

# 电子辐照金刚石的光致发光研究

王凯悦<sup>1)2)</sup> 李志宏<sup>1)</sup> 高凯<sup>1)</sup> 朱玉梅<sup>1)†</sup>

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

2) (物理学院, 布里斯托大学, 布里斯托 BS8 1TL, 英国)

(2011年6月11日收到; 2011年10月8日收到修改稿)

本文利用 488 nm 及 325 nm 激光器比较了超纯、氮掺杂及硼掺杂三种金刚石经电子辐照所形成的光学中心。结果表明, 金刚石中引入施主或受主原子后, 形成了新的光学中心, 如 NV, DB1 中心。

**关键词:** 金刚石, 电子辐照, 光致发光

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

## 1 引言

金刚石的禁带宽度约为 5.47 eV, 使得纯净的金刚石在所有可见光区域内都是透明的, 因此可用作军事及太空工程的透明窗口; 良好的抗辐射特性使其成为制作粒子探测器与辐射探测器的理想材料。同时金刚石还具有高热导率、高载流子迁移率及极高的击穿电压等优点, 因此金刚石不仅可以应用于机械加工方面, 还在电学和光学等方面具有潜在的应用。

金刚石的光致发光 (PL) 研究是一个非常重要的研究领域。首先, 纯净的金刚石应该是无色透明的, 但实际很多都不是, 它直接或经过粒子轰击后可以吸收或发出光, 利用 PL 光谱可以解释其原因; 第二, PL 光谱研究金刚石是理论计算点缺陷的一个基础, 也可用来解释单晶 Si 间隙缺陷的消失; 第三, 研究天然或人造金刚石的 PL 光谱可以知道金刚石是怎样形成的, 从而能够更有效地控制其生长<sup>[1]</sup>。

PL 技术是一种对缺陷敏感且无损伤的检测方法, 而阴极射线发光光谱具有很多劣势, 如获得低温很难, 加速电压不可调节, 能量太高使得部分缺陷中心发生离子化等。另外, PL 技术还可研究几个微米范围内的点缺陷及杂质分布情况, 相较之下, 吸收光谱作为宏观测试容易引起人们的质疑; 薄膜较厚时, 吸收光谱中信号比较杂乱, 而这些对 PL 光

谱的品质及灵敏度没有影响。

1904 年, Crookes 首次利用镭发射出的  $\alpha$  粒子对金刚石进行辐照研究<sup>[2]</sup>。实验成功地引入丰富的缺陷结构, 使得原来无色透明的晶体变成蓝绿色。自此以后, 辐照金刚石的研究引起了人们的极大兴趣, 中子、 $\gamma$  射线、离子及电子等逐渐被应用于此领域。其中电子辐照是晶体中引入缺陷最常用的工具, 它具有能量可控, 且质量小、动能较低, 不会发生多级碰撞。然而国内关于辐照金刚石的研究并不多, 且主要是利用辐照来改变金刚石的颜色, 并没有对其缺陷性质进行深入的研究。本文是在 Steeds 与 Collins 多年的研究基础上, 结合自己近期的研究成果, 比较三种金刚石, 即超纯金刚石 (含氮量低于 1 ppm)、氮掺杂金刚石、硼掺杂金刚石, 经电子辐照后产生的光学中心, 并研究它们的结构模型与电荷状态。

## 2 实验

标准的电子辐照都是在 Van de Graaff 发生器中完成的, 但辐照电子能量过高 (1—2 MeV), 可穿透整个金刚石而形成了过多的复杂缺陷。本实验电子辐照是由 Philips EM430 透射电子显微镜 (TEM) 实现的, 且 Bristol 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。本实

† E-mail: zhuyumei@tju.edu.cn

验电子辐照都是在剂量为  $5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、辐照能量为 300 keV 下进行的, 刚好大于金刚石中碳原子的位移阈能 ( $\sim 97 \text{ keV}$ ), 因此不会引起金刚石中碳原子间的多级碰撞, 只能形成简单的、孤立的点缺陷。

PL 光谱是由 RRIM 2000 系列分光计获得的, 一台是 Ar<sup>+</sup>Spectra Physics 2000 series Class 3B 激光器, 其波长可以选为 457.9 nm, 488 nm 与 514.5 nm, 最常用是 488 nm; 另一台是 IK series He-Cd NUV Class 3B 激光器, 它的波长为 325 nm. 另外, 这两台激光器都配有显微窗口, 且都可加载 Oxford 液氮冷却装置, 测试温度可以达到 7 K. 退火实验是在 PS1500/TWS92 加热器、流动的氩气氛围中完成的, 该设备优点就在于升降温时间极短, 只需不到 10 min, 而其他气氛炉则需要几个小时。

