

碳离子注入金刚石制备氮空位色心的机理*

何健¹⁾ 贾燕伟¹⁾ 屠菊萍¹⁾ 夏天¹⁾ 朱肖华¹⁾ 黄珂¹⁾ 安康¹⁾²⁾
刘金龙^{1)2)†} 陈良贤¹⁾ 魏俊俊¹⁾²⁾ 李成明^{1)2)‡}

1) (北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083)

2) (北京科技大学顺德研究生院, 佛山 528399)

(2022年4月23日收到; 2022年5月9日收到修改稿)

金刚石中浅表层氮空位色心在磁探测、量子传感等方面表现出优异的灵敏度和分辨率. 相比于其他制备方法, 低能碳离子注入具有要求金刚石纯度低、不引入新的杂质原子等优点, 但其氮空位色心的形成机理尚不明确. 本文采用低能碳离子注入和真空退火工艺在金刚石浅表层创建氮空位色心, 并通过拉曼光谱、X射线光电子能谱以及正电子湮没分析, 揭示了碳离子注入金刚石制备氮空位色心的机理. 结果表明: 碳离子注入金刚石在 950 °C 真空退火后呈现出显著的氮空位色心发光. 碳离子注入后金刚石浅表层表现出晶格畸变与非晶碳的损伤区, 并产生了碳-空位簇缺陷(包裹碳原子的空位簇). 在真空退火过程中损伤区通过畸变区的恢复与非晶碳区的固相外延逐步转变为金刚石结构, 并伴随着碳-空位簇缺陷的不断解离. 在 850 °C 和 900 °C 退火条件下损伤区结构得到部分修复, 而在 950 °C 退火时损伤层基本恢复, 同时伴随碳空位簇解离的单空位与代位氮原子结合, 形成了氮空位色心.

关键词: 金刚石, 碳离子注入, 正电子湮没, 氮空位色心

PACS: 81.05.ug, 85.40.Ry, 78.70.Bj, 61.72.jn

DOI: 10.7498/aps.71.20220794

1 引言

金刚石中氮空位色心具有自旋相干时间长、易于调控等优异的性能, 极大拓展了其新的应用领域, 如量子磁学^[1,2]、量子传感^[3-6]、生物标记^[7-9]等. 目前, 氮空位色心的制备普遍使用电子辐照或离子注入. 其中, 电子辐照过程中加速电子能直接穿透金刚石晶格, 经过真空退火处理会在金刚石体材料内部产生高密度的氮空位色心^[10]. 对于离子注入方法, 由于离子尺寸大导致注入得到的氮空位色心往往存在于金刚石的浅表层. 相较于金刚石体内氮空位色心, 浅表层氮空位色心具有更卓越的

灵敏度和分辨率^[11-14], 因此, 基于离子注入制备的浅表层氮空位色心显然更具研究价值.

此前, 研究人员常用的注入离子或是会引入新的离子类型影响氮空位色心的性能, 如氢离子^[15]、氮离子^[16,17]; 或是对金刚石质量要求极高, 如氮离子注入制备氮空位色心时使用高质量的 IIa 型金刚石^[18-20]. 因此, 不引入新离子类型且低成本的碳离子注入高氮金刚石制备浅表层氮空位色心方法进入了人们的视野. 如 Ohno 等^[21]报道使用碳离子注入氮掺杂金刚石, 通过改变注入剂量可以控制氮空位色心密度, 并且单个氮空位色心的自旋相干时长 $T_2 > 300 \mu\text{s}$. 之后 Healey 等^[22]采用碳离子注入 Ib 型高氮金刚石, 得到氮空位色心的密度高达

* 国家磁约束核聚变发展研究专项资助(批准号: 2019YFE03100200)、北京自然科学基金(批准号: 4192038)和核探测与核电子学国家重点实验室项目(批准号: SKLPDE-KF-202202)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liujinlong@ustb.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chengmli@mater.ustb.edu.cn

10^5 个/ μm^2 . 然而采用碳离子注入金刚石制备氮空位色心的演变机理尚不清晰. 基于此, 本文采用低能碳离子注入 Ib 型高氮金刚石结合真空退火制备氮空位色心, 并通过拉曼光谱、X 射线光电子能谱及正电子湮没等手段分析了离子注入金刚石表层损伤的修复过程, 揭示了氮空位色心形成机理, 为实现浅表层氮空位色心在量子传感等领域的应用奠定了基础.

2 实验

使用市售的高温高压 Ib 型单晶金刚石, 根据红外光谱 1130 cm^{-1} 处的吸收系数计算得到^[23,24] 其含氮量约为 100×10^{-6} . 经过双面抛光后, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 酸液中进行清洗 (硝酸和硫酸按照 1:4 配比), 去除抛光过程中附着的石墨与金属等杂质. 碳离子注入实验在北京师范大学自制的 400 keV 型离子注入机上进行, 注入能量为 180 keV , 注入剂量为 $5 \times 10^{16}\text{ C}^+/\text{cm}^2$, 注入角度为垂直入射. 随后使用实验室自制的退火设备对注入后的金刚石 S1, S2, S3 分别在 $850\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行真空退火, 退火时间为 2 h .

