

氮对金刚石缺陷发光的影响

张秀芝 王凯悦 李志宏 朱玉梅 田玉明 柴跃生

Effect of nitrogen on the defect luminescence in diamond

Zhang Xiu-Zhi Wang Kai-Yue Li Zhi-Hong Zhu Yu-Mei Tian Yu-Ming Chai Yue-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 247802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.247802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

ZnO 纳米花的制备及其性能

Preparation and characteristics of ZnO nanoflowers

物理学报.2015, 64(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207802>

近紫外激发具有颜色可调的 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 荧光粉

Color-tunableness of $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped BiOCl phosphors for near ultraviolet excitation

物理学报.2015, 64(17): 177803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177803>

硅衬底氮化镓基 LED 薄膜转移至柔性黏结层基板后其应力及发光性能变化的研究

Changes of stress and luminescence properties in GaN-based LED films before and after transferring the films to a flexible layer on a submount from the silicon epitaxial substrate

物理学报.2015, 64(17): 177804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177804>

半导体量子点 in 白光 LED 器件上的应用研究

Application of semiconductor quantum dots to white-light-emitting diodes

物理学报.2015, 64(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137801>

Eu^{3+} 掺杂 CaMoO_4 微米荧光粉发光性质的研究

Luminescence properties of Eu^{3+} doped CaMoO_4 micron phosphors

物理学报.2015, 64(10): 107803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107803>

氮对金刚石缺陷发光的影响*

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

1)(太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

2)(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

(2015年7月23日收到; 2015年10月6日收到修改稿)

利用低温显微荧光光谱研究了IIa型、Ib型、Ia型金刚石的缺陷发光性质. 研究发现, 随着氮含量增加, 间隙原子及空位逐渐被氮原子所束缚, 从而使得GR1中心、533.5 nm及580 nm中心等本征缺陷发光减弱, 而氮-空位复合缺陷(NV中心)及523.7 nm中心等氮相关缺陷发光增强. 高温退火后, 间隙原子与空位可以自由移动, IIa型金刚石中出现了NV⁰中心, Ib型金刚石中只剩下了NV中心, Ia型金刚石中氮原子之间发生团聚, 出现了H3中心及N3中心. 另外, 氮作为施主原子, 有利于负电荷缺陷的形成, 如3H中心、NV⁻中心.

关键词: 金刚石, 氮, 缺陷, 光致发光

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

DOI: 10.7498/aps.64.247802

1 引言

金刚石中最常见的杂质就是氮, 根据其含量的高低, 可将金刚石分为I型和II型两大类^[1]. I型金刚石含氮量在20—500 ppm (1ppm = 10⁻⁶) 范围内; II型低于10 ppm. 为了有利于金刚石光学性质的深入研究, 根据杂质氮的存在形式, 又将金刚石进一步分为IIa型、Ia型、Ib型; 其中IIa型金刚石是非常纯净的金刚石; Ib型金刚石中取代氮原子都是孤立存在的, 而Ia型金刚石中取代氮原子之间发生了团聚.

另外, 氮原子作为施主原子, 其额外的价电子使得导带之下约1.7 eV处形成了一个新的能级^[2], 同时也使得费米能级向氮原子的基态位置移动^[3], 进而影响了金刚石的光学性质及电学性质. 本文主要研究了IIa型、Ib型、Ia型金刚石的缺陷发光特性, 从而推测杂质氮对金刚石缺陷发光的影响.

2 实验

为了获得氮相关光学中心的发光性质, 利用Philips EM430透射电镜(TEM)对金刚石试样进

行了电子辐照, 从而在晶体中引入很多简单的、孤立的点缺陷, 然后经高温退火后获得氮相关缺陷中心. 由于辐照能量略高于碳原子的位移阈能, 使得碳原子间不会发生多级碰撞. 另外, 为了使得用于辐照金刚石的粒子只有电子, 在TEM光路中增添一个磁场, 这样粒子束中的电子以外的其他粒子都被过滤掉.

