

多晶金刚石薄膜硅空位色心形成机理及调控*

李俊鹏¹⁾²⁾ 任泽阳^{1)2)†} 张金凤^{1)2)‡} 王晗雪¹⁾ 马源辰¹⁾²⁾
 费一帆¹⁾²⁾ 黄思源¹⁾²⁾ 丁森川¹⁾ 张进成¹⁾ 郝跃¹⁾

1) (西安电子科技大学, 宽带隙半导体技术国防重点学科实验室, 西安 710071)

2) (西安电子科技大学芜湖研究院, 芜湖 241002)

(2022 年 7 月 18 日收到; 2022 年 11 月 18 日收到修改稿)

金刚石硅空位色心在量子信息技术和生物标记领域有重要应用前景. 本文对硅衬底上多晶金刚石生长过程中硅空位色心形成机理及调控方法进行研究. 通过改变金刚石生长氛围中的氮气和氧气比例, 实现了对硅空位色心发光强度的有效调控, 所制备系列多晶金刚石样品的光致发光光谱显示, 硅空位色心荧光峰与金刚石本征峰的比值最低为 1.48, 最高可达 334.46, 该比值与金刚石晶粒尺寸正相关. 进一步用光致发光面扫描和拉曼面扫描分析样品可知, 多晶金刚石中的硅应来自于硅衬底, 在多晶金刚石生长过程中, 衬底硅单质先扩散至金刚石晶粒处, 随着金刚石晶粒生长, 硅单质再扩散并入金刚石晶体结构中形成硅空位色心. 不同样品硅空位发光强度的差异, 是由于生长过程中氮气和氧气对金刚石硅空位色心的形成分别起到促进和抑制的作用.

关键词: 金刚石, 硅空位色心, 光致发光, 拉曼光谱

PACS: 81.05.ug, 61.72.jn, 78.55.-m, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.72.20221437

1 引言

金刚石发光中心具有高量子效率、极少的光漂白和无光闪烁等优越的特性^[1-4], 在量子信息处理、光电子学和生物标记等领域崭露头角^[5-7]. 目前已经发现的 500 多种金刚石发光色心中^[8], 研究最广的氮空位色心在室温下零声子线处于可见光波段 (NV^0 , 575 nm, NV^- , 637 nm^[9]), 声子边带较宽 (宽度大约 100 nm^[10]). 近年来, 负电状态的硅空位色心吸引了越来越多研究者的关注. 硅空位色心由一个硅原子和与硅原子相邻的两个晶格空位组成^[11,12], 其零声子线处于红外波段 (738 nm 附

近^[13,14]), 室温下发光峰宽 (零声子线加左右各一个声子边带) 在 5 nm 左右^[15,16], 最低可低至 0.7 nm^[17], 且其 70% 左右的光子集中在零声子线处^[12]. 在生物荧光标记等领域, 和氮空位色心相比较, 硅空位色心的性质决定了其激发荧光 (信号) 更容易被观察到, 对生物物质的光吸收和环境可见光引起的自发光 (噪声) 更弱, 因此硅空位色心发光具有更高的图像采集保真性和空间分辨率等优势.

在金刚石生长制备中实现硅空位色心的有效调控一直是研究的难点. 一般在金刚石生长过程中引入气态^[18]或固态^[19]硅杂质来形成硅空位色心. Yang 等^[20]在金刚石生长中引入四甲基硅烷作为硅源, 所获得的纳米晶金刚石经过空气环境退火,

* 国家磁约束核聚变能发展研究专项基金 (批准号: 2019YFE03100200)、国家自然科学基金 (批准号: 62127812, 62134006, 62004148, 61874080, 62204193)、国家科技重大专项 (批准号: 2009ZYHW0015)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: XJS221103)、中国博士后科学基金 (批准号: 2021TQ0256) 和芜湖-西电产学研合作专项资金 (批准号: XWYCX-012021010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zeyangren@xidian.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jfzhang@xidian.edu.cn

获得了高发光强度硅空位色心, 其硅空位荧光峰强度与金刚石特征峰强度的比值达到了 230. 德国 Dragounová 等^[21] 采用本征硅衬底作为硅源, 系统分析了生长温度对金刚石硅空位色心发光强度的影响, 研究表明多晶金刚石的相纯度越高, 金刚石硅空位色心发光强度越高. 捷克 Potocký 等^[22] 也采用本征硅衬底作为硅源, 综合研究了氮气、二氧化碳以及生长温度对金刚石硅空位色心发光强度的影响, 研究发现加入氮气会使金刚石晶粒从微晶结构向纳米晶结构转变, 但不会影响金刚石硅空位色心的有效发光. 俄罗斯 Sedov 等^[23] 以硅烷作为硅源, 系统研究了硅烷含量对纳米晶金刚石和微晶金刚石内硅空位色心数量的影响, 发现纳米晶和微晶金刚石硅空位色心发光强度最高的硅烷含量不同, 且微晶金刚石硅空位色心荧光强度要高于纳米晶硅空位色心的荧光强度, 表明金刚石硅空位色心发光强度与晶粒尺寸大小有关.