### 3 结果及讨论

#### 3.1 超纯金刚石

超纯金刚石 (含氮量低于 1 ppm) 中, 辐照前只能观察到很强的 Raman 信号 (522 nm), 电子辐照后, 除了 741 nm 与 745 nm 处出现的很强 GR1 中心 (中性空位引起的) 外, 500—600 nm 范围中还存在着丰富的缺陷结构 (见图 1(a)), 其中强度较高的 3H 中心<sup>[3]</sup>、533.5 nm 及 580 nm 中心都具有很强的局部振动模而振动耦合很弱<sup>[4]</sup>, 因此认为它们都是与间隙原子有关的。

最有力的证据可由研究电子辐照含 <sup>12</sup>C 与 <sup>13</sup>C 各约占 50% 的金刚石试样得出. PL 光谱中曾经观察到 3H 中心最大声子模 (552.5 nm 处) 分裂为三个, 分别对应于 <sup>12</sup>C-<sup>12</sup>C, <sup>12</sup>C-<sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C 三种结构<sup>[3]</sup>; 而 533.5 nm 及 580 nm 中心对应的局部振动模没有发生分裂而是偏移, 其位移因子接近理论值  $\sqrt{12.5/12}$ , 因此认为 3H 中心是由两个间隙原子组成的, 533.5 nm 中心与 580 nm 中心被认为是由多个间隙原子组成的 (这是因为局部振动模与  $\sqrt{k/m}$  成正比, 同位素掺杂试样中 533.5 nm 中心与 580 nm 中心相当于利用平均质量为 12.5 的间隙原子团替换原来平均质量为 12 的间隙原子团, 从而引起了局部振动模的偏移而不是分裂). 另外, 扩散实验发现 3H 中心迁移出辐照区域最远, 而 533.5 nm 中心几乎完全被限制在辐照区域内<sup>[5]</sup>, 580 nm 中心迁移出辐照区域一段距离; 经紫外照射

后, 3H 中心与 580 nm 中心被消去<sup>[6]</sup>, 而 533.5 nm 中心强度没有变化, 这说明 3H 中心与 580 nm 中心很可能是带负电的, 迁移能较小, 紫外照射后被离子化, 而 533.5 nm 中心却是中性的, 迁移比较困难。

以 325 nm 激光研究该辐照区域, 7 K 时的一个典型 PL 光谱见图 1(b) 所示. 除了 Raman(340 nm) 外, 还可观察到 ND1(393.5 nm), TR12(470 nm), 389 nm 及 420 nm 中心, 其中 ND1 中心被认为是由带负电的空位引起的<sup>[7]</sup>. 事实上, 在超纯金刚石中, ND1 中心很弱, 仅约为 GR1 中心的三百分之一; 而在 Ib 型金刚石中, GR1 中心会相对减弱, 这点在氮掺杂试样中可以观察到. 目前关于 TR12 中心的结构争论很多, 但在 508.9 nm 处都观察到了一个非常强的局部振动模, 因此认为很可能是由间隙原子引起的. 389 nm 中心被认为是取代氮原子束缚间隙原子而成的<sup>[8]</sup>, 图 1(b) 中该中心非常弱, 说明试样中含氮很低。

