

氮掺杂金刚石 {100}晶面的缺陷发光特性*

王凯悦¹⁾ 朱玉梅²⁾ 李志宏²⁾ 田玉明^{1)†} 柴跃生¹⁾ 赵志刚¹⁾ 刘开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11月13日收到; 2013年1月5日收到修改稿)

氮是金刚石中最常见的杂质之一, 其对金刚石的缺陷发光具有重要的影响. 氮可以与金刚石中的本征缺陷形成复合缺陷. 本文首先利用阴极射线发光照片 (CL) 对一个高温高压合成的氮掺杂金刚石进行表征, 发现 {100}晶面为蓝色, 然后利用透射电子显微镜 (TEM) 对该晶面进行电子辐照及后续退火处理, 以引入本征点缺陷进而形成含氮的复合缺陷, 并利用低温光致发光光谱 (PL 光谱) 表征其缺陷发光特性, 发现该晶面主要以氮-空位复合缺陷 (NV 中心) 发光为主, 并伴随着较弱的 503 nm 发光.

关键词: 金刚石, 缺陷, 发光

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

DOI: 10.7498/aps.62.097803

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, 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]. 不管是天然金刚石, 还是人造金刚石, 氮都是最主要的杂质. 金刚石中的取代氮原子, 具有五个价电子, 因此为晶胞提供一个额外的电子, 从而在禁带中形成一个施主能级, 约在导带之下 1.7 eV 处^[2]. 同时也使得费米能级由接近禁带的中间位置向氮原子的基态位置移动^[3], 从而也改变了金刚石的电学性质及光学性质.

然而金刚石不同晶面的生长习性是不同的, 氮在各个晶面上的分布也是不同的^[4], 本文主要研究了金刚石中较为常见的 {100}晶面的缺陷发光特性, 利用 TEM 在 {100}晶面引入大量的本征缺陷, 即碳间隙原子及空位, 通过退火处理等方式使得这些点缺陷与杂质氮形成复合缺陷, 进而利用低温 PL 光谱研究这些缺陷的发光特性.

2 实验

本论文的研究试样是由英国 De Beers 公司提供的、高温高压合成的氮掺杂金刚石, 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, 影响发射出来的光信号; 还可以确保光信号强度变化是由缺陷浓度引起的, 而不是由入射光的散射造成的.

为了研究多种氮复合缺陷的发光特性, 本实验中利用 Philips EM430 TEM 对氮掺杂试样进行电子辐照, 其辐照能量最高为 300 keV, 刚好大于金刚石中碳原子的位移阈能 (~97 keV), 从而在金刚石中引入大量简单的点缺陷, 且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, 这样更能有效地控制引入的缺陷数量^[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

* 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) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: tianyming@163.com

He-Cd NUV Class 3B 激光器, 它的波长为 325 nm. 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 ~ 7 K.

表面形貌可由前面的激光显微拉曼光谱仪上配置的显微窗口观察得到, 也可由德国 ZEISS 公司生产的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 获得. CL 照片是由英国 Maidenhead 的 DTC 公司提供的. 退火是在 Bristol 大学的 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, 而其他气氛电炉需要几个小时.

3 结果与讨论

3.1 表面形貌

利用 CL 技术对英国 DTC 公司提供的浅黄色高温高压氮掺杂试样进行表征 (见图 2), 发现试样表面是由很多晶面组成的, 其中 $\{100\}$ 晶面为蓝色、 $\{311\}$ 晶面为蓝白色、 $\{511\}$ 晶面为浅蓝色、 $\{111\}$ 晶面为黑黄色. 试样表面主要以 $\{111\}$ 晶面与 $\{100\}$ 晶面为主, 而 $\{311\}$ 晶面与 $\{511\}$ 晶面为次, 这点与 Woods 等研究的结果较为一致 [5].

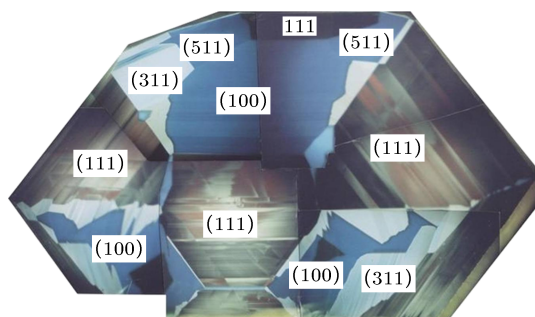


图 1 氮掺杂金刚石的室温 CL 照片 (试样尺寸约长 5 mm × 宽 3 mm × 厚 1 mm)

