化样品, D 峰与 G 峰的宽化相当明显, 表明非晶碳的无序度和尺寸分布明显增加 [32], 可以解释为非晶碳被氧气刻蚀留下的沟道分割为不同尺寸的小块, 同时氧化也进一步增加了其无序度. 而 t-PA 峰已经明显降低, 其中 1140 cm^{-1} 已经消失, 1470 cm^{-1} 的信号极弱, 说明此时样品中碳氢键基本消失, 氢几乎完全解析附. 这也说明了金刚石晶界被氧气极大地刻蚀, 此时金刚石晶粒的晶界优先于非晶碳被氧化. 金刚石峰变得比较明显, 此时金刚石的含量明显上升.

然而仅仅延长 10 min 氧化时间, 即 40 min 氧化后, 样品的拉曼光谱里仅剩一个金刚石峰, 其他非晶碳的信号基本消失, 说明此时的样品基本上是由金刚石组成的, 不含或者仅含极少量的非晶碳. 值得注意的是, 金刚石峰的半峰宽极窄, 并且没有其他拉曼信号, 非常接近单晶金刚石, 说明样品里的金刚石晶粒是结晶度相当高、尺寸较大的金刚石. 这也证明了扫描电镜下观察到的柱状结构实际上是大尺寸的金刚石晶粒 [24,36].

薄膜在不同时间氧化后的金刚石含量与 t-PA 含量如图 5(b) 所示. 图中向左的箭头标识的为金刚石含量与不同氧化时间的曲线, 金刚石含量通过拟合得到的金刚石峰面积计算得出 [37], 可以看到未氧化时的薄膜中金刚石含量为 41.6%, 这既可能是有较多晶面暴露在激发光下的结果, 也有可能是因为大尺寸晶粒在金刚石中本身体积占比就比较大. 氧化 30 min 后, 薄膜中金刚石含量大幅上升, 达到 85.8%. 40 min 氧化后, 薄膜的金刚石含量则达到了 97.9%, 可以认为非晶碳已经完全去除. 在这之后的更长氧化时间的样品中, 金刚石含量在 95.9%—98.7% 范围内波动, 140 min 氧化后的薄膜金刚石拉曼光谱中仅有一个 1332 cm^{-1} 的金刚石峰. 可见薄膜中的非晶碳以相当快的速度消失, 在稍长的氧化时间后, 非晶碳几乎没有任何残留. 扫描电镜图 1 显示, 长时间氧化后的样品中保