利用英国雷尼绍公司生产的2000系列显微激光拉曼光谱仪进行荧光光谱(PL)实验, 激光源分别选用488 nm Ar⁺激光器与325 nm He-Cd近紫外激光器. 激光器都可以安装液氮冷却装置, 通过调节液氮的流入速度, 可以将测试温度降低至约7 K. 退火实验是在Ar气氛保护下保温30 min, 在PS1500/TWS92加热器中完成的, 该设备的优点是升温速度可高达50 °C/min, 且由600 °C降至室温只需5 min, 降温速度远超其他气氛炉.

3 结果与讨论

3.1 超纯IIa型金刚石

超纯IIa型金刚石中, 辐照前只能观察到Raman峰^[4]. 利用TEM对De Beers提供的超纯IIa

* 国家留学基金委(批准号: 2010625044)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangkaiyue8@163.com

型金刚石(100)晶面在300 kV, $5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下进行电子辐照(含氮量低于1 ppm), 并经过950 °C退火. 在488 nm激发7 K条件下获得试样退火前后的PL光谱, 见图1. 由图可以发现, 金刚石中GR1中心很强(GR1中心位于741 nm处, 是由孤立的中性空位引起的^[5,6]), 533.5 nm中心及580 nm中心为次强峰(这两个光学中心都是由多个间隙碳原子团聚引起的^[7]). 950 °C退火后, 空位可以自由移动至很远的距离, 当到达少量的氮原子处就会被束缚而形成氮-空位复合缺陷(NV中心), 从而使得辐照区域经高温退火后GR1中心迅速减弱消失, 与此同时光谱中出现了很弱的NV⁰中心.

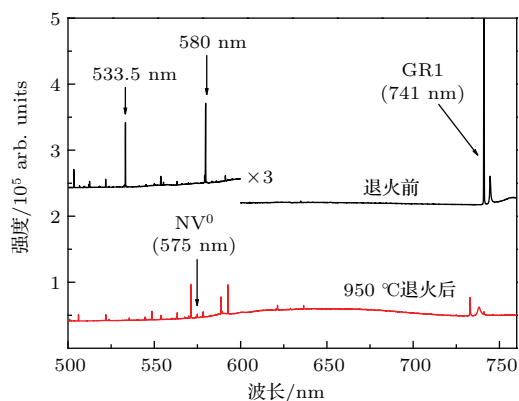


图1 电子辐照I2a型金刚石退火前后的PL光谱

Fig. 1. The PL spectra of electron-irradiated I2a diamond before and after annealing.

3.2 氮掺杂金刚石

杂质氮在Ib型金刚石的不同晶面上分布是不同的, Burns等^[8,9]发现(111)晶面含氮最高, 接着是(100), (311)及(110)晶面. 利用阴极射线发光技术对英国Diamond Trading Company提供的Ib型浅黄色金刚石进行研究, 发现(511)晶面为浅蓝色、(311)晶面为白蓝色、(111)晶面为暗黄色(见文献^[10, 11]). Ia型与Ib型金刚石在电子辐照前的PL光谱中均只存在Raman峰与NV缺陷发光^[4]. 而Ib型金刚石中氮原子之间又几乎不存在团聚现象, 因此文献^[10]通过比较Ib型金刚石不同晶面上NV中心的强弱来确定含氮量的高低, 研究发现(111)晶面含氮量最高, 其次是(311), 而(511)晶面含氮量最低. 因此, 通过比较氮掺杂金刚石不同晶面上缺陷的发光特性, 可以推测杂质氮对缺陷发光特性的影响机理.

利用TEM分别在(511), (311)和(111)晶面上进行电子辐照, 辐照电子剂量及辐照电压分别为

$5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和300 kV. 然后在488 nm激光7 K研究了高氮金刚石不同晶面的缺陷发光情况(见图2).