采用法国 HORIBA 拉曼光谱仪对实验前后金刚石进行拉曼光谱和光致发光光谱 (Photoluminescence spectroscopy, PL) 表征, 以分析实验前后金刚石缺陷及色心信息. 测试时采用激发波长为 532 nm 的可见光, 均在室温进行. 使用日本 ultra-DLD 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS) 研究离子注入及退火前后金刚石表面 sp^2 键与 sp^3 键比例的变化, 通过 Advantage 软件自带的洛伦兹和高斯混合拟合函数分析金刚石表面键合变化. 采用正电子湮没技术分析离子注入和退火前后缺陷的转变信息, 由于实验中离子注入采用的能量较低, 损伤主要存在金刚石浅表层. 因此, 本文选择能量可变的单能慢正电子束技术, 该技术可以控制正电子在金刚石的注入深度.

正电子湮没实验在中国科学院高能物理研究所正电子研究平台上完成, 采用 ^{22}Na 放射源作为正电子源, 入射的正电子能量连续可调. 入射的正电子深度估算经验公式如下:

$$R = \left(\frac{40}{\rho}\right) E^{1.6}, \quad (1)$$

其中 R 为入射的深度 (单位 nm), ρ 为材料的密度 (单位 g/cm^3), E 为入射的正电子能量 (单位 keV). 多普勒展宽谱是通过高纯锗探测器探测正电子湮没产生的 γ 光子, 通常使用 S 和 W 参数来表征湮没性质. 采集到 γ 能谱的总峰值能量为 $499.5\text{—}522.5\text{ keV}$, S 参数定义为能量 ($510.2\text{—}511.8\text{ keV}$) 内的计数与总的峰值 ($499.5\text{—}522.5\text{ keV}$) 计数之间的比率, W 参数定义为 $513.6\text{—}516.9\text{ keV}$ 和 $505.1\text{—}508.4\text{ keV}$ 能量范围内的计数与总的峰值 ($499.5\text{—}522.5\text{ keV}$) 计数之间的比率^[25,26].

3 结果与讨论

3.1 碳离子注入金刚石过程的 SRIM 模拟

采用蒙特卡罗程序 SRIM 对注入过程进行模拟^[27,28], 结果如图 1 所示. 结果表明, 在固定注入离子能量情况下, 空位密度先增加后减小最终趋于 0, 模拟得到离子最大射程为 284 nm . 由于每个离子都存在一个空位密度最大的亚表层深度, 该处为级联碰撞最集中、损伤程度最严重的位置, 即图 1 中的 215 nm 处.

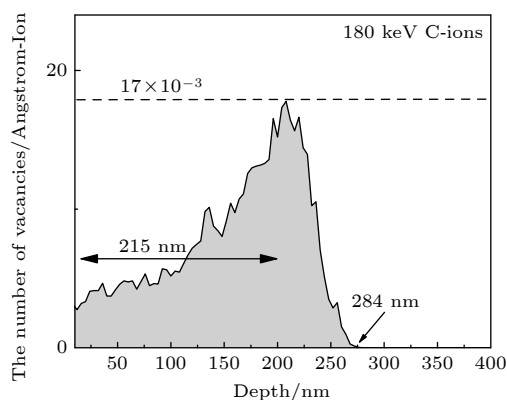


图 1 碳离子注入金刚石的深度及损伤的 SRIM 模拟
Fig. 1. SRIM simulation of depth and damage of carbon ion implantation in diamond.

3.2 离子注入金刚石表面氮空位色心分析

在碳离子注入前后对典型金刚石进行拉曼光谱及 PL 光谱测试, 结果见图 2. 拟合图 2(a) 原始金刚石拉曼光谱后得到其半高全宽为 5.42 cm^{-1} , 而原始金刚石的 PL 光谱 (图 2(b)) 中未出现氮空位相关峰, 这表明原始金刚石质量较高. 在注入碳离子后, 表层金刚石晶格被破坏, 呈现黑色. 同时从图 2(c) 可以发现金刚石的拉曼特征峰消失,

