

# 微波等离子化学气相沉积法制备高浓度 金刚石-空位色心及其性能研究

刘厚盛<sup>1)†</sup> 郭世峰<sup>1)</sup> 陈明<sup>1)</sup> 张国凯<sup>1)</sup> 郭崇<sup>1)</sup> 高学栋<sup>2)3)</sup> 蔚翠<sup>2)3)‡</sup>

1) (豫西集团中南钻石有限公司, 南阳 473264)

2) (中国电子科技集团公司第十三研究所, 石家庄 050051)

3) (河北半导体研究所, 固态微波器件与电路全国重点实验室, 石家庄 050051)

(2024年10月15日收到; 2024年11月13日收到修改稿)

金刚石氮-空位 (NV) 色心在室温下稳定性好, 电子自旋相干时间长, 能被激光和微波操控, 是量子探测领域最具潜力的结构. 本研究采用微波等离子化学气相沉积法 (MPCVD) 制备具有较高氮含量的金刚石单晶, 以构建高浓度 NV 色心. 通过在前驱体气体中掺杂不同含量的氮原子, 解决了高氮条件下长时间生长金刚石单晶出现的诸多问题, 制备氮含量约为 0.205, 5, 8, 11, 15, 36 和 54 ppm ( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ ) 的高氮金刚石单晶. 初步确定了前驱体气体中氮含量与进入到金刚石单晶晶格中氮含量的关系平均约为 11, 氮原子在金刚石单晶中主要以聚集态氮和单个替位  $N^+$  形式存在. 对高氮金刚石单晶进行电子辐照, 显著提升了金刚石 NV 色心浓度, 并对辐照后 NV 色心材料的磁探测性能进行验证.

**关键词:** 金刚石单晶, 高氮, 氮-空位色心, 傅里叶变换红外光谱, 磁探测

**PACS:** 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.30.kf

**DOI:** 10.7498/aps.74.20241438

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241438

## 1 引言

氮原子是金刚石中常见的杂质, 金刚石晶体中氮原子替代一个碳原子, 结合周围的空穴, 形成氮-空位 (NV) 色心<sup>[1-4]</sup>. NV 色心的电子基态是一种自旋三重态系统, 可在室温工作, 具有可初始化、易于操控和检测, 以及毫秒级自旋相干时间等特点, 可实现对磁场、电场、温度、应力等物理量的精密测量<sup>[5]</sup>. 近十年来, 关于 NV 色心的自旋操控一直是研究热点. 在弱磁测量方面, 利用 NV 色心的测量方法灵敏度比一般磁场测量仪器的灵敏度更高<sup>[6-9]</sup>. 在量子计算方面, 基于 NV 色心系统, 其相干时间长且室温可操作, 可显著减少计算时间. 通过 NV

色心的光纤传感器, 可测量细胞温度、检测磁性纳米颗粒的浓度<sup>[5]</sup>.

在单个 NV 色心或 NV 色心浓度较低时, 对温度、磁场、电场的变化反应不够灵敏, 对测量设备要求较高, 在一定范围内, NV 色心浓度越高, 均匀性越好, 对物理量的检测灵敏度越高, 因此需要在金刚石单晶中掺杂足够浓度的氮原子以形成高浓度 NV 色心<sup>[10]</sup>. 目前, 人工合成金刚石单晶的方法主要是高温高压法 (HPHT) 和微波等离子化学气相沉积法 (MPCVD), HPHT 法合成高氮金刚石单晶, 常采用含氮化合物作为氮源, 如  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ,  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  等<sup>[11-14]</sup>, 氮浓度最高可超 1000 ppm ( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ ), 但是 HPHT 法制备的高氮金刚石氮元素分布不均匀, 尺寸大多小于 1 mm, 氮含量

† 通信作者. E-mail: [hsliu\\_cvddiamond@163.com](mailto:hsliu_cvddiamond@163.com)

‡ 通信作者. E-mail: [yucui1@163.com](mailto:yucui1@163.com)

过高时, 金刚石单晶质量不高.

MPCVD 法可制备较大尺寸的高氮金刚石单晶, 且在金刚石单晶生长过程中定量添加氮元素, 目前, 关于 MPCVD 法制备高氮金刚石的报道较少, 本文总结了高氮金刚石工艺生长方法, 对金刚石单晶中氮原子的存在方式进行研究分析, 通过电子辐照, 构建了较高浓度的金刚石 NV 色心, 验证其磁探测性能.

## 2 实验

本实验使用国产 6 kW, 2.45 GHz 圆柱腔体式微波等离子体化学气相沉积设备 (MPCVD) 制备的高氮金刚石单晶, 采用的衬底为中南钻石公司生产的 (100) 晶面 CVD 金刚石单晶, 尺寸约为 11 mm×11 mm, 金刚石单晶衬底在放入沉积腔体之前, 依次经过丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗 15 min, 观察表面无吸附杂质. 实验中使用的氢气 ( $H_2$ ) 和甲烷 ( $CH_4$ ) 的纯度为 99.9999%(体积分数), 氧气 ( $O_2$ ) 和氮气 ( $N_2$ ) 纯度为 99.999%(体积分数), 优化后的生长工艺参数如表 1 所示, 样品在生长之前先经过 H/O 刻蚀,  $H_2$  流量为 400 sccm ( $1 \text{ sccm} = 1 \text{ cm}^3/\text{min} @ (0 \text{ }^\circ\text{C}, 1.01 \times 10^5 \text{ Pa})$ ),  $O_2$  流量为 2 sccm, 刻蚀温度 700  $^\circ\text{C}$ , 刻蚀时间为 0.5 h.