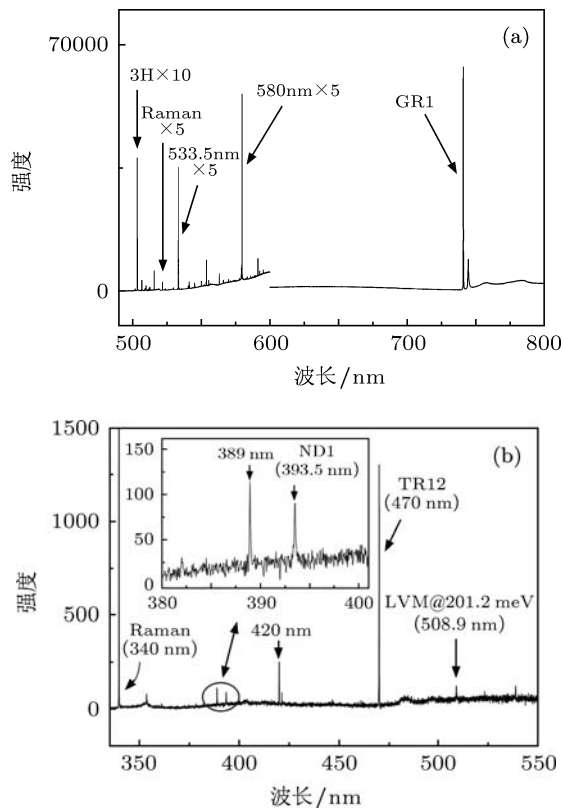


图 1 电子辐照超纯金刚石 7 K 时的一个典型 PL 光谱 (a) 488 nm 激发; (b) 325 nm 激发

#### 3.2 氮掺杂金刚石

金刚石中掺入氮原子后, 在导带之下约 1.7 eV 深能级处形成一个施主能级, 同时费米能级也由禁带的中间附近向氮原子的基态移动. 488 nm 蓝光作

为激发光对经过电子辐照的高氮金刚石试样(含氮量  $\sim 300$  ppm)进行研究,辐照前主要存在氮-空位复合中心(575 nm 处  $NV^{\circ}$  与 637 nm 处  $NV^{-}$  两种结构),单取代氮原子的激发态位于导带中,因此 PL 光谱中观察不到它们对应的零声子线.高氮试样经电子辐照后,488 nm 激发 7 K 时的一个典型 PL 光谱见图 2(a) 所示.除了著名的 3H 中心及 GR1 中心外,还可观察到 523.7 nm 中心及 626.3 nm 中心.随着含氮量的增加,负电荷空位  $V^{-}$  浓度相对升高,GR1 中心相对减弱,而  $NV^{-}$  中心相对增强.事实上,当含氮高达 500 ppm 时,GR1 信号几乎观察不到;3H 中心随着氮含量升高而增强,说明施主电子的存在有利于 3H 中心的形成,间接证明了 3H 中心是带负电的.523.7 nm 中心与 626.3 nm 中心随着含氮量升高而增强,吸收光谱与 PL 光谱都证明 626.3 nm 中心很可能是氮-间隙原子复合缺陷引起的<sup>[9-11]</sup>,吸收光谱表明 523.7 nm 也是氮-间隙原子复合缺陷引起的<sup>[9,10]</sup>.然而 PL 光谱的结果却很复杂<sup>[11]</sup>,应力集中处 GR1 中心发生分裂,而 523.7 nm 中心却没有发生分裂,这说明 523.7 nm 中心很可能与间隙原子有关(应力作用于柔韧性较高的空位时其零声子线会发生分裂,而作用于坚实

的间隙原子时却不会);但是还存在一些 PL 结果证明 523.7 nm 中心与空位有关<sup>[11]</sup>,如光谱中没有观察到该中心的局部振动模、700 °C 退火后该中心仍然存在等(一般认为与间隙原子有关的光学中心在 200—400 °C 被退火掉,而与空位有关的光学中心高于 650 °C 时开始移动而减弱).

325 nm 激光研究该辐照区域,7 K 时典型光谱见图 2(b).与图 1(b) 相比,389 nm 中心增强,而 TR12 中心减弱,这说明随着氮含量的升高,辐照产生的间隙原子及空位逐渐地被杂质氮原子所束缚.PL 光谱中存在了一个普遍的现象,325 nm 激发时只能观察到  $NV^{\circ}$  中心,而观察不到  $NV^{-}$  中心,这是因为  $NV^{-}$  中心的负电荷被离子化, $NV^{-}$  中心被临时地转换为  $NV^{\circ}$  中心<sup>[7]</sup>.