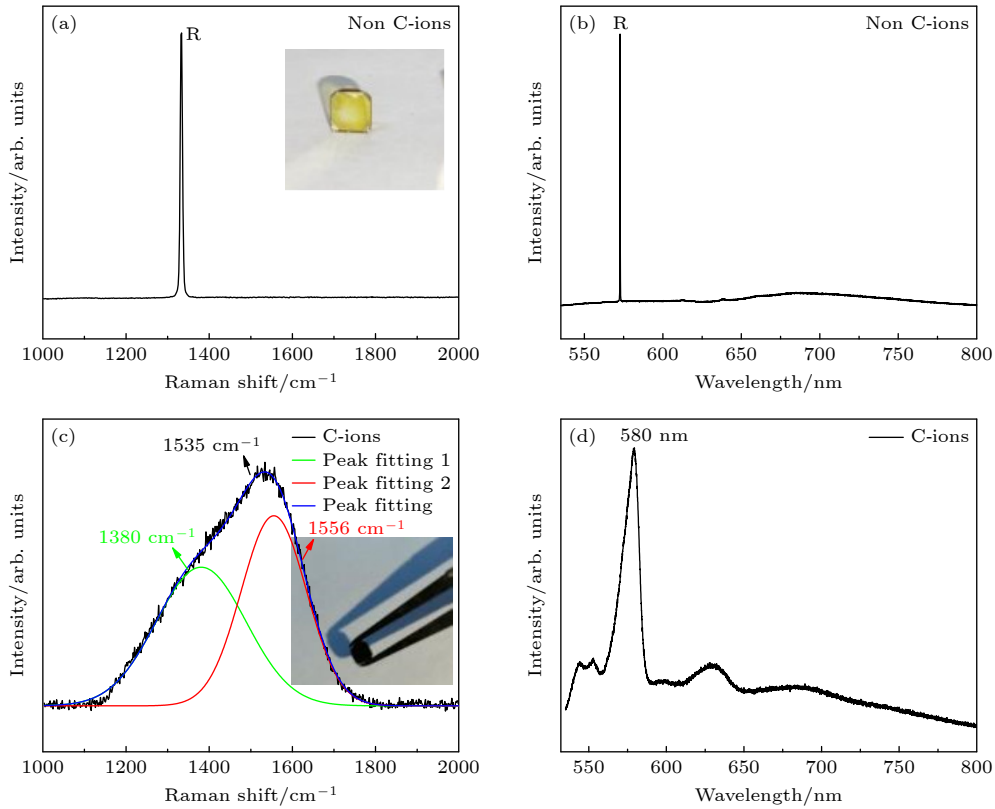


图 2 金刚石在碳离子注入前后的拉曼光谱及 PL 光谱 (a) 原始金刚石拉曼光谱; (b) 原始金刚石的 PL 光谱; (c) 碳离子注入后金刚石的拉曼光谱; (d) 碳离子注入后金刚石的 PL 光谱

Fig. 2. Raman spectra and PL spectra of the sample before and after implantation: (a) Raman spectrum of original sample; (b) PL spectrum of original sample; (c) Raman spectra of sample after implantation; (d) PL spectrum of sample after implantation.

转而出现在以 1535 cm^{-1} 为中心的宽峰. 采用洛伦兹函数对该宽峰进行拟合可以得到非晶碳的 D 峰 (1350 cm^{-1}) 和 G 峰 (1556 cm^{-1}) 两个宽峰. 由于 D 峰和 G 峰通常对应碳材料中缺陷和石墨峰, 这表明碳离子注入造成了金刚石表面的损伤. 从碳离子注入后金刚石的 PL 光谱 (图 2(d)) 可看到 580 nm 处尖峰, 有文献报道该峰是源于离子注入或辐照后出现的复杂空位缺陷^[29].

将碳离子注入后的金刚石进行不同温度真空退火, 并进行拉曼光谱及 PL 光谱表征, 结果如图 3 所示. 从图 3(a) 拉曼光谱可以看到, 金刚石经过 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, 离子注入后形成的宽峰分裂为两个峰, 分别位于 1370 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 处, 相较于图 2(c) 中拟合的结果发生 20 cm^{-1} 和 64 cm^{-1} 的偏移. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后峰形与 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火金刚石峰形稍有差别, 均呈现出逐步向金刚石拉曼峰转变的趋势. 同时大量非金刚石相的存在表明, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火不足以使离子注入后表层的损伤恢复到金刚石的晶格状态. 图 3(a) 中 S3 金刚石显示, 金刚石在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, 拉曼光谱出现了金刚石拉曼特征

峰以及氮空位色心的荧光峰 (1425 cm^{-1}). 从图 3(b) PL 光谱可见, 分别出现了对应于 $[\text{N-V}]^0$ 的 575 nm 峰和对应于 $[\text{N-V}]$ 的 637 nm 峰, 这表明在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空退火处理条件下表面损伤得到了较好的恢复, 同时在金刚石浅表层创建了氮空位色心.

3.3 碳离子注入金刚石表面的键合分析

为了研究氮空位色心制备过程中浅表层产生的损伤演变, 采用 XPS 研究了碳离子注入及退火后损伤层 sp^2 和 sp^3 碳键含量变化. 图 4 为碳离子注入及不同温度退火后金刚石的 XPS 拟合谱图, 通过拟合得到的特征峰面积 D_1 (sp^2 碳键) 和 D_2 (sp^3 碳键), 可以计算得到 sp^2 碳键和 sp^3 碳键的比例, 其中 $\mu(\text{sp}^2) = D_1/(D_1+D_2)$, 结果如表 1 所列.

表 1 XPS 谱的拟合结果
Table 1. Fitting results of XPS spectra.

	Samples			
	C-ions	S1(850 °C)	S2(900 °C)	S3(950 °C)
$\mu(\text{sp}^2)$	91.5%	53.5%	25.3%	13.6%
$\mu(\text{sp}^3)$	8.5%	46.5%	74.7%	86.4%