采用徕卡 DM2700 M 金相显微镜观察金刚石单晶样品表面形貌. 通过赛默飞傅里叶变换红外光谱对金刚石单晶内部氮含量及存在形式进行表征, 扫描范围 700—3500  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 64 次. 氮含量定量分析表征采用二次离子质谱 (SIMS). 光致发光光谱 (PL) 采用 532 nm 激光进行激发, 荧光光谱的测量采用光谱仪 (HORIBA, iHR550) 来完成. NV 色心磁探测性能验证采用的是自行搭建的共聚焦光探测磁共振系统.

## 3 结果与讨论

氮原子在 CVD 金刚石单晶生长过程中起至关重要的作用, 能够有效抑制金刚石单晶在生长过程中出现多晶, 促进金刚石外延层平稳生长. 但是, 在生长时掺杂较多的氮原子, 也会出现质量问题, 如图 1 所示为 4 种高氮条件下生长金刚石易出现的问题, 分别为图 1(a) 局部晶面翘起、图 1(b) 多晶、图 1(c) 裂纹和图 1(d) 裂缝. 图 1(a) 所示局部晶面翘起在金刚石低氮条件正常生长过程中并不常见, 当氮含量掺杂量超过正常生长所需时, 金刚石局部应力不均匀, 易先产生一些环形裂纹, 在之后的持续生长过程中, 裂纹处生长速度过快, (100) 晶面逐渐被抬高, 且面积逐渐缩小, 形成图 1(a) 所示缺陷. 如图 1(c) 所示, 高氮金刚石单晶外延生长后, 内部可以观察到长且深的裂纹, 严重时易贯穿到衬底. 这是由于提高氮含量会显著提高金刚石内部应力, 导致裂纹萌生<sup>[15]</sup>. 图 1(d) 所示缺陷为表面裂缝. 氮掺杂量过高时, 金刚石单晶外延层的生长速度也较快, 其表面起伏逐渐变得明显, 相邻位置厚度偏差逐渐变大, 随着外延生长的进行, 相邻厚度偏差较大的区域无法有效融合, 形成裂缝, 生长后期裂缝宽度将不断变大. 这些问题使得生长过程难以长时间进行, 无法继续增大金刚石单晶厚度.

通过不断优化甲烷和氧气比例, 得到表 1 所示工艺参数, 可长时间外延生长高氮金刚石单晶, 得到如图 2 所示不同氮含量的金刚石样品, 随着氮含量的增大, 金刚石单晶表面台阶流宽度逐渐变宽, 最终表面台阶流消失, 表面变得光滑, 并且金刚石样品的颜色逐渐变深, 由浅棕色转变为黑色, 单次生长厚度可超过 2 mm, 除边缘出现微裂纹, 内部无明显缺陷. 如图 3 所示, 随着前驱体气体中氮含量的不断增大, 金刚石单晶生长速度也逐渐增大,

表 1 生长工艺参数 ( $1 \text{ Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ )  
Table 1. Growth process parameters ( $1 \text{ Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ ).

样品编号	$CH_4/\text{sccm}$	$H_2/\text{sccm}$	N 掺杂量/ppm	$O_2/\text{sccm}$	微波功率/kW	生长压力/Torr	生长温度/ $^\circ\text{C}$	生长时间/h
1	9	300	3	0.8	5	180	880	100
2	9	300	60	0.8	5	180	880	100
3	9	300	90	0.8	5	180	880	100
4	9	300	120	0.8	5	180	880	100
5	9	300	150	0.8	5	180	880	100
6	9	300	350	0.8	5	180	880	100
7	9	300	480	0.8	5	180	880	100

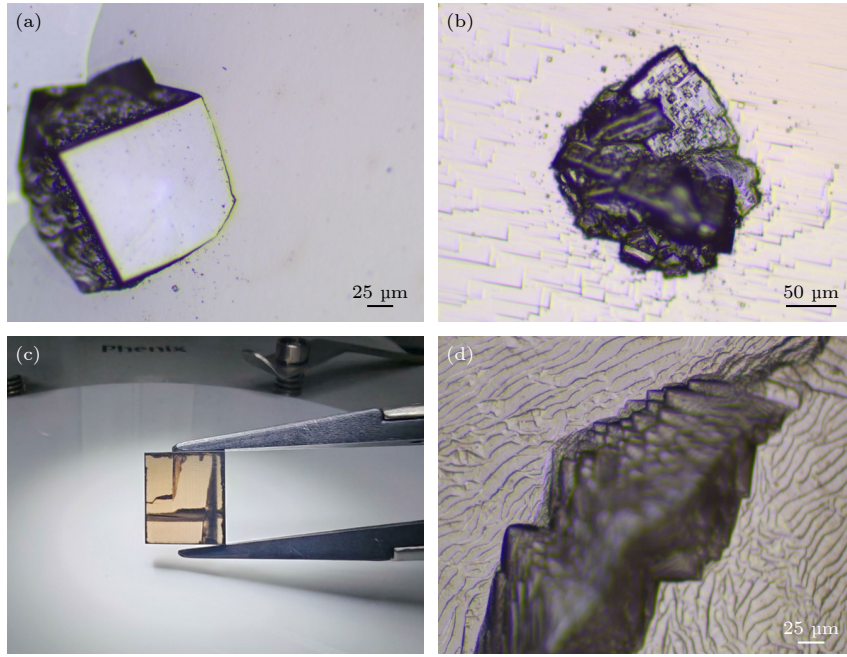


图 1 金刚石单晶生长缺陷 (a) 局部翘起; (b) 多晶; (c) 裂纹; (d) 裂缝

Fig. 1. Growth defect of diamond single crystals: (a) Local warped crystal faces; (b) polycrystalline; (c) cracks; (d) crevice.