利用德国 ZEISS 公司生产的场发射 SEM 观察该试样的表面形貌 (见图 2), 可以清晰地观察到 $\{111\}$ 晶面与其他晶面的交界面, 而 $\{311\}$, $\{511\}$ 及 $\{100\}$ 晶面之间的交界面却观察不到 (其中 $\{100\}$ 晶面被 TEM 在 $5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, 300 kV、辐照直径 $\sim 300 \mu\text{m}$ 下进行电子辐照, 且该区域曾经被 800°C 高温退火 30 min, 且该区域的发光延伸出辐照区域 $\sim 200 \mu\text{m}$).

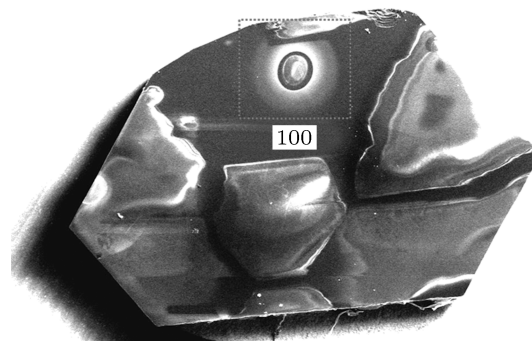


图 2 氮掺杂金刚石的 SEM 照片

3.2 缺陷发光特性

利用 488 nm 激发的低温 PL 光谱研究未经辐照的 $\{100\}$ 晶面, 只可以观察到 522 nm 处的 Raman 峰与 NV 中心 (575 nm 处的 NV^0 中心与 637 nm 处的 NV^- 中心 [6]). 然后在 $5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, 300 keV 下进行电子辐照后, 可以观察到新出现的很强的 3H 中心、GR1 中心、523.7 nm 中心及 626.3 nm 中心 (见图 3). 其中 3H 中心被认为是由两个非常邻近的间隙碳原子引起的, 最有力的依据可由研究含 ^{12}C 与 ^{13}C 各约 50% 试样得出, 其局部振动模分裂成三个, 分别对应着 $^{12}\text{C}\text{-}^{12}\text{C}$, $^{12}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$, $^{13}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$ 三种结构 [7]; 吸收光谱与发光光谱研究都发现, 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 [8-10]; GR1 中心是中性空位引起的 [11].

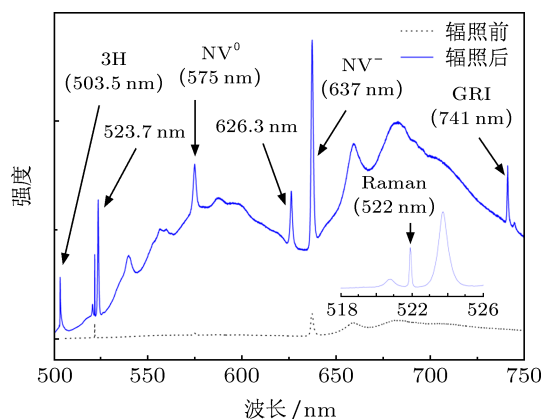


图 3 氮掺杂金刚石 $\{100\}$ 晶面辐照前后在 488 nm 激发 7 K 时的典型 PL 光谱

将上面经电子辐照的试样, 在氩气氛围中 800°C 退火 30 min, 然后利用 488 nm 蓝光激发 7 K 时研究该试样上 $\{100\}$ 晶面的缺陷发光特性 (见图 4). 由图可以观察到 PL 光谱中主要以 NV 中心发光为主. Davies 等研究发现金刚石中间隙原子的

迁移能约为 1.6 eV, 而空位的迁移能约为 2.3 eV^[12]. 一般认为间隙原子在 200—400 °C 退火后就可以自由移动了, 而空位需要在 650 °C 以后才可以自由移动, 因此 800 °C 退火后间隙原子及空位都可以自由移动至辐照区域之外, 使得辐照中心处 GR1 中心等缺陷的发光都减弱消失了^[13]. PL 光谱中还可以观察到 NV 中心具有很强的振动结构^[14], 其中 NV⁰ 中心的振动与一个能量约为 42 meV 的声子有关, 90 meV 声子模认为是该中心的第二序声子伴线; NV⁻ 中心的振动与一个能量约为 67 meV 的声子有关, 130 meV 声子模认为是该中心的第二序声子伴线; 并且两中心在 165 meV 处存在较为明显的声子边界; 另外, 503 nm 附近也存在较弱的发光信号 (最常见的就是位于 503.2 nm 处的 H3 中心及 503.5 nm 处的 3H 中心, 其中 H3 中心被认为是由 A 型团聚的取代氮原子束缚一个空位引起的, 结构为 NVN, 成哑铃状^[15], 该中心的振动与一个能量约为 42 meV 的声子有关^[14], 与 GR1 中心、NV⁰ 中心等不带电的点缺陷振动情况类似, 因此很可能也是中性的).