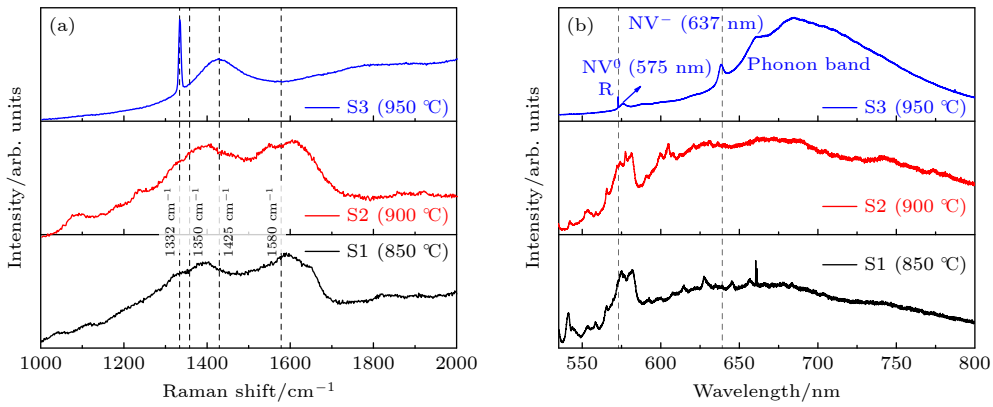


图 3 (a) 不同温度退火后金刚石表面的拉曼光谱; (b) 不同温度退火后金刚石表面的 PL 光谱

Fig. 3. (a) Raman spectra of diamond surfaces after annealing at different temperatures; (b) PL spectra of diamond surfaces after annealing at different temperatures.

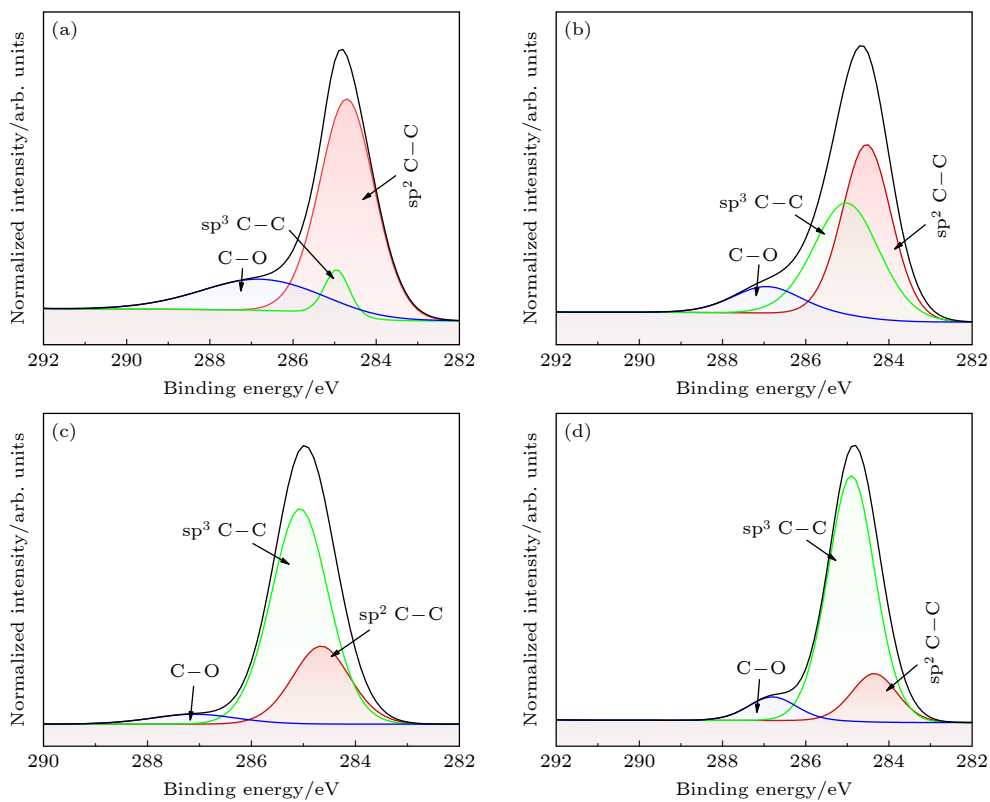


图 4 离子注入后金刚石的 XPS 图谱及其退火后的 XPS 图谱 (a) 注入金刚石的 XPS 谱; (b) S1 (850 °C) 退火金刚石的 XPS 谱; (c) S2 (900 °C) 金刚石的 XPS 谱; (d) S3 (950 °C) 金刚石的 XPS 谱

Fig. 4. XPS spectra of samples after ion implantation and its XPS spectra after annealing: (a) XPS spectra of implanted sample; (b) XPS spectra of the sample annealed at 850 °C; (c) XPS spectra of the sample annealed at 900 °C; (d) XPS spectra of the sample annealed at 950 °C.

在碳离子注入后, 金刚石表面出现了显著的 sp^2 碳键, 这说明金刚石表面产生了非晶碳损伤层. 而伴随退火的进行, sp^2 碳键逐渐减少, sp^3 碳键增加, 表明 sp^2 碳键向 sp^3 碳键发生了转变. 在不同的退火温度下, 呈现出了转变程度的不同. 其中退火温度从 850 °C 提升至 950 °C, sp^2 碳键比例由 91.5% 下降至 13.6%, 相应的 sp^3 碳键的增加表明, 相对

高温下的退火过程使离子注入后的非晶碳表层损伤层逐步向金刚石结构转变.