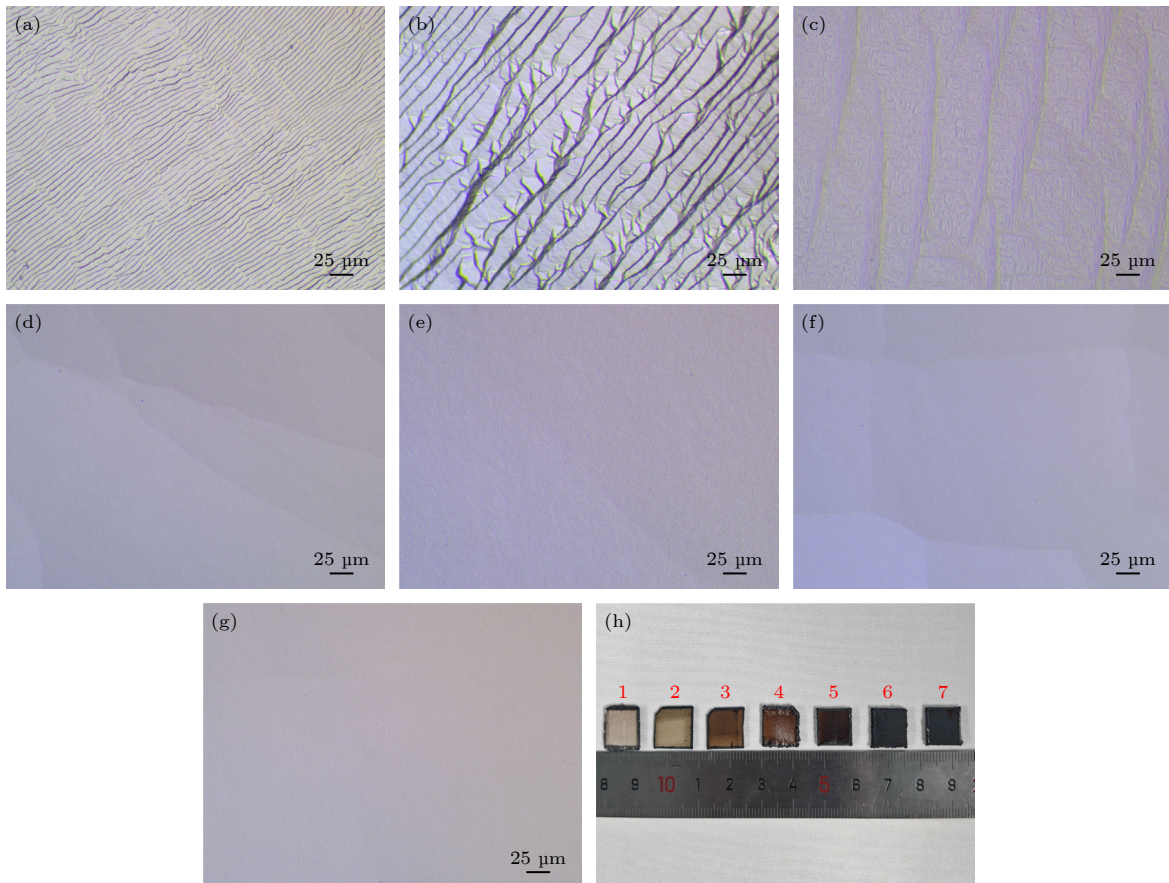


图 2 不同氮含量金刚石单晶表面形貌和实物图 (a) 1号; (b) 2号; (c) 3号; (d) 4号; (e) 5号; (f) 6号; (g) 7号; (h) 样品实物图

Fig. 2. Surface morphologies and pictures of different nitrogen content diamond single crystals: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5; (f) Sample 6; (g) Sample 7; (h) pictures of different samples.

测量各样品四周边缘和中心点的厚度值, 计算平均生长速度分别为 8.3, 10.2, 13.3, 15.2, 19.8, 25.6, 26.1  $\mu\text{m}/\text{h}$ . 增大氮原子掺杂量对提高金刚石单晶生长速度的作用非常明显, 氮原子一方面有利于加快金刚石生长所需基团的生成速率 [16], 如  $-\text{CH}_3$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 另一方面氮原子有利于金刚石生长表面饱和和氢原子的脱附, 促进金刚石单晶外延层的生长 [17]. 此实验中, 在甲烷占比不变的情况下, 气体中氮原子掺杂量增大到 350 ppm 后, 继续增大氮原子掺杂量, 金刚石单晶生长速度难以继续增大, 外延层表面开始出现图 1 所示的缺陷问题.

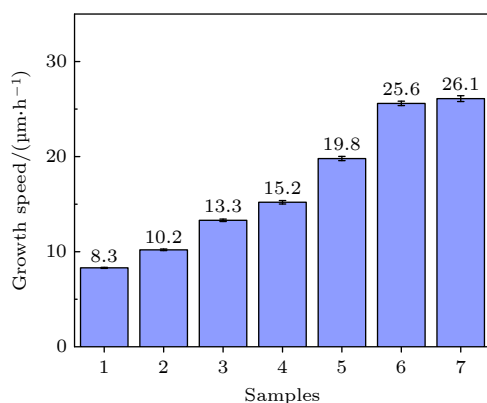


图 3 不同氮含量金刚石单晶生长速度

Fig. 3. Growth speeds of different nitrogen content diamond single crystals.