目前, 国内外对于金刚石中硅空位色心的研究, 为制备高硅空位色心发光强度金刚石提供了新的途径和切入点^[24–27], 但在金刚石硅空位色心形成机理方面, 仍需要系统的研究与理论分析. 本研究通过改变金刚石生长过程中氮气和氧气的比例, 实现金刚石硅空位色心发光强度的有效调控, 制备了 5 个不同硅空位色心发光强度的微晶金刚石样品. 基于对 5 个样品的光致发光 (photoluminescence, PL)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、Raman 等测试表征, 系统分析了气体生长条件对金刚石硅空位色心形成的影响及机理.

2 实验与测试

本研究采用微波等离子体化学气相沉积 (microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD) 法制备 5 组多晶金刚石样品, 所用设备为西安电子科技大学自主研制的 MPCVD 设备. 实验中使用的衬底是面积为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的 (111) 面本征硅衬底. 在金刚石生长前, 分别使用丙酮、无水乙醇和去离子水依次对硅衬底进行超声清洗 15 min. 清洗完毕后, 使用氮气枪将衬底吹干, 以保证硅衬底表面的高洁净度. 接着使用大小为 7–8 nm 的纳米金刚石颗粒悬浊液对清洗完毕的硅衬底进行超声播种 15 min. 将已经播

种完成的样品放入 MPCVD 设备中, 进行金刚石薄膜生长, 所有样品生长时间均为 2 h, 生长温度通过控制样品台高度保持在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. 样品 S1–S5 生长的具体工艺条件如表 1 所列. 样品 S1 生长过程没有氢气和甲烷之外的附加气体, 样品 S2–S4 引入了纯氮气、纯氧气和氮氧混合气等不同附加气体.

表 1 样品生长工艺参数汇总 (1 sccm = 1 mL/min, 1 bar = 10^5 Pa)

Table 1. Summary of the growth parameters.

	微波功率/W	气压/mbar	总气体流量/sccm	甲烷流量/sccm	氮气流量/sccm	氧气流量/sccm
S1	4200	185	200	10	0	0
S2	4200	185	200	10	0.02	0
S3	4200	185	200	10	0	0.5
S4	4200	185	200	10	0.02	0.5
S5	4200	185	200	10	0.02	1.0

生长完成后, 使用 Nikon 高度计测量样品厚度变化, 通过样品厚度变化估算生长金刚石薄膜厚度, 该高度计型号为 MFC-101A, 测量精度为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$. 使用 ZEISS Sigma 300 场发射扫描电子显微镜测试样品表面形貌. 使用德国 WITec 扫描近场光学显微镜 (scanning nearfield optical microscope, SNOM) 采集样品的拉曼光谱以及 PL 光谱, 测试设备型号为 Alpha300Rs, 激光波长为 532 nm , 测量光栅选择 600 grooves/mm .

3 结果与分析

各样品硅空位色心发光峰的 PL 光谱测试结果如图 1(a) 所示, 图中纵坐标强度均为以 572.9 nm 处的金刚石特征峰的绝对强度为标准进行归一化处理后得到的强度比值. 图 1(b) 展示了在钼衬底上生长的金刚石样品 PL 测试结果, 其生长条件与样品 S1 相同. 该样品 PL 测试结果未观察到 738 nm 附近的硅空位发光峰, 表明生长腔室中即使可能存在其他硅杂质来源 (如等离子体刻蚀石英窗口产生硅杂质), 也不足以引起明显的硅空位发光. 因此, 样品 S1–S5 中的硅杂质主要来源为硅衬底. 由样品 S1–S5 的硅空位色心发光强度 (图 1(c)) 可以看出, 样品 S2 强度最高, 样品 S3 强度最低, 说明氮气和氧气对金刚石硅空位色心发光强度有着