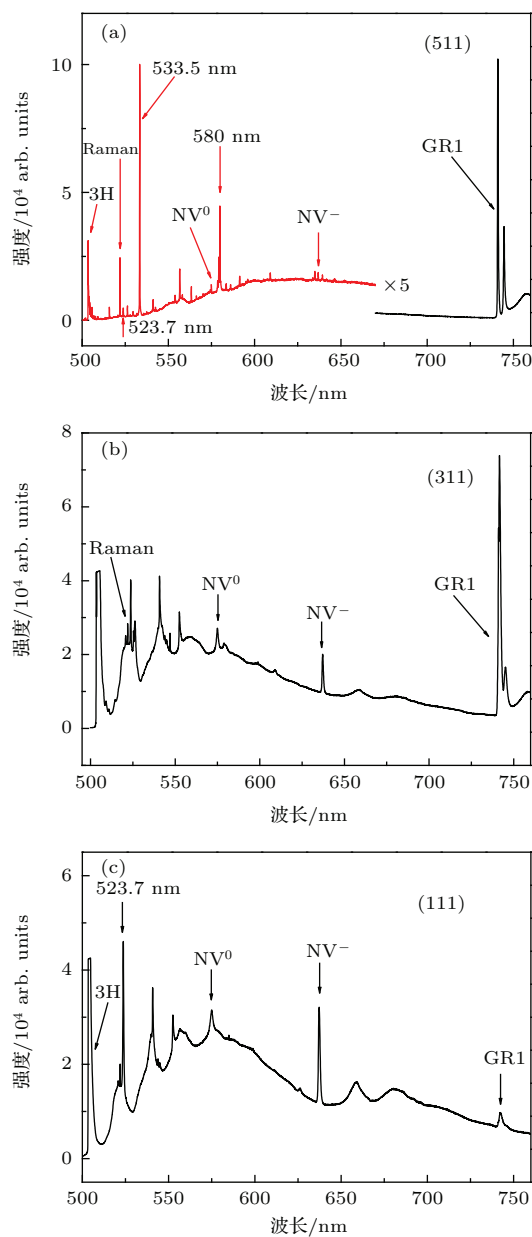


图2 电子辐照Ib型金刚石不同晶面的PL光谱

Fig. 2. The PL spectra of the different growth-sectors in electron-irradiated Ib diamond.

通过比较不同晶面上的缺陷发光特性, 可以看出, 随着含氮量升高, GR1中心、533.5 nm中心及580 nm中心逐渐减弱, 而3H中心、NV中心及523.7 nm中心逐渐增强(其中523.7 nm中心被认为是氮-间隙碳原子相关缺陷引起的^[12-14]). 这是因为随着含氮量的增加, 孤立的中性空位逐渐地被氮原子束缚转换为NV中心, 从而减弱了GR1信号. 800 °C高温退火后, 间隙原子与空位等本征

缺陷可以自由移动, 它们通过复合及氮-杂质缺陷的形成, 使得PL光谱中只剩下了很强的NV信号(图3是高温退火Ib型金刚石(111)晶面在488 nm激光激发7 K时获得的PL光谱).

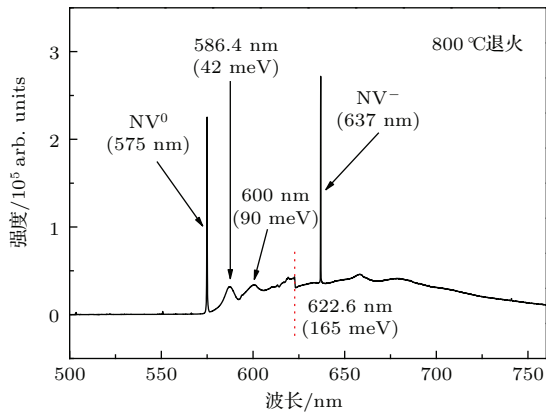


图3 Ib型金刚石(111)晶面经电子辐照及800 °C退火后的PL光谱
Fig. 3. The PL spectrum of the (111) sector in Ib diamond after electron-irradiation and subsequently 800 °C annealing.