### 3.3 硼掺杂金刚石

硼是金刚石中最常见的浅能级受主原子,其受主能级位于价带之上约 0.37 eV 处.随着硼掺杂浓度的升高,材料的光致发光及阴极射线发光由蓝色变为绿色(由施主-受主对引起的发光).对于  $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  的高浓度掺杂时,光学中心很难被激发,而掺杂浓度为  $10^{17}$ — $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  时,可由电子辐照引入点缺陷<sup>[12]</sup>.图 3 是硼掺杂试样经过电子辐照后在 7 K 下由 488 nm 波长的激光激发的一个典型 PL 光谱.除 GR1 中心外,还可观察到 635.7 nm,666.0 nm 与 732.3 nm 中心.其中 666.0 nm 中心在低温时强度最高,而 635.7 nm 中心在室温时强度较高,研究  $\ln(I_{635.7 \text{ nm}}/I_{666.0 \text{ nm}}) - 1/T$  拟合曲线得到的声子跃迁能,约等于两中心的能差;且两中心具有相同的振动耦合,都与 42 meV 与 67 meV 两声子相关,因此认为 635.7 nm/666.0 nm 中心是来自同一个缺陷中心,记作 DB1 中心<sup>[12,13]</sup>.DB1 中心具有很强的振动耦合,而没有观察到局部振动模,说明其柔韧系数很大,很可能是空位相关的.

对于硼掺杂的金刚石来说,主要研究的是 600—740 nm 波长范围的光学中心,而利用 325 nm 波长激光激发时,远波长处光学中心的校正误差较大,使得光学中心偏离原来的位置.但是,令人更感兴趣的是 DB1 中心的光致变色,即紫外照射后再次移至 488 nm 激光下研究,发现 7K 时 666.0 nm 中心增强,室温时退化为增强的 635.7 nm 中心;且 DB1 中心增强的同时还伴随

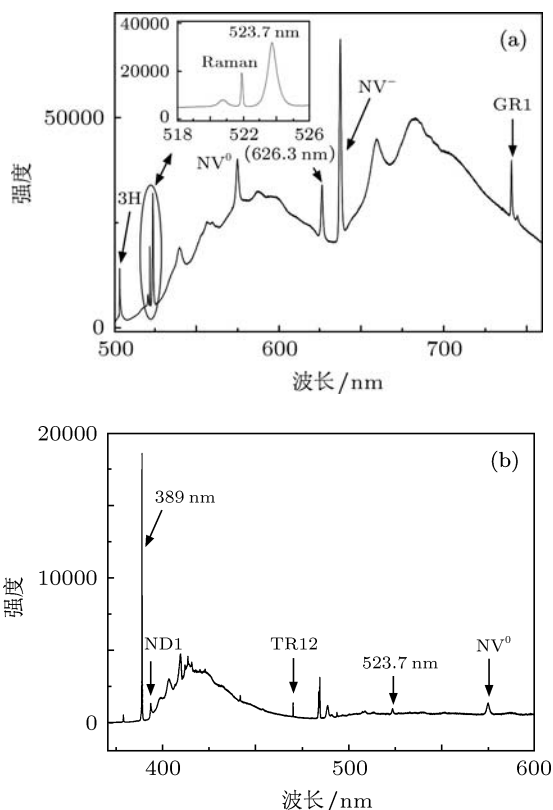


图 2 电子辐照高氮金刚石 7K 时的一个典型 PL 光谱 (a) 488 nm 激发; (b) 325 nm 激发

着 GR1 中心的减弱. 假设紫外照射后, 中性空位被离子化, 即  $V^{\circ} \rightarrow V^{+} + e^{-}$ , 因此 DB1 很可能是由一个带正电的空位引起的 [12], 但其跃迁能与理论计算值却不同 [14]. 732.3 nm 中心对激光探测的位置有很强的依赖性, 认为很可能是杂质引起的 [3], Yelissev 等认为它是由镍 - 氮原子复合缺陷引起的, 且结构中只有一个氮原子 [15].

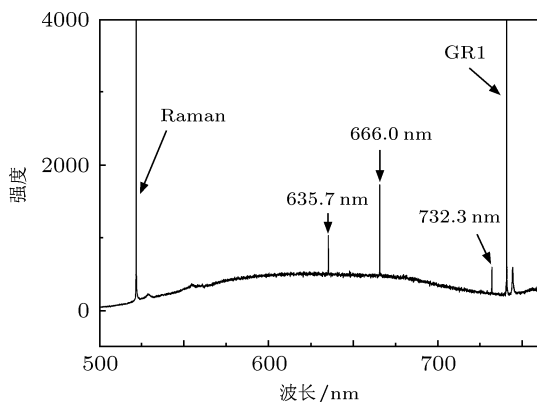


图 3 电子辐照硼掺杂金刚石在 488 nm 激发 7 K 时的一个典型 PL 光谱

另外, DB1 中心经紫外照射后的这种增强可在室温下保持很多年, 但 200 °C 退火后却消失; 再次经紫外照射后, DB1 中心又被重新引入. 这种紫外照射后 DB1 中心增强、退火后消失、紫外照射后再次引入的现象, 被称为光致变色及热致变色 [6]. 这种现象可以在电子辐照  $10^{17}$ — $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  硼掺杂金刚石中发现, 而在含硼高于  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  的试样中却观察不到. 一般来说, 利用 325 nm 激光液氮温度下照射 2—5 min 后均可观察到显著的光致变色, 而室温下照射时光致变色比较微弱. 当然照射时间越

长、激光功率越高, 光致变色效应越明显.