3.4 碳离子注入金刚石表面的正电子湮没分析

采用正电子湮没技术对离子注入和退火后金刚石进行分析, 图 5 为碳离子注入及退火后金刚石

的 S - E 分布和 W - E 分布, 图中上横坐标轴为不同正电子注入能量对应的平均正电子注入深度. 由于正电子表面效应的存在, 在正电子能量小于 2 keV 时, 金刚石的初始 S 值均相对较高. 从图 5(a) 可以看到, 未注入金刚石 S 参数随入射能量逐步降低, 在能量大于 14 keV 时达到稳定值, 这是因为正电子在低能入射时注入深度较浅, 而热化后的部分正电子会扩散至金刚石表面湮没, 导致 S 参数升高. 当正电子入射能量足够高时, 入射距离增加, 扩散到表面的概率大大降低, 几乎所有的正电子都会在金刚石体内湮没. 由于离子注入产生的空位型缺陷能优先捕获正电子, 因此 S 参数和 W 参数对空位型缺陷更为敏感, 这导致离子注入和退火金刚石 S 参数比未注入金刚石下降更快.

相比于其他金刚石, 离子注入金刚石的 S - E 分布相对复杂, 表现出随正电子入射能量增加先下降后上升再下降的趋势. 考虑到正电子表面效应, 当入射能量较小, 正电子表面效应导致 S 参数较大; 随着入射能量增加, 同步伴随着损伤程度增加; 当损伤程度对 S 参数的影响超过正电子效应时, S 参数反而增加; 而达到最大损伤区域时, 正电子湮没趋于饱和, 达到稳定状态 [30-33]. 通过对比 S - E 分布可以发现所有金刚石均在约 11 keV 处相交, 并且注入金刚石和未注入金刚石在 > 11 keV 区域 S - E 分布基本重合, 这说明金刚石损伤区最深处在 526 nm 左右, 高于 SRIM 模拟结果. 此外, 注入金刚石和未注入金刚石的稳定 S 参数均稍小于退火金刚石, 表明经过退火后金刚石的 S 参数会略有升高. 图 5(b) 给出了 W 参数随正电子能量的变化,

与 S 参数相反, W 参数会随着正电子注入深度增加并最终达到稳定状态.

根据 SRIM 模拟结果可以得到在注入层中存在一个损伤最大区域 (图 1 中 215 nm 区域), 而离子注入后的 S - E 分布可以发现在 4 keV < E < 6 keV 区域 S 参数达到稳定, 即损伤最大区域. 该处 S 参数值为 0.50, 高于 Uedono 等 [34] 通过电子辐照 IIa 型金刚石得到的 S 参数 ($S_{\text{ref-1}} = 0.42$), 同时又远小于 Guagliardo 等 [35] 研究的棕色金刚石中空位团簇 (40-60 个空位) 的 S 参数 ($S_{\text{ref-2}} > 0.735$). 由于 Uedono 电子辐照 IIa 金刚石后得到的主要空位类型为中性单空位 [36], 同时离子注入产生的更多为复合空位簇 [37], 因此注入后缺陷为包裹碳原子的空位团簇 (碳-空位簇缺陷) [38].

根据正电子的两态捕获模型, S , W 参数有以下关系:

$$K = (S_d - S_b) / (W_b - W_d), \quad (2)$$

其中 S_d , W_d , S_b , W_b 分别为缺陷态 (d) 和体态 (b) S , W 参数; K 为 S , W 参数点所在直线的斜率. K 值只与缺陷种类有关, 与缺陷浓度无关. 因此 W - S 图可以很好地表征材料体内缺陷类型的变化.

图 6 为各金刚石的 W - S 图, 考虑到只有 $S > 0.43$ 的区域才是离子注入区域的 W - S 分布, 因此只讨论该区域 W - S 分布变化情况. 从图 6(a) 和图 6(b) 可以发现注入及退火后金刚石和未注入金刚石 W - S 曲线斜率出现明显变化 [26], 表明注入和退火会导致正电子在金刚石晶体中的湮没机制发生改变 [39,40].

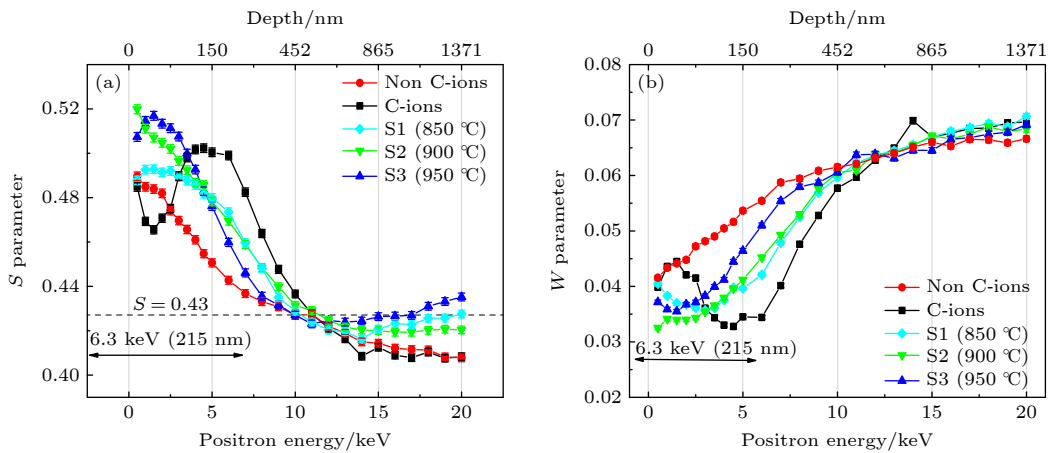


图 5 金刚石碳离子注入及退火后多普勒展宽谱 (a) 金刚石碳离子注入及退火后 S - E 分布曲线; (b) 金刚石碳离子注入及退火后 W - E 分布曲线

Fig. 5. Doppler broadening spectra after diamond carbon ion implantation and annealing: (a) S - E curves after carbon ion implantation and annealing; (b) W - E curves after carbon ion implantation and annealing.