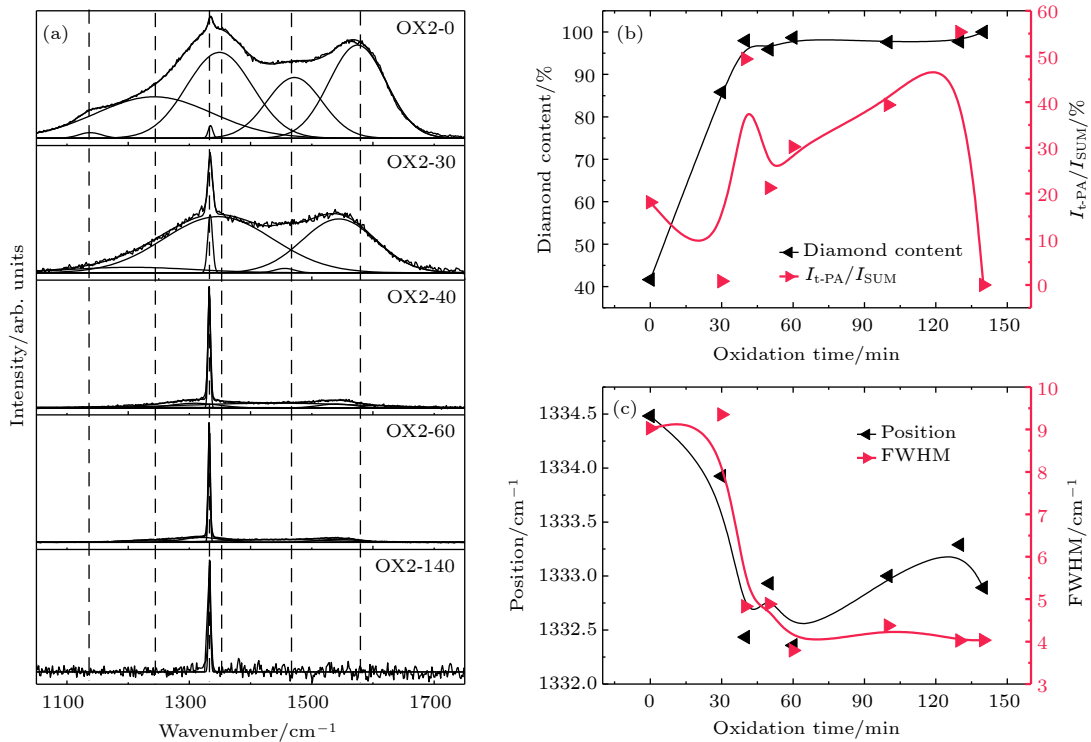


图 5 (a) 不同氧化时间单颗粒层纳米晶金刚石薄膜的拉曼光谱; (b) 金刚石含量与 I_{t-PA}/I_{SUM} 和样品氧化时间的关系; (c) 金刚石峰位置与半峰宽随氧化时间的变化关系

Fig. 5. (a) Raman spectra of variety time oxidized separated domains formed nanocrystalline diamond film; (b) diamond content and I_{t-PA}/I_{SUM} of films with their oxidation time; (c) diamond peak position and FWHM values of films with their oxidation time.

留的为大尺寸的柱状晶粒, 这些柱状结构内不太可能有空间容纳非晶碳, 而柱状结构之间的填充物在氧化后迅速消失, 与此对应的是非晶碳的信号也大幅减弱, 可见薄膜的非晶碳存在于填充物中. 根据填充物氧化之后的毛绒状形貌以及拉曼光谱的分析, 可知填充物是由细小的纳米金刚石晶粒堆积并填充非晶碳而形成的. 填充物消失速度相当快, 可能是因为填充物整块地剥落而不是填充物被彻底地氧化.

反式聚乙炔 t-PA 的含量用 t-PA 峰总面积与所有峰的总面积比值 I_{t-PA}/I_{SUM} 表示, I_{t-PA} 与 I_{SUM} 的比值波动较大, 在 0.8% 至 55.3% 之间. 未氧化时的 I_{t-PA}/I_{SUM} 为 18.1%, 30 min 氧化后 I_{t-PA}/I_{SUM} 降至 0.8%, 拉曼光谱中也很难看到 1140 cm⁻¹ 或 1470 cm⁻¹ 的信号, 说明此时 t-PA 基本消失或者只保留极少的量. 这表示此时金刚石与非晶碳交界处极易氧化, 氧气沿着耐氧化的金刚石晶粒表面对颗粒进行刻蚀, 被氧化区域的 t-PA 中氢很快地解吸附; 与之相对的是石墨等非晶碳的氧化速度显得比较低, 因而在 30 min 氧化后的样品里仍能看到 D 峰与 G 峰. 氧气对金刚石晶粒与非晶碳交界

面的优先刻蚀发生在大尺寸晶粒上时, 颗粒中的填充物与柱状金刚石骨架的连接很快被断开, 填充物失去支撑, 从颗粒上掉落. I_{t-PA}/I_{SUM} 在更长氧化时间下显得毫无规律, 根据图 5(a) 中的拉曼光谱, 此时除了金刚石峰外的其他信号都已降低, 此时 I_{t-PA}/I_{SUM} 受 I_{SUM} 降低的影响较大, 并且 I_{t-PA}/I_{SUM} 的误差极大, 并不可靠. 140 min 氧化的样品没有明显的 t-PA 信号, 此时拉曼光谱里仅有 1332 cm⁻¹ 的金刚石峰.

图 5(c) 是拉曼光谱中金刚石的峰位置与峰宽随氧化时间的变化. 可以看到, 薄膜的金刚石峰位红移, 说明薄膜中的金刚石应力较大. 氧化后的样品金刚石峰位置相比未氧化的样品都有所蓝移, 向 1332 cm⁻¹ 靠近, 这代表着颗粒内金刚石晶粒的应力有所降低, 峰位置变化幅度为 2.0 cm⁻¹ 左右. 超过 30 min 氧化后, 峰位置变化与氧化时间的增加并没有明显的联系, 这说明氧化能降低颗粒中金刚石晶粒的应力, 但是氧化时间的长短对金刚石应力的影响不大. 氧化时间超过 40 min 后, 样品的金刚石峰位置基本上在标准的单晶金刚石的峰附近, 表明样品中的金刚石应力很低或者应力已经去

除. 未氧化样品的金刚石半峰宽为 9.03 cm^{-1} , 30 min 氧化后的金刚石半峰宽为 9.35 cm^{-1} , 比未氧化的样品稍大但仍然比较接近; 然而, 40 min 氧化后, 金刚石半峰宽降低到 4.83 cm^{-1} , 之后保持在 4.00 cm^{-1} 左右, 体现了样品中金刚石晶粒极高的有序度, 这表示图 1 中的花瓣状金刚石晶粒为有序度极高的金刚石, 有利于提高 SiV 色心的发光强度.