为了探索 SEM 照片中延伸出辐照区域的发光机理, 我们利用选点扫描比较了辐照中心及边界处的 PL 光谱 (见图 5), 可以看出辐照中心处 3H 中心强度较高, 而边缘处 H3 中心强度较高, 因此认为延伸出辐照区域的光致发光很可能是由 H3 中心引起的. 为了验证这一推论, 我们对辐照区域做面扫描 PL 光谱 (图 6 是 H3 中心及 3H 中心在辐照区域的强度分布情况), 发现 H3 中心在辐照区域边界处强度较高, 而辐照区域中心处强度较高. 可以认为高

温退火后, 多间隙碳原子团可以分解成许多小的间隙碳原子团 (包括涉及两个间隙碳原子的 3H 中心), 而空位扩散至边界处时, 被 A 型团聚的取代氮原子所束缚形成了 H3 中心.

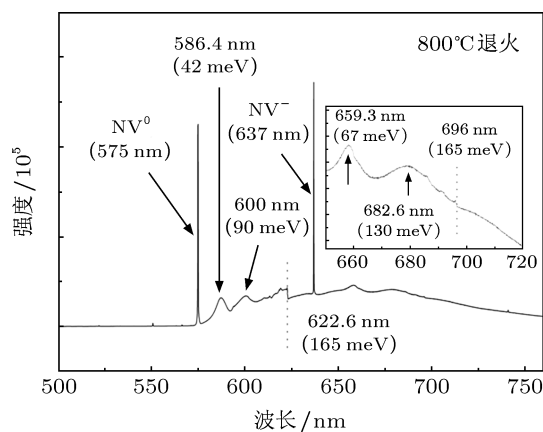


图 4 氮掺杂金刚石 {100} 晶面辐照区域高温退火后 488 nm 激发 7 K 时的典型 PL 光谱

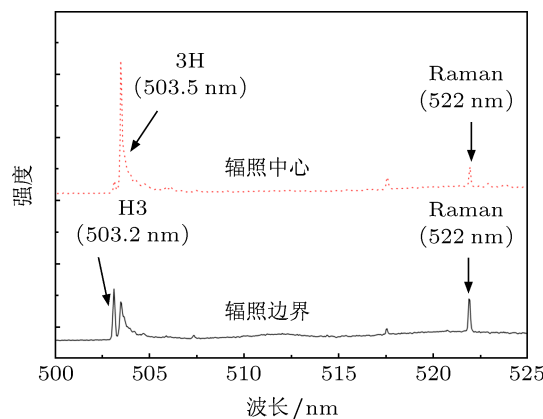


图 5 辐照区域中心处及边界处 488 nm 激发 7 K 时的典型 PL 光谱

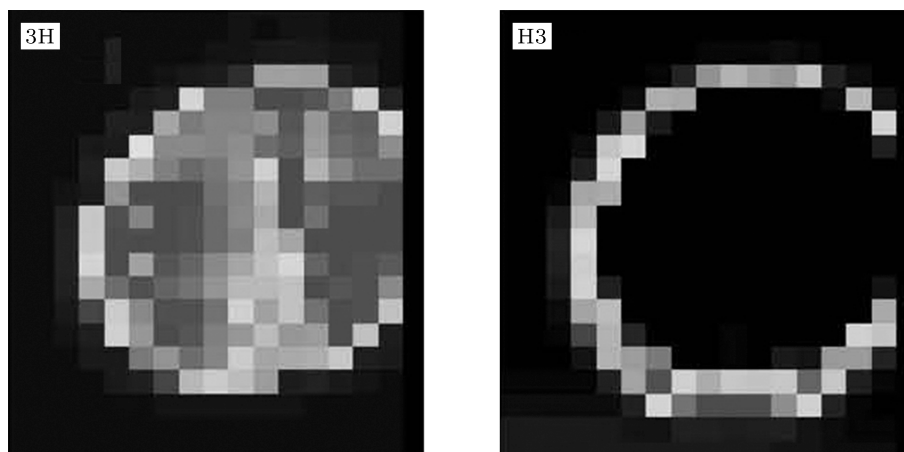


图 6 辐照区域 3H 中心及 H3 中心的发光强度分布情况 (黑色代表最弱, 白色代表最强)