事实上, 当氮杂质浓度高于500 ppm时, 几乎观察不到GR1中心, 此时的氮原子发生团聚, 即Ia型金刚石, 这点可由研究Ia型金刚石得出. 对郑州中南杰特提供的、Ni-Co合金触媒催化合成的、深黄色高氮Ia型金刚石(111)晶面进行辐照(试样含N约800 ppm, 辐照电子剂量及电压分别为300 kV与 $5 \times 10^{19} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$), 800 °C高温退火后, 并分别在488 nm与325 nm激发下获得相应的7 K时的PL光谱(见图4). 由图可以看出, 高氮金刚石光谱中出现了H3中心与N3中心, 它们分别是由两个和三个取代氮原子团聚, 并束缚一个空位引起的[15,16]. 其中位于503.2 nm处的H3中心, 结构为—N—V—N—, 呈哑铃状, 其与3H中心位置接近, 但它们的振动情况与退火性质完全不同[17,18]. H3中心具有很强的声子边带, 而3H中心具有局部振动模; 3H中心高温退火后消失, 而H3中心高温退火后出现. 光谱中ND1中心是由负电荷空位引起的[5]. 另外, 随着含氮量升高, 间隙碳原子被更多氮原子所束缚, 使得533.5和580 nm等间隙原子相关的光学中心也随之减弱.

位于575和637 nm处的NV中心分别对应着中性与负电两种电荷状态[5,19]. 由图2还可看出, NV中心随着氮含量升高而增强, 且NV⁻中心增强幅度高于NV⁰中心. 这是因为氮浓度增加, 使得费米能级向导带方向移动, 即靠近NV⁻中心的基态

而远离NV⁰中心的基态(见图5), 从而使得NV⁻中心发光增强较大. 3H中心位于503.5 nm处, 是由两个相邻的间隙碳原子对引起的[20]. 因此认为随着氮浓度升高, 更多的间隙碳原子被杂质氮原子所束缚, 3H中心应该越来越弱. 但实际上, 3H中心却随着氮浓度升高而增强. 这很可能是因为3H中心是带负电的, 施主电子的存在, 有利于负电荷缺陷的形成, 如3H中心, ND1, NV⁻等.

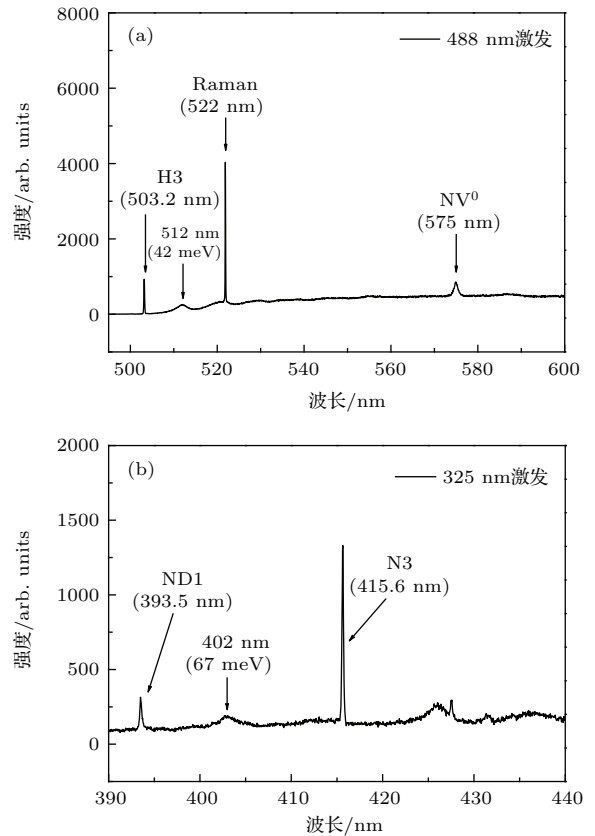


图4 电子辐照Ia型金刚石经高温退火后的PL光谱
Fig. 4. The PL spectra of electron-irradiated Ia diamond after high temperature annealing.

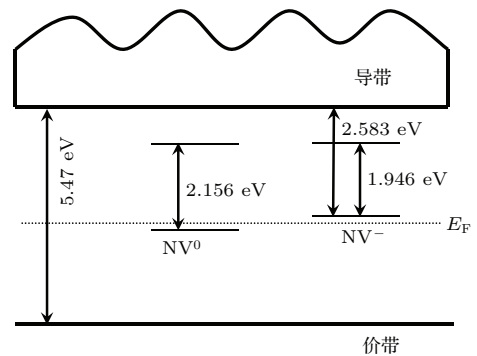


图5 金刚石中NV缺陷中心的基态与激发态
Fig. 5. The ground and excited electron states of NV defects in diamond.