4 结 论

对含硅空位色心的单颗粒层纳米金刚石薄膜进行不同时间的氧化处理, 可以发现硅空位光致发光强度获得了明显的增强, 增强幅度可达 22.7 倍. 这一增强与单颗粒层纳米金刚石薄膜氧化后金刚石晶粒的暴露面积增大有关. 在薄膜内的单个颗粒中, 大尺寸的柱状金刚石晶粒沿颗粒中心向外辐射分布, 形成花状的金刚石聚集体, 以此作为单个颗粒的骨架, 在花状结构的花瓣之间填充稍小的纳米金刚石晶粒与非晶碳的混合物, 从而形成一个完整的颗粒. 花状金刚石聚集体暴露在外的金刚石晶面可以为单颗粒层薄膜提供有限的硅空位光致发光. 短时间氧化后, 在更充分暴露的花状金刚石聚集体与花瓣间混杂的小尺寸纳米金刚石的共同作用下, 薄膜的硅空位发光显著增强. 然而继续增加氧化时间, 花瓣间的纳米金刚石与非晶碳的混合物在极短的时间内消失, 说明花状金刚石晶粒聚集体与非晶碳的结合并不牢固. 此时薄膜损失一部分硅空位光致发光, 但是剩余的花状金刚石晶粒聚集体仍能保持相当强的发光, 且具有良好的抗氧化性, 能在相当长的氧化时间内保持硅空位发光的稳定, 半峰宽维持在 $5.6\text{--}6.0\text{ nm}$, 且强度依然达到氧化前的 8.3 倍.

参考文献

[1] Aharonovich I, Englund D, Toth M 2016 *Nat. Photon.* **10** 631
 [2] Aharonovich I, Castelletto S, Simpson D A, Su C H, Greentree A D, Prawer S 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 076501
 [3] Aharonovich I, Neu E 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 911
 [4] Schröder T, Mouradian S L, Zheng J, Trusheim M E, Walsh M, Chen E H, Li L, Bayn I, Englund D 2016 *J. Opt. Soc. Am. B* **33** B65
 [5] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, Degen C L 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 83

[6] Muller T, Hepp C, Pingault B, Neu E, Gsell S, Schreck M, Sternschulte H, Steinmüller-Nethl D, Becher C, Atature M 2014 *Nat. Commun.* **5** 3328
 [7] Merson T D, Castelletto S, Aharonovich I, Turbic A, Kilpatrick T J, Turnley A M 2013 *Opt. Lett.* **38** 4170
 [8] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Hollenberg L C L 2013 *Phys. Rep.* **528** 1
 [9] Aharonovich I 2014 *Nat. Photon.* **8** 818
 [10] Jelezko F, Wrachtrup J 2006 *Phys. Status Solidi A* **203** 3207
 [11] Rogers L J, Jahnke K D, Teraji T, Marseglia L, Muller C, Naydenov B, Schauffert H, Kranz C, Isoya J, McGuinness L P, Jelezko F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4739
 [12] Neu E, Albrecht R, Fischer M, Gsell S, Schreck M, Becher C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 245207
 [13] Dragounová K, Izák T, Kromka A, Potůček Z, Brykner Z, Potocký Š 2018 *Appl. Phys. A* **124** 219
 [14] Hu X J, Ye J S, Liu H J, Shen Y G, Chen X H, Hu H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053524
 [15] Klauser F, Steinmüller-Nethl D, Kaindl R, Bertel E, Memmel N 2010 *Chem. Vapor Depos.* **16** 127
 [16] Lin S C, Yeh C J, Kurian J, Dong C L, Niu H, Leou K C, Lin I N 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 183701
 [17] Wilson J I B, Walton J S, Beanson G 2001 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121** 183
 [18] Osswald S, Yushin G, Mochalin V, Kucheyev S O, Gogotsi Y 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 11635
 [19] Pu J C, Wang S F, Sung J C 2010 *J. Alloy. Compd.* **489** 638
 [20] Huang K, Hu X, Xu H, Shen Y, Khomich A 2014 *Appl. Surf. Sci.* **317** 11
 [21] Mei Y, Fan D, Lu S, Shen Y, Hu X 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 225107
 [22] Nimmagadda R R, Joshi A, Hsu W L 1990 *J. Mater. Res.* **5** 2445
 [23] Obratsov A N, Kopylov P G, Chuvilin A L, Savenko N V 2009 *Diamond Relat. Mater.* **18** 1289
 [24] Zolotukhin A, Kopylov P G, Ismagilov R R, Obratsov A N 2010 *Diamond Relat. Mater.* **19** 1007
 [25] Hei L F, Zhao Y, Wei J J, Liu J L, Li C M, Lü F X 2017 *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **24** 1424
 [26] Mildren R P, Butler J E, Rabeau J R 2008 *Opt. Express* **16** 18950
 [27] Reilly S, Savitski V G, Liu H, Gu E, Dawson M D, Kemp A J 2015 *Opt. Lett.* **40** 930
 [28] Hu X J, Li N 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 088102
 [29] Dychalska A, Fabisiak K, Paprocki K, Makowiecki J, Iskaliyeva A, Szybowicz M 2016 *Mater. Des.* **112** 320
 [30] Prawer S, Nugent K W, Jamieson D N, Orwa J O, Bursill L A, Peng J L 2000 *Chem. Phys. Lett.* **332** 93
 [31] Prawer S, Nemanich R J 2004 *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **362** 2537
 [32] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
 [33] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
 [34] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405
 [35] Ferrari A C, Robertson J 2004 *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **362** 2477
 [36] Fecher J, Wormser M, Rosiwal S M 2016 *Diamond Relat. Mater.* **61** 41
 [37] Sails S R, Gardiner D J, Bowden M, Savage J, Rodway D 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 589