图 4 是不同参数下金刚石单晶氮含量定量分析结果, 从图 4 可以看出, 金刚石单晶生长后氮含量远低于前驱体气体中掺杂的氮含量. 随着掺氮量的增大, 1—7 号样品氮含量依次为 0.205, 5, 8, 11, 15, 36 和 54 ppm. 计算前驱体气体中氮含量与金刚石单晶外延层氮含量的比值, 1—7 样品分别为 14.6, 12, 11.3, 10.9, 10, 9.7, 8.9, 平均值为 11. 前驱体气体中氮含量较低时, 气氛中进入到金刚石单晶晶格中的氮原子占比较低, 前驱体气体中氮含量不断提高时, 氮原子相对更容易掺杂进入金刚石单晶中.

从图 2 可以看出, 较高含量的氮原子掺杂进入到金刚石单晶中, 金刚石颜色初始颜色为浅棕色, 之后随着氮原子含量的增加逐渐转变为黑色, 这与 HPHT 法制备的高氮金刚石颜色有所不同, 中南钻石公司 HPHT 法制备的  $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$  高氮金刚石单晶颜色为亮黄色, 实物如图 5 所示, 氮含量经定量分析后结果为 28 ppm, 氮含量介于本次

实验中 5 号样品和 6 号样品之间, 但是样品颜色比本次实验生长的高氮金刚石更亮, 且透光性更好.

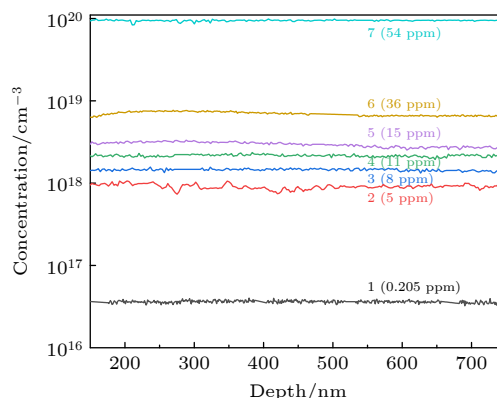


图 4 不同参数制备的金刚石单晶氮含量

Fig. 4. Nitrogen contents of different diamond single crystals.

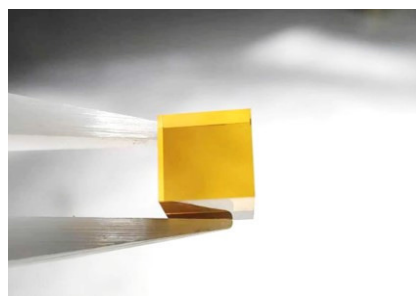


图 5 HPHT 法制备的高氮金刚石单晶实物图

Fig. 5. Pictures of high nitrogen content diamond single crystal prepared by HPHT methods.

为分析 CVD 法和 HPHT 法制备的高氮金刚石单晶颜色存在差异的原因, 对本实验中制备的不同氮含量的金刚石单晶和 HPHT 法制备的高氮金刚石单晶进行红外光谱测试, 结果如图 6 所示.  $1973, 2030, 2160, 2350\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为金刚石单晶的本征吸收峰,  $2700\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$  之间的振动峰是由于不同类型的 C—H 键引起的, 有区别的是, HPHT 法制备的金刚石单晶红外光谱中有  $2920\text{ cm}^{-1}$  和  $2850\text{ cm}^{-1}$  两个振动峰, 分别由  $\text{sp}^3$  杂化 C—H 键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动引起. 实验中 1—7 号高氮金刚石单晶样品存在 3 个比较明显的吸收峰, 分别为  $2806, 2727$  和  $2694\text{ cm}^{-1}$ , 并且它们吸收强度随着样品中氮含量的增大而增大, 可能是氮含量增大的同时, 金刚石单晶内部缺陷密度也随之增大, 更多的 H 原子留在金刚石晶格中. 红外光谱中与氮原子有关的吸收

峰范围为 1000—1400  $\text{cm}^{-1}$ . 从图中可以看出, 金刚石内部的氮含量与红外光谱中 1000—1400  $\text{cm}^{-1}$  范围吸收强度成正比. HPHT 法制备的高氮金刚石单晶在红外光谱 1000—1400  $\text{cm}^{-1}$  内吸收峰主要位于 1130  $\text{cm}^{-1}$  和 1344  $\text{cm}^{-1}$  处, 对应 C 心氮的特征吸收峰<sup>[18,19]</sup>, 此处氮原子以孤立形态替代金刚石单晶晶格中的碳原子, 即单原子替位氮; 除此之外, 在 1280  $\text{cm}^{-1}$  有较微弱的吸收峰, 对应 A 心氮的特征吸收峰, 当两个相邻氮原子取代金刚石单晶晶格中临近的两个碳原子而不与其他氮原子相邻时, 此时氮杂质为聚集态氮, 构成 A 心<sup>[20,21]</sup>. 相比之下, 本实验制备的不同氮含量的金刚石单晶红外光谱中, 在 1130  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰较弱, 吸收峰强度随着氮含量的增大而逐渐增大, 而在 7 组样品中均未观察到 1280  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 说明 CVD 法制备的高氮金刚石单晶中无 A 心氮, 存在较低含量的 C 心氮. 除此之外, 红外吸收光谱中 1326—1380  $\text{cm}^{-1}$  有 3 个明显吸收峰, 分别在 1371, 1353 和 1332  $\text{cm}^{-1}$  处, 1371 和 1353  $\text{cm}^{-1}$  对应氮原子聚集态吸收特征峰, 氮含量很高时, 可能形成氮片晶, 氮片晶常沿特定面网分布呈二维延伸片状<sup>[22,23]</sup>. 出现 1332  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可能的原因是金刚石单晶晶格中引入较高浓度的氮原子后形成了较多的点缺陷, 同时存在 1046  $\text{cm}^{-1}$  和 950  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 说明金刚石单晶中存在带正电的单个替位氮 ( $\text{N}^+$ )<sup>[24]</sup>. 通过以上分析, CVD 法和 HPHT 法制备高氮金刚石单晶时, 氮原子进入到金刚石单晶晶格中的存在形式有较大差别, HPHT 法制备的高氮金刚石单晶中氮原子主要以 C 心氮形式存在, 而 CVD 法制备的高氮金刚石单晶中氮原子主要是聚集态氮和  $\text{N}^+$  形式存在<sup>[24]</sup>. 随着氮原子掺杂量的增