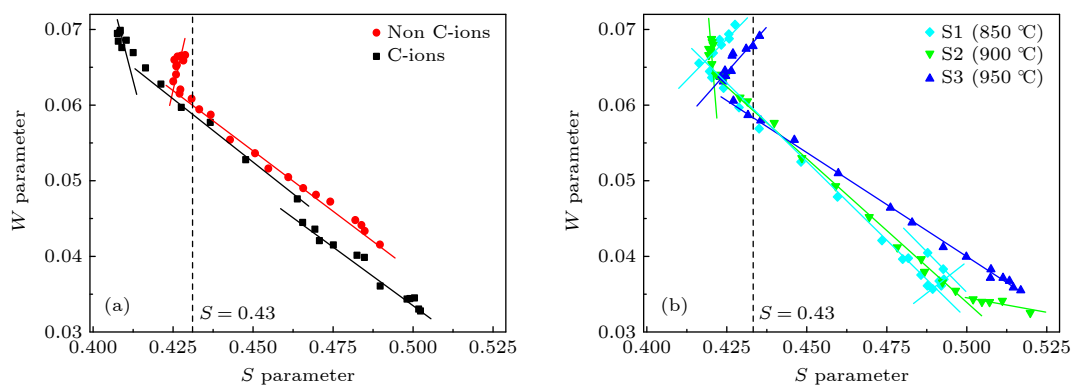

 图 6 金刚石碳离子注入及退火后 W - S 参数变化

 Fig. 6. Changes of W - S parameters after diamond carbon ion implantation and annealing.

3.5 碳离子注入金刚石表面氮空位色心演变机理分析

对比拉曼光谱、XPS 以及正电子湮没结果, 在碳离子注入后金刚石拉曼光谱出现了非晶碳的 D 峰和 G 峰, 表明产生了非晶碳层, 而 W - S 分布中碳离子注入后金刚石表现出新增的一条直线表明碳-空位簇是唯一的新增缺陷类型. 随着不同温度的退火处理, 非晶碳的 D 峰向金刚石拉曼峰转变趋势愈加明显. 正如 Agulló-Rueda 等^[41] 报道, 碳离子注入后金刚石表面会产生由金刚石晶格畸变和非晶碳所构成的损伤区, 分别对应本研究中拉曼光谱显示的 D 峰和 G 峰. 此时并无相应的氮空位色心产生. 伴随退火过程的进行, 碳离子注入金刚石产生的损伤区通过畸变区回复至正常结构, 而非晶碳区通过固相外延过程逐步转变为金刚石结构, 该过程伴随 sp^2 碳键含量逐渐降低, 正如本文中 XPS 结果显示, 且随着退火温度的升高, 该过程会得到加速. 非晶碳区的固相外延过程伴随着碳-空位簇的解离, 这也解释了 S - E 分布中 S 参数 ($4 \text{ keV} < E < 6 \text{ keV}$) 的减小和 W - S 分布中斜率的变化, 表明缺陷类型的增加. 在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火时, sp^2 碳键含量降至接近 10%. 表明非晶碳固相外延的过程转变充分, 同时促进了金刚石中本征氮原子捕获碳-空位簇解离释放的单空位, 进而形成了氮空位色心金刚石.

4 结 论

通过碳离子注入及真空退火研究了金刚石浅表层损伤修复的演变过程与氮空位色心形成机理. 研究表明: 低能碳离子注入后金刚石浅表层产

生了非晶碳损伤层, 并引入了碳-空位簇缺陷. 在真空退火过程中表层的损伤层通过固相外延逐步转变成金刚石晶格结构, 同时伴随着碳-空位簇缺陷的不断解离. 当在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火时, 离子注入损伤层转变充分, 同时伴随碳空位簇解离的单空位与代位氮原子结合, 形成了氮空位色心.

本工作得到中国科学院高能物理研究所张鹏老师提供的正电子湮没技术帮助, 以及北京科技大学张钦睿、刘思彤、杨志亮、涂军磊、顾德华给予实验分析的帮助, 在此表示感谢.