4 结 论

杂质氮对金刚石缺陷发光具有重要的影响. 随着含氮量升高, GR1 中心、533.5 nm 及 580 nm 中心等本征缺陷引起的光学中心减弱, 而 NV 中心及 523.7 nm 中心等氮相关的缺陷发光增强. 当杂质氮原子高于 500 ppm 时, 几乎观察不到 GR1 中心, 此时的氮原子之间发生团聚, 光谱中出现了 H3 中心与 N3 中心. 另外, 氮原子作为施主原子, 它有利于负电荷缺陷的形成, 因此, 含氮量越高, 3H 中心、NV⁻ 中心等强度增加.

感谢英国布里斯托大学 J. W. Steeds 教授对实验分析给予的指导及建议.

参考文献

- [1] Kaiser W, Bond W L 1959 *Phys. Rev.* **115** 857
- [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] 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]
- [5] Steeds J W, Charles S J, Davis T J, Griffin I 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 397
- [6] 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)
- [7] Wang K, Steeds J, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **25** 29
- [8] Burns R C, Chumakow A I, Connell S H, Dube D, Godfried H P, Hansen J O, Hartwig J, Hoszowska J, Masiello F, Mkhonza L, Rehak M, Rommevaus A, Setshedi R, Vaerenbergh P V 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 364224
- [9] Burns R C, Cvetkovic V, Dodge C N 1900 *J. Crystal Growth* **104** 257
- [10] Wang K, Steeds J W, Li Z, Tian Y 2014 *Mater. Charact.* **94** 14
- [11] Wang K Y, Zhu Y M, Li Z H, Tian Y M, Chai Y S, Zhao Z G, Liu K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097803 (in Chinese) [王凯悦, 朱玉梅, 李志宏, 田玉明, 柴跃生, 赵志刚, 刘开 2013 物理学报 **62** 097803]
- [12] Collins A T, Rafique S 1979 *Proc. Roy. Soc. London A* **367** 81
- [13] Collins A T, Dahwich A 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 1959
- [14] Wang K, Steeds J, Li Z 2012 *Diamond Relat. Mater.* **23** 162
- [15] Davies G, Nazaré M H, Hamer M F 1976 *Proc. Roy. Soc. London A* **351** 245
- [16] Van Wyk J A 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** L981
- [17] 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]
- [18] Davies G 1974 *Proc. Roy. Soc. London A* **336** 507
- [19] Mita Y 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11360
- [20] Steeds J W, Davies T J, Charles S J, Hayes J M, Butler J E 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1847

Effect of nitrogen on the defect luminescence in diamond*

Zhang Xiu-Zhi¹⁾ Wang Kai-Yue^{1)†} Li Zhi-Hong²⁾ Zhu Yu-Mei²⁾
Tian Yu-Ming¹⁾ Chai Yue-Sheng¹⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

(Received 23 July 2015; revised manuscript received 6 October 2015)

Abstract

The defect luminescences of types IIa, Ib and Ia diamond are investigated by the low-temperature micro-photoluminescence microspectroscopy. The results show that with the increase of nitrogen content, the interstitials and vacancies are trapped by the nitrogen atoms, then the luminescences of intrinsic defects such as GR1, 533.5 nm and 580 nm centers are weakened, while the emissions of nitrogen-related such as NV and 523.7 nm centers are strengthened. After high temperature annealing, the interstitials and vacancies in diamond become movable. The NV⁰ center is found in the IIa diamond, and the type Ib diamond presents the only strong NV luminescence. The H3 and N3 centers are observed due to the aggregation of nitrogen in Ia diamond. In addition, the nitrogen benefits the formations of the negative defects (3H center, NV⁻ center) as the donor atom.

Keywords: diamond, nitrogen, defect, photoluminescence

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

DOI: [10.7498/aps.64.247802](https://doi.org/10.7498/aps.64.247802)

* Project partly supported by China Scholarship Council (Grant No. 2010625044).

† Corresponding author. E-mail: wangkaiyue8@163.com