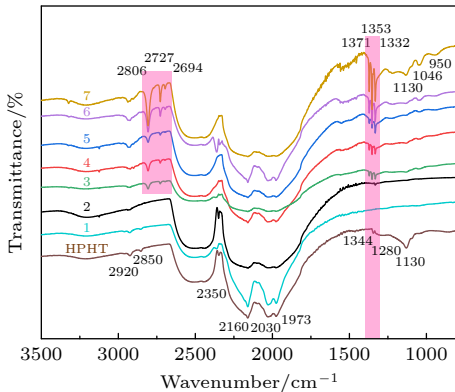


图 6 金刚石单晶样品红外光谱

Fig. 6. FTIR spectra of diamond single crystals.

大, 金刚石单晶中的空位缺陷浓度不断增大, CVD 高氮金刚石浅棕色至棕黑色的来源可能与金刚石中的空位团簇缺陷有关, 空位主要以二维形式分布在特定晶面, 与氮原子结合形成 NV 色心, 一般情况下可以通过高温退火的方式消除棕色<sup>[25,26]</sup>.

为验证 CVD 金刚石中氮原子的存在方式是否影响高浓度 NV 色心的制备, 实验中选择氮含量为 54 ppm 的金刚石单晶样品进行电子辐照, 电子辐照剂量为  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , 辐照时间 25 h, 850  $^{\circ}\text{C}$  条件下真空退火 2 h. 采用 PL 光谱对辐照前后的金刚石单晶样品中 NV 色心浓度进行表征. NV 色心具有典型的光致发光光谱, NV 的零声子线为 637 nm,  $\text{NV}^0$  的零声子线为 575 nm, 如图 7 所示, 在 PL 光谱中, 辐照前的金刚石单晶具有较为明显的 NV 和  $\text{NV}^0$  峰, 除此之外, 还可观察到 573 nm 处的金刚石本征峰. 辐照后, 金刚石单晶中的 NV 色心浓度显著提高, 其荧光强度提升了近 70 倍. 这是因为在电子辐照过程中, 高能电子束注入金刚石样品中, 电子束辐照能量远大于金刚石中 C—C 键的位移阈能, 电子可穿透整个金刚石, 与金刚石晶格中的碳原子发生非弹性碰撞, 使晶格中的原子产生位移而离开原来的位置, 晶体内就产生了自间隙、空位等缺陷<sup>[27]</sup>. 高温退火过程中, 这些空位等缺陷通过扩散与金刚石晶格中的氮原子结合形成 NV 色心<sup>[28]</sup>.

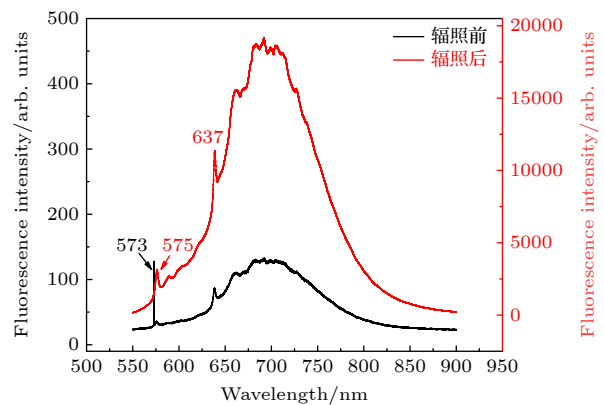


图 7 样品辐照前后 PL 光谱

Fig. 7. PL spectra of diamond single crystals before and after irradiation.

采用共聚焦光探测磁共振系统对辐照后的金刚石色心材料进行性能测量, 如图 8(a) 所示. 首先测量了样品的荧光 Mapping, 如图 8(b) 所示, 天线采用铜丝进行微波辐射, 可以看出材料的荧光强度较为均匀, 表明金刚石单晶中材料中氮元素分布均