参考文献

- [1] Solyom A, Flansberry Z, Tschudin M A, Leitao N, Pioro-Ladrière M, Sankey J C, Childress L I 2018 *Nano Lett.* **18** 6494
- [2] Casola F, Van Der Sar T, Yacoby A 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 17088
- [3] Feng F, Zhang W, Zhang J, Lou L, Zhu W, Wang G 2019 *Eur. Phys. J.* **73** 202
- [4] Kim D, Ibrahim M I, Foy C, Trusheim M E, Han R, Englund D R 2019 *Nat. Electron.* **2** 284
- [5] Chen M, Meng C, Zhang Q, Duan C, Shi F, Du J 2018 *Natl. Sci. Rev.* **5** 346
- [6] Schmitt S, Gefen T, Stürner F M, Unden T, Wolff G, Müller C, Scheuer J, Naydenov B, Markham M, Pezzagna S, Meijer J 2017 *Science* **356** 832
- [7] Barbiero M, Castelletto S, Zhang Q, Chen Y, Charnley M, Russell S, Gu M 2020 *Nanoscale* **12** 8847
- [8] Ninio Y, Waiskopf N, Meirzada I, Romach Y, Haim G, Yochelis S, Banin U, Bar-Gill N 2021 *ACS Photonics* **8** 1917
- [9] Perona Martínez F, Nusantara A C, Chipaux M, Padamati S K, Schirhagl R 2020 *ACS Sensors* **5** 3862
- [10] Zhang C, Yuan H, Zhang N, Xu L X, Li B, Cheng G D, Wang Y, Gui Q, Fang J C 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 505104
- [11] Watanabe A, Nishikawa T, Kato H, Fujie M, Fujiwara M, Makino T, Yamasaki S, Herbschleb E D, Mizuochoi N 2021 *Carbon* **30** 294

- [12] Ishiwata H, Nakajima M, Tahara K, Ozawa H, Iwasaki T, Hatanoto M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **24** 043103
- [13] Momenzadeh S A, Stohr R J, De Oliveira F F, Brunner A, Denisenko A, Yang S, Reinhard F, Wrachtrup J 2015 *Nano Lett.* **15** 165
- [14] Bourgeois E, Londero E, Buczak K, Hruby J, Gulka M, Balasubramaniam Y, Wachter G, Stursa J, Dobes K, Aumayr F, Trupke M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 041402
- [15] Monticone D G, Quercioli F, Mercatelli R, Soria S, Borini S, Poli T, Vannoni M, Vittone E, Olivero P 2013 *Phys. Rev. B* **88** 155201
- [16] Waldermann F C, Olivero P, Nunn J, Surmacz K, Wang Z Y, Jaksch D, Taylor R A, Walmsley I A, Draganski M, Reichart P, Greentree A D 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 1887
- [17] Sumikura H, Hiramata K, Nishiguchi K, Shinya A, Notomi M 2020 *APL Mater.* **8** 031113
- [18] Van Dam S B, Walsh M, Degen M J, Bersin E, Mouradian S L, Galiullin A, Ruf M, IJspeert M, Taminiiau T H, Hanson R, Englund D R 2019 *Phys. Rev. B* **99** 161203
- [19] Orwa J O, Santori C, Fu K M, Gibson B, Simpson D, Aharonovich I, Stacey A, Cimmino A, Balog P, Markham M, Twitchen D 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 083530
- [20] Popov V P, Podlesny S N, Kartashov I A, Kupriyanov I N, Palyanov Y N 2021 *Diamond Relat. Mater.* **120** 108675
- [21] Ohno K, Joseph Heremans F, de las Casas C F, Myers B A, Alemán B J, Bleszynski Jayich A C, Awschalom D D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 052406
- [22] Healey A J, Stacey A, Johnson B C, Broadway D A, Teraji T, Simpson D A, Tetienne J P, Hollenberg L C 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 104605
- [23] Woods, G S, Van Wyk J A, Collins A T 1990 *Philos. Mag.* **62** 589
- [24] Wu X L, Xu S, Zhao Y J, Wu X, Chang H F, Guo X X 2020 *Diamond Abrasives Eng.* **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]
- [25] Zhang L H, Cheng B, Zhang J, Zhang L J, Guo W F, Liu J D, Zhang L N, Ye B J 2021 *Sci. Chin. Sin.: Phys., Mech. Astron.* **42** 1217 (in Chinese) [张礼红, 成斌, 张杰, 张丽娟, 郭卫峰, 刘建党, 张礼楠, 叶邦角 2021 *中国科学: 物理学 力学 天文学* **42** 1217]
- [26] Zhang P, Qin X B, Yu R S, Li Y X, Cao X Z, Wang B Y 2012 *J. Zhengzhou Univ.* **44** 5 (in Chinese) [张鹏, 秦秀波, 于润升, 李玉晓, 曹兴忠, 王宝义 2012 *郑州大学学报* **44** 5]
- [27] Zheng X L, Zhang B L, Liu M, Xia Y F, Zhao X L, Zhao Y, Ning X B 2016 *Mater. Rep.* **30** 184 (in Chinese) [郑贤利, 张泊丽, 刘敏, 夏艳芳, 赵修良, 赵越, 宁晓波 2016 *材料导报* **30** 184]
- [28] Crocombette J P, Van Wambeke C 2019 *EPJ Nucl. Sci. Technol.* **5** 9
- [29] Khomich A A, Khmel'nitskii R A, Poklonskaya O N, Averin A A, Bokova-Sirosh S N, Poklonskii N A, Ralchenko V G, Khomich A V 2019 *J. Appl. Spectrosc.* **86** 597
- [30] Uedono A, Ujihira Y, Ikari A, Haga H, Yoda O 1993 *Hyperfine Interacts.* **79** 615
- [31] Uedono A, Wei L, Tanigawa S, Suzuki R, Ohgaki H, Mikado T, Kametani H, Akiyama H, Yamaguchi Y, Koumaru M 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 3682
- [32] Uedono A, Kitano T, Watanabe M, Moriya T, Komuro N, Kawano T, Tanigawa S, Suzuki R, Ohdaira T, Mikado T 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 969
- [33] Wang R, Hu X J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 148102 (in Chinese) [王锐, 胡晓君 2014 *物理学报* **63** 148102]
- [34] Uedono A, Mori K, Morishita N, Itoh H, Tanigawa S, Fujii S, Shikata S 1999 *J. Phys. Condens. Matter* **11** 4925
- [35] Guagliardo P, Byrne K, Chapman J, Sudarshan K, Samarin S, Williams J 2013 *Diamond Relat. Mater.* **37** 37
- [36] Wang K Y, Guo R A, Wang H X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127802 (in Chinese) [王凯悦, 郭睿昂, 王宏兴 2020 *物理学报* **69** 127802]
- [37] Hu Y C, Cao X Z, Li Y X, Zhang P, Jin S X, Lu E Y, Yu R S, Wei L, Wang B Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247804 (in Chinese) [胡远超, 曹兴忠, 李玉晓, 张鹏, 靳硕学, 卢二阳, 于润升, 魏龙, 王宝义 2015 *物理学报* **64** 247804]
- [38] Tian X F, Liu X, Gong M, Zhang P Y, Wang K, Deng A H 2021 *Acta Metall. Sin.* **57** 121 (in Chinese) [田雪芬, 刘翔, 龚敏, 张培源, 王康, 邓爱红 2021 *金属学报* **57** 121]
- [39] Selim F A 2021 *Mater Charact.* **174** 110952
- [40] Siemek K, Dryzek J, Mitura-Nowak M, Lomygin A, Schabikowski M 2020 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **465** 73
- [41] Agulló-Rueda F, Gordillo N, Ynsa M D, Maira A, Cañas J, Ramos M A 2017 *Carbon* **123** 334