Effects of oxidation on silicon vacancy photoluminescence and microstructure of separated domain formed nanodiamond films^{*}

Chen Long Chen Cheng-Ke Li Xiao Hu Xiao-Jun[†]

(*College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China*)

(Received 26 March 2019; revised manuscript received 10 June 2019)

Abstract

In order to increase the oxidation sites for enhancing the Si-V photoluminescence intensity of nanocrystalline diamond films, we prepare nanocrystalline diamond films; these films each are comprised of separated domains and oxidized for different times. Each single domain consists of nanodiamond grains with a size of larger than 100 nm and amorphous carbon. In the gaps between domains of separated domain there is formed a film that allows more sites to contact air to ensure the efficient oxidation of the film. As a result, silicon vacancy photoluminescence intensity of the separated domain forming the film is largely enhanced by about 22.7 times after oxidation. The SEM images and Raman spectra of oxidized samples show that the film contains flower-shaped diamond aggregates, each of which is comprised of radially arranged diamond grains. The mixture of nanodiamond grains and amorphous carbon fills the gaps between diamond petals. These fillers disappear after long-term oxidation, but the diamond petals stay stable. Raman spectra show that the amount of amorphous carbon largely decreases after oxidation, while diamond content apparently rises. Hydrogen is desorbed from the film after short-time oxidation according to Raman spectra, thus the quenching effect on silicon vacancy photoluminescence caused by hydrogen termination of diamond surface state is removed. Diamond petals of large size and nanodiamond grains in the fillers are both silicon vacancy photoluminescence sources of the film; the exposed diamond flats on the surface of unoxidized domains provide limited silicon vacancy photoluminescence for the film. The sufficient exposure of diamond grains after the removal of amorphous carbon leads to the significant enhancement of film's silicon vacancy photoluminescence. With longer-time oxidation, the photoluminescence of film will slightly decrease due to the disappearance of small-sized nanodiamond grains, but the film photoluminescence almost remains stable in both intensity and property due to the stability of large-sized diamond grains. The film after 140-min oxidation remains photoluminescence enhancement, 8.3 times the photoluminescence of the unoxidized sample. The full width at half maximum of photoluminescence peak declines to merely 5.6–6.0 nm because of diamond petals' high degree of order, which is advantageous for diamond silicon vacancy photoluminescence.

Keywords: diamond, silicon vacancy center, oxidation, photoluminescence

PACS: 81.05.ug, 61.72.jn, 64.75.Lm, 78.55.-m

DOI: [10.7498/aps.68.20190422](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190422)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11504325, 50972129, 50602039), Joint Key Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1809210), the International Science Technology Cooperation Program of China (Grant No. 2014DFR51160), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFE0133200), the One Belt and One Road International Cooperation Project from Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2018C04021), and Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant Nos. LQ15A040004, LY18E020013).

[†] Corresponding author. E-mail: huxj@zjut.edu.cn