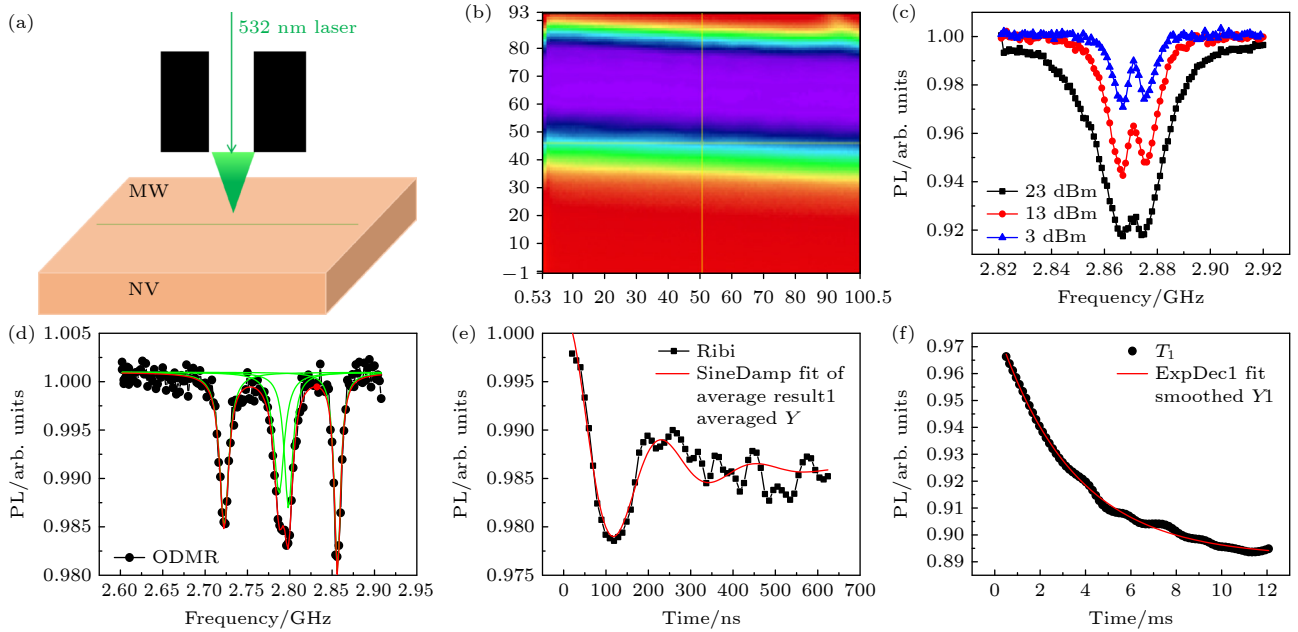


图 8 (a) 测试示意图; (b) 荧光 Mapping; (c) 不同微波功率下的 ODMR 曲线; (d) 施加偏置磁场后的 ODMR 曲线; (e) 拉比振荡曲线; (f) 纵向弛豫时间

Fig. 8. (a) Test schematic diagram; (b) fluorescence Mapping; (c) ODMR curves at different microwave powers; (d) ODMR curve after applying a biased magnetic field; (e) Rabi oscillation curve; (f) longitudinal relaxation time.

匀. 之后在不同微波功率下测试了 ODMR 曲线, 如图 8(c) 所示, 可以看出随着微波功率的提升, ODMR 对比度会逐渐增大, 最大可以实现 8% 的 PL 荧光对比度, 在 3 dBm 极低的微波功率仍然具有 3% 的 PL 荧光对比度, 说明材料可以很好地进行微波自旋操纵. 图 8(d) 为施加偏置磁场后将 4 组 NV 色心轴向进行分离, 以方便进行单一轴向自旋相干性质的测量, 将选用最外侧的 NV 色心轴向进行测量, NV 色心共振峰位在 2.722 GHz 附近. 图 8(e) 为测试的拉比振荡曲线, 由于材料氮浓度较大, 所以拉比振荡的次数较少, 从  $M_s = 0$  到  $M_s = 1$  ( $M_s$  为量子能级) 的时间约为 120 ns. 最后对纵向弛豫时间  $T_1$  进行了测量, 测试结果如图 8(f) 所示, 为了保证测量结果准确, 我们进行多次测量取平均值, 通过数据拟合  $T_1$  衰减时间约为 3.37 ms, 表明所制备的材料在较高氮浓度下具有较好的  $T_1$  时间.

## 4 结 论

采用 MPCVD 法制备了表面无明显宏观缺陷的不同氮含量高氮金刚石单晶, 对不同样品氮含量和存在形式进行表征. 结果表面, 金刚石单晶外延层生长速度随着前驱体气体中氮含量的增大而显

著增大, 氮含量逐渐增大, 金刚石单晶样品的颜色逐渐由浅棕色转变为黑色. SIMS 结果表明, 金刚石单晶晶格中的氮含量远低于前驱体气体中氮含量, 随着氮含量的增大, 氮更容易引入到金刚石单晶晶格中. 红外光谱表面, 实验中制备的高氮金刚石单晶氮原子主要以聚集态氮和氮原子替位氮  $N^+$  形式存在, 这和 HPHT 制备的高氮金刚石单晶氮原子存在形式有明显差别. 高氮含量的金刚石单晶辐照后 NV 色心的荧光强度提升了近 70 倍, 采用光探测磁共振系统对辐照后金刚石单晶样品进行表征, 其荧光强度分布较为均匀, 材料具有较好的微波自旋操纵性, 纵向弛豫时间约为 3.37 ms.