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

He Jian¹⁾ Jia Yan-Wei¹⁾ Tu Ju-Ping¹⁾ Xia Tian¹⁾ Zhu Xiao-Hua¹⁾
Huang Ke¹⁾ An Kang¹⁾²⁾ Liu Jin-Long^{1)2)†} Chen Liang-Xian¹⁾
Wei Jun-Jun¹⁾²⁾ Li Cheng-Ming^{1)2)‡}

1) (*Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*Shunde Graduate School, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528399, China*)

(Received 23 April 2022; revised manuscript received 9 May 2022)

Abstract

The shallow nitrogen-vacancy center of diamond exhibits excellent sensitivity and resolution in the magnetic detection and quantum sensing areas. Compared with other methods, low-energy carbon ion implantation does not need high-purity diamond nor introduce new impurity atoms, but the formation mechanism of nitrogen-vacancy center is not clear. In this work, shallow nitrogen-vacancy centers are created in the diamond by low energy carbon ion implantation and vacuum annealing, and the transformation mechanism of nitrogen-vacancy centers in diamond is studied by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and positron annihilation analysis. The results show that shallow nitrogen-vacancy centers can be obtained by carbon ion implantation combined with vacuum annealing. After implantation, superficial layer of diamond shows the damage zone including lattice distortion and amorphous carbon, and carbon-vacancy cluster defects (carbon atoms are surrounded by vacancy clusters) are generated. In the vacuum annealing process, the damaged area gradually transforms into the diamond structure through the recovery of the distortion area and the solid-phase epitaxy of the amorphous carbon area, accompanied by the continuous dissociation of carbon-vacancy cluster defects. When samples are annealed at 850 and 900 °C, the structure of the damaged area is partially repaired. While annealing at 950 °C, not only the damaged layer is basically recovered, but also nitrogen atoms capture the single vacancy obtained by the dissociation of carbon vacancy clusters, forming the nitrogen-vacancy centers.

Keywords: diamond, carbon ion implantation, positron annihilation, nitrogen vacancy centers

PACS: 81.05.ug, 85.40.Ry, 78.70.Bj, 61.72.jn

DOI: 10.7498/aps.71.20220794

* Project supported by the National Magnetic Confinement Fusion Science Program of China (Grant No. 2019YFE03100200), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 4192038), and the State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics Program of China (Grant No. SKLPDE-KF-202202).

† Corresponding author. E-mail: liujinlong@ustb.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chengmli@mater.ustb.edu.cn



碳离子注入金刚石制备氮空位色心的机理

何健 贾燕伟 屠菊萍 夏天 朱肖华 黄珂 安康 刘金龙 陈良贤 魏俊俊 李成明

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

He Jian Jia Yan-Wei Tu Ju-Ping Xia Tian Zhu Xiao-Hua Huang Ke An Kang Liu Jin-Long
Chen Liang-Xian Wei Jun-Jun Li Cheng-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 188102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220794

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220794>

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

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>

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>

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>

金刚石氮–空位缺陷发光的温度依赖性

Temperature dependence of nitrogen–vacancy optical center in diamond

物理学报. 2020, 69(12): 127802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200395>

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>

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>