## 4 结论

电子辐照超纯、氮掺杂及硼掺杂三种金刚石后, 会形成不同的缺陷中心. 结果表明, 随着含氮或含硼量增加, 辐照产生的空位逐渐被杂质所束缚, 使得 GR1 中心逐渐减弱. 超纯金刚石在 500—600 nm 范围内形成了大量的间隙原子相关中心, 如 3H 中心、533.5 nm 及 580 nm 中心, 且 3H 中心与 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; 氮掺杂试样中会产生很强的 3H 中心及 NV 中心, 同时也可以观察到 523.7 nm 与 626.3 nm 中心, 吸收光谱与 PL 光谱都证明 626.3 nm 中心很可能是氮 - 间隙原子复合缺陷引起的, 关于 523.7 nm 中心的结果比较复杂, 文中没有得出明确的结论; 硼掺杂试样中可观察到 DB1 中心, 被认为是由带正电荷的空位引起的. 利用 325 nm 激光研究超纯及高氮金刚石时, 可观察到 ND1, TR12 及 389 nm 中心, 其中 TR12 中心很可能是间隙原子相关的, 389 nm 中心被认为是取代氮原子束缚间隙原子而成的; 硼掺杂金刚石中可观察到有趣的光致变色与热致变色现象.

感谢 De Beers 公司为本工作提供了许多实验试样, 同时也感谢国家留学基金委为实验提供了部分资助 (CSC No. 2010625044). 非常感谢合作导师 John Steeds (J.W. Steeds) 教授实验过程及结果讨论中给予的无私帮助, 同时也感谢伦敦国王学院的 Alan Collins (A.T. Collins) 教授提供了很多相关的吸收光谱结果、及结构模型.

- [1] Walker J 1979 *Rep. Prog. Phys.* **42** 1605  
 [2] Crookes K 1904 *P. Roy. Soc. A* **74** 47  
 [3] Steeds J W, Davis T J, Charles S J 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1847  
 [4] Wang K, Steeds J, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **25** 29  
 [5] Steeds J W, Sullivan W, Wotherspoon A 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 364219  
 [6] Steeds J, Wang K, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **23** 154  
 [7] Steeds J W, Charles S J, Davis T J 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 397  
 [8] Collins A T, Wood G S 1987 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** L797  
 [9] Collins A T, Rafique S 1979 *Proc. R. Soc. Lond. A* **367** 81  
 [10] Collins A T, Dahwich A 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 1959  
 [11] Wang K, Steeds J, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **25** 162  
 [12] Charles S J, Steeds J W, Evans D J F 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 681  
 [13] Charles S J, Steeds J W, Evans D J F 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3091  
 [14] Mainwood A, Stoneham A M 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 2453  
 [15] Yelissev A, Babich Y, Nadolnny V 2002 *Diamond Relat. Mater.* **2** 130

# Photoluminescence studies of electron irradiated diamond

Wang Kai-Yue<sup>1)2)</sup> Li Zhi-Hong<sup>1)</sup> Gao Kai<sup>1)</sup> Zhu Yu-Mei<sup>1)</sup>†

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

2) (*Department of Physics, University of Bristol, Bristol BS8 1TL, UK*)

(Received 11 June 2011; revised manuscript received 8 October 2011)

## Abstract

After electron irradiation, a large number of interstitial and vacancy-related centres are created in diamond. In this paper, We compare these irradiation-induced centres among ultra pure, nitrogen doped and boron doped crystals by using 488 nm and 325 nm lasers. Results show that some new interesting emissions are observed after the donor or acceptor atoms have been implanted into diamond, such as nitrogen-vacancy complex, DB1 centre.

**Keywords:** diamond, electron irradiation, photoluminescence

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

---

† E-mail: zhuyumei@tju.edu.cn