## 参 考 文 献

- [1] Li L S, Li H H, Zhou L L, Yang Z S, Ai Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 230601 (in Chinese) [李路思, 李红蕙, 周黎黎, 杨炎盛, 艾清 2017 物理学报 **66** 230601]
- [2] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Hollenberg L C L 2013 *Phys. Rep.* **528** 1
- [3] Acosta V, Hemmer P 2013 *MRS Bull.* **38** 127
- [4] Wu X L, Xu S, Zhao Y J, Wu X, Chang H F, Guo X X 2020 *Diamond & Abrasives Engineering* **40** 42 (in Chinese) [吴晓磊, 徐帅, 赵延军, 吴啸, 常豪锋, 郭兴星 2020 金刚石与磨料磨具工程 **40** 42]
- [5] Liu Y, Lin H B, Zhang S C, Dong Y, Chen X D, Sun F W 2023 *Laser Optoelectron. P.* **60** 11 (in Chinese) [刘勇, 林豪彬, 张少春, 董杨, 陈向东, 孙方稳 2023 激光与光电子学进展 **60** 11]

- [6] Wang C J, Shi F Z, Wang P F, Duan C K, Du J F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 130701 (in Chinese) [王成杰, 石发展, 王鹏飞, 段昌奎, 杜江峰 2018 *物理学报* **67** 130701]
- [7] Wang Z C, Kong F, Zhao P J, Huang Z H, Yu P, Wang Y, Shi F Z, Du J F 2022 *Sci. Adv.* **8** eabq8158
- [8] Gao X D, Yu C, Zhang S C, Lin H B, Guo J C, Ma M Y, Feng Z H, Sun F W 2023 *Diam. Relat. Mater.* **139** 110348
- [9] Li Z H, Wang T Y, Guo Q, Guo H, Wen H F, Tang J, Liu J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 147601 (in Chinese) [李中豪, 王天宇, 郭琦, 郭浩, 温焕飞, 唐军, 刘俊 2021 *物理学报* **70** 147601]
- [10] Karki P B, Timalisina R, Dowran M, Aregbesola A E, Laraoui A, Ambal K 2023 *Diam. Relat. Mater.* **140** 110472
- [11] Fang C, Jia X P, Yan B M, Chen N, Li Y D, Chen L C, Guo L S, Ma H A 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 128101 (in Chinese) [房超, 贾晓鹏, 颜丙敏, 陈宁, 李亚东, 陈良超, 郭龙锁, 马红安 2015 *物理学报* **64** 128101]
- [12] Li Y, Feng Y G, Jin H, Jia X P, Ma H A 2015 *J. Synthetic Cryst.* **44** 2984 (in Chinese) [李勇, 冯云光, 金慧, 贾晓鹏, 马红安 2015 *人工晶体学报* **44** 2984]
- [13] Li Y, Li Z B, Song M S, Wang Y, Jia X P, Ma H A 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 118103 (in Chinese) [李勇, 李宗宝, 宋谋胜, 王应, 贾晓鹏, 马红安 2016 *物理学报* **65** 118103]
- [14] Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S 1999 *Diam. Relat. Mater.* **8** 1441
- [15] Zaitsev A M, Kazuchits N M, Kazuchits V N, Moe K S, Rusetsky M S, Korolik O V, Kitajima K, Butler J E, Wang W 2020 *Diam. Relat. Mater.* **105** 107794
- [16] Li C H, Liao Y, Chang C, Wang G Z, Fang R C 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1756 (in Chinese) [李灿华, 廖源, 常超, 王冠中, 方容川 2000 *物理学报* **49** 1756]
- [17] Liu Z J, Zhang W, Zhang J Y, Wan Y Z, Wang J T 1999 *J. Inor. mater.* **14** 114 (in Chinese) [刘志杰, 张卫, 张剑云, 万永中, 王季陶 1999 *无机材料学报* **14** 114]
- [18] Li J J, Fan C X, Cheng Y F, Liu X S, Wang Y, Shan G Q, Li T, Li G H, Ding X Y, Zhao X X 2021 *J. Synthetic Cryst.* **50** 0158 (in Chinese) [李建军, 范澄兴, 程佑法, 刘雪松, 王岳, 山广祺, 李婷, 李桂华, 丁秀云, 赵潇雪 2021 *人工晶体学报* **50** 0158]
- [19] Jani M, Mrózek M, Nowakowska A M, Leszczenko P, Gawlik W, Wojciechowski A M 2023 *Phys. Status Solidi (a)* **220** 2200299
- [20] Liang Z Z, Liang J Q, Zhen N, Jia X P, Li G J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8039 (in Chinese) [梁中翥, 梁静秋, 郑娜, 贾晓鹏, 李桂菊 2009 *物理学报* **58** 8039]
- [21] Yan B M, Jia X P, Qin J M, Sun S S, Zhou Z X, Fang C, Ma H A 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048101 (in Chinese) [颜丙敏, 贾晓鹏, 秦杰明, 孙士帅, 周振翔, 房超, 马红安 2014 *物理学报* **63** 048101]
- [22] Lv Q, Jiao Y X, Ge Y J, Xiao B J, Chu Z Y, Liu S Z, 2021 *J. Acta Geol. Sin.* **42** 895 (in Chinese) [吕青, 焦永鑫, 葛跃进, 肖丙建, 褚志远, 刘淑贞 2021 *地球学报* **42** 895]
- [23] Howell C, O'Neill C J, Grant K J, Griffin W L, O'Reilly S Y, Pearson N J, Stern R A, Stachel T 2012 *Contrib. Mineral Petr.* **164** 1011
- [24] Lawson S C, Fisher D, Hunt D C, Newton M E 1998 *J. Phys. Condens. Matter.* **10** 6171
- [25] Vins V, Yelissev A, Terentyev S, Nosukhin S 2021 *Diam. Relat. Mater.* **118** 108511
- [26] Jones R 2009 *Diam. Relat. Mater.* **18** 820
- [27] Li R B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 395 (in Chinese) [李荣斌 2007 *物理学报* **56** 395]
- [28] Capelli M, Heffernan A H, Ohshima T, Abe H, Jeske J, Hope A, Greentree A D, Reineck P, Gibson B C 2019 *Carbon* **143** 714