4 结论

利用 CL 照片对一个高温高压合成的氮掺杂金刚石进行表征,发现 {100}晶面为蓝色、{311}晶面为蓝白色、{511}晶面为浅蓝色、{111}晶面为黑黄色.然后利用 TEM 在 {100}晶面进行电子辐照,以引入本征点缺陷从而形成含氮的复合缺陷.利用低温 PL 光谱进行表征发现,{100}晶面的缺陷发光主要包括 3H 中心、523.7 nm 中心及 626.3 nm 中心、NV 中心及 GR1 中心,其中 3H 中心被认为是由两个邻近的间隙原子组成的,而 523.7 nm 中心及 626.3 nm 中心被认为是由含氮的复合缺陷引起的,GR1 中心被认为是由中性空位引起的.800 °C 高

温退火后,该晶面的缺陷发光主要以 NV 中心为主,还伴随着较弱的 3H 中心及 H3 中心,其中 GR1 中心、523.7 nm 中心及 626.3 nm 中心被退火掉.研究还发现辐照区域 3H 中心发光较强,H3 中心较弱但在辐照边界处强度较高,认为是高温退火后,多间隙碳原子团可以分解成许多小的间隙碳原子团,包括涉及两个间隙碳原子的 3H 中心,而空位扩散至边界处时,被 A 型团聚的取代氮原子所束缚形成了 H3 中心.

感谢英国 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] Jones R, Goss J P, Briddon P R 2009 *Phys. Rev. B* **80** 033205
- [3] Collins A T 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 3743
- [4] Kanda H 2007 *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **17** 105
- [5] Woods G S, Lang A R 1975 *J. Crystal Growth* **28** 215
- [6] Steeds J W, Charles S J, Davis T J, Griffin I 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 397
- [7] Steeds J W, Davis T J, Charles S J, Hayes J M, Butler J E 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1847
- [8] Collins A T, Rafique S 1979 *Proceedings of the Royal Society of London A* **367** 81
- [9] Collins A T, Dahwich A 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 1959
- [10] Wang K, Steeds J, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **23** 162
- [11] Wang K Y, Li Z H, Tian Y M, Zhu Y M, Zhao Y Y, Chai Y S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 067802 (in Chinese) [王凯悦,李志宏,田玉明,朱玉梅,赵媛媛,柴跃生 2013 物理学报 **62** 067802]
- [12] Davies G, Campbell B, Mainwood A, Newton M, Wartkins M, Kanda H, Anthony T R 2001 *Physica Status Solidi (a)* **186** 187
- [13] Wang K, Steeds J, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **25** 29
- [14] Wang K, Li Z, Zhang B, Zhu Y 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]
- [15] Davies G, Nazaré M H, Hamer M F 1976 *Proceedings of the Royal Society of London A* **351** 245

The defect luminescences of $\{100\}$ sector in nitrogen-doped diamond*

Wang Kai-Yue¹⁾ Zhu Yu-Mei²⁾ Li Zhi-Hong²⁾ Tian Yu-Ming^{1)†}
Chai Yue-Sheng¹⁾ Zhao Zhi-Gang¹⁾ Liu Kai¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030014, Chin)

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

(Received 13 November 2012; revised manuscript received 5 January 2013)

Abstract

Nitrogen is one of the most commonly-observed impurities in diamond, and affects the luminescence of these defects greatly. The complexes could be obtained from the nitrogen atom trapping the native defects such as self-interstitials, vacancies. In this study, a high-pressure and high-temperature synthesized nitrogen-doped diamond was characterized by cathode luminescence (CL) image, and the results showed that the blue region of this sample is the $\{100\}$ growth sector. The $\{100\}$ sector was then electron-irradiated in transmission electron microscope (TEM) and subsequently annealed at high temperatures so as to introduce the native defects to further form the nitrogen-containing complexes. All the optical properties of these defects in diamond were investigated by the low temperature photoluminescence (PL) spectra. The PL of $\{100\}$ sector dominated the strong luminescence of nitrogen-vacancy (NV) complexes together with a weak 503 nm signal.

Keywords: diamond, defect, luminescence

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

DOI: 10.7498/aps.62.097803

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

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