# High-concentration diamond nitrogen vacancy color center fabricated by microwave plasma chemical vapor deposition and its properties

LIU Housheng<sup>1)†</sup> GUO Shifeng<sup>1)</sup> CHEN Ming<sup>1)</sup> ZHANG Guokai<sup>1)</sup>  
 GUO Chong<sup>1)</sup> GAO Xuedong<sup>2)3)</sup> YU Cui<sup>2)3)‡</sup>

1) (*Zhongnan Diamond Co., Ltd. of Yuxi Industries Group, Nanyang 473264, China*)

2) (*The 13th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Shijiazhuang 050051, China*)

3) (*National Key Laboratory of Solid-State Microwave Devices and Circuits, Hebei Semiconductor Research Institute, Shijiazhuang 050051, China*)

( Received 15 October 2024; revised manuscript received 13 November 2024 )

## Abstract

Diamond nitrogen vacancy (NV) color centers have good stability at room temperature and long electron spin coherence time, and can be manipulated by lasers and microwaves, thereby becoming the most promising structure in the field of quantum detection. Within a certain range, the higher the concentration of NV color centers, the higher the sensitivity of detecting physical quantities is. Therefore, it is necessary to dope sufficient nitrogen atoms into diamond single crystals to form high-concentration NV color centers. In this study, diamond single crystals with different nitrogen content are prepared by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) to construct high-concentration NV color centers. By doping different amounts of nitrogen atoms into the precursor gas, many problems encountered during long-time growth of diamond single crystals under high nitrogen conditions are solved. Diamond single crystals with nitrogen content of about 0.205, 5, 8, 11, 15, 36, and 54 ppm ( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ ) are prepared. As the nitrogen content increases, the width of the step flow on the surface of the diamond single crystal gradually widens, eventually the step flow gradually disappears and the surface becomes smooth. Under the experimental conditions in this study, it is preliminarily determined that the average ratio of the nitrogen content in the precursor gas to the nitrogen atom content introduced into the diamond single crystal lattice is about 11. Fourier transform infrared spectroscopy shows that as the nitrogen content inside the CVD diamond single crystal increases, the density of vacancy defects also increases. Therefore, the color of CVD high nitrogen diamond single crystals ranges from light brown to brownish black. Compared with HPHT diamond single crystal, the CVD high nitrogen diamond single crystal has a weak intensity of absorption peak at  $1130 \text{ cm}^{-1}$  and no absorption peak at  $1280 \text{ cm}^{-1}$ . Three obvious nitrogen-related absorption peaks at  $1371$ ,  $1353$ , and  $1332 \text{ cm}^{-1}$  of the CVD diamond single crystal are displayed. Nitrogen atoms mainly exist in the form of aggregated nitrogen and single substitutional  $\text{N}^+$  in diamond single crystals, rather than in the form of C-defect. The PL spectrum results show that defects such as vacancies inside the diamond single crystal with nitrogen content of 54 ppm are significantly increased after electron irradiation, leading to a remarkable increase in the concentration of NV color centers. The magnetic detection performance of the NV color center material after irradiation is verified, and the fluorescence intensity is uniformly distributed in the sample surface. The diamond single crystal with nitrogen content of 54 ppm has good microwave spin manipulation, and its longitudinal relaxation time is about 3.37 ms.

**Keywords:** diamond single crystal, high content of nitrogen, nitrogen vacancy color center, Fourier transform infrared spectrum, magnetic detection

**PACS:** 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.30.kf

**DOI:** [10.7498/aps.74.20241438](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241438)

**CSTR:** [32037.14.aps.74.20241438](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241438)

† Corresponding author. E-mail: [hslu\\_cvddiamond@163.com](mailto:hslu_cvddiamond@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [yucui1@163.com](mailto:yucui1@163.com)



微波等离子化学气相沉积法制备高浓度金刚石-空位色心及其性能研究

刘厚盛 郭世峰 陈明 张国凯 郭崇 高学栋 蔚翠

**High-concentration diamond nitrogen vacancy color center fabricated by microwave plasma chemical vapor deposition and its properties**

LIU Housheng GUO Shifeng CHEN Ming ZHANG Guokai GUO Chong GAO Xuedong YU Cui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 028102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241438

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241438>

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

基于金刚石氮-空位色心的温度传感

Temperature sensing with nitrogen vacancy center in diamond

物理学报. 2022, 71(6): 060302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211822>

高频率分辨的金刚石氮-空位色心宽频谱成像技术

High-frequency resolution diamond nitrogen-vacancy center wide-spectrum imaging technology

物理学报. 2024, 73(6): 067601 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231833>

金刚石氮-空位色心的原子自旋声子耦合机理

Atomic spin and phonon coupling mechanism of nitrogen-vacancy center

物理学报. 2021, 70(6): 068501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201848>

金刚石氮-空位色心单电子自旋的电场驱动相干控制

Coherent electrical control of single electron spin in diamond nitrogen-vacancy center

物理学报. 2022, 71(11): 117601 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20220410>

碳离子注入金刚石制备氮空位色心的机理

Generation of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond with carbon ion implantation

物理学报. 2022, 71(18): 188102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220794>

固态金刚石氮空位色心光学调控优化

Optimization of optical control of nitrogen vacancy centers in solid diamond

物理学报. 2020, 69(14): 147601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200072>