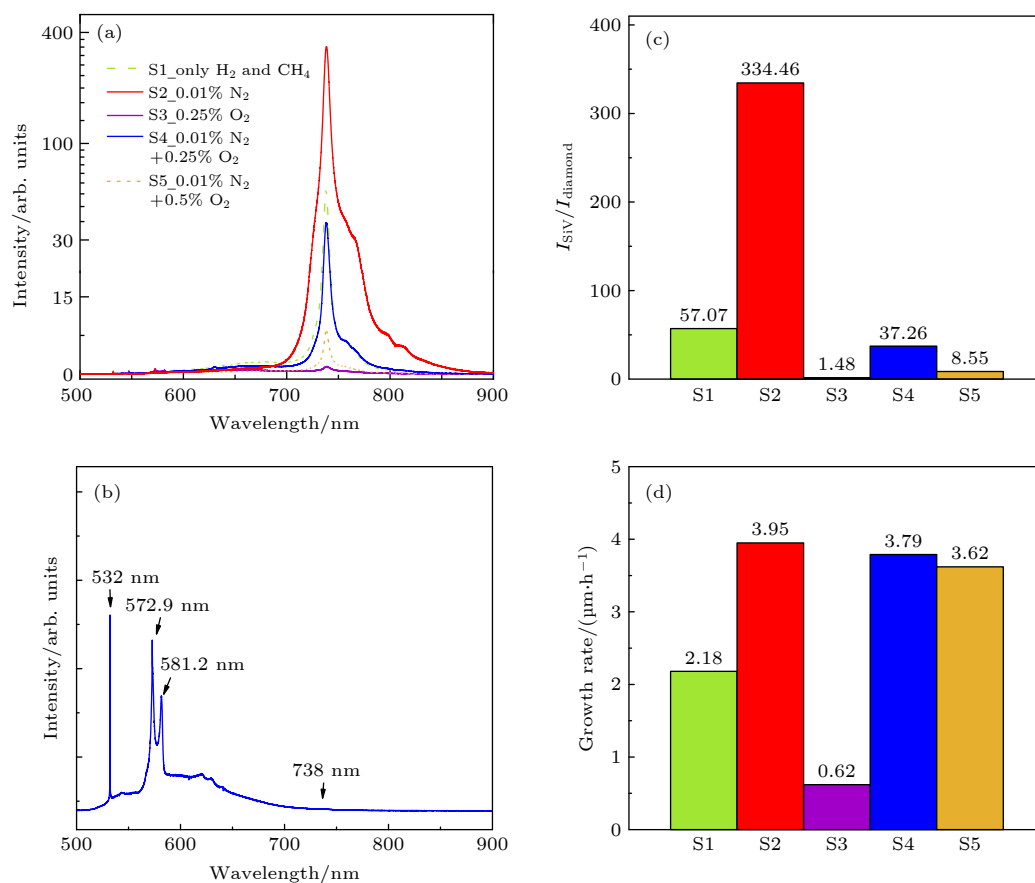


图 1 (a) 硅衬底金刚石样品的光致发光光谱, 纵轴刻度范围 0—20 是线性坐标, 20—500 是对数坐标; (b) 钼衬底上以样品 S1 生长条件生长的金刚石样品的光致发光光谱; (c) S1—S5 硅空位色心荧光峰与金刚石本征峰的比值; (d) 硅衬底金刚石样品生长速率

Fig. 1. (a) SiV photoluminescence spectra of diamond samples, the scale range on the vertical axis is 0–20 for linear coordinates, and 20–500 for logarithmic coordinate; (b) photoluminescence spectra of diamond samples grown on molybdenum substrate under sample S1 growth condition; (c) ratio of SiV fluorescence peak to diamond intrinsic peak of sample; (d) growth rate of samples.

显著的影响. 生长过程中加入氮气可以提高金刚石薄膜中硅空位色心的发光强度, 而加入氧气则会降低金刚石薄膜中硅空位色心的发光强度.

通过对样品生长前后的厚度进行测试, 估算得到各金刚石薄膜的生长速率分别为 $2.18 \mu\text{m}/\text{h}$, $3.95 \mu\text{m}/\text{h}$, $0.62 \mu\text{m}/\text{h}$, $3.79 \mu\text{m}/\text{h}$ 和 $3.62 \mu\text{m}/\text{h}$ (图 1(d)). S2 金刚石生长速率最快, 样品 S3 最慢. 样品 S2 在生长过程中附加了少量的氮气, 具有最高的生长速率及硅空位发光强度, 这表明少量氮气可以提高金刚石的生长速率^[28], 导致更多的空位产生, 因此会有更多硅原子掺入金刚石中, 更容易形成硅空位色心. 样品 S3 结果则表明少量氧气会使金刚石生长速率明显下降, 同时硅空位色心发光强度也降低. 附加氮氧混合气体的样品 S4 和 S5 的金刚石生长速率均大于没有附加气体的样品 S1, 但是样品 S1 的硅空位色心归一化强度比高于样品 S4 和 S5. 这说明金刚石薄膜的生长速率并不是

影响硅空位色心荧光强度的主要原因.

为了进一步分析氮气和氧气对金刚石硅空位色心形成的影响, 对金刚石样品进行 SEM 表面形貌测试 (图 2(a1)—(a5)), 并以硅空位色心的零声子线 738 nm 为中心对样品进行了 PL 表面扫描 (图 2(b1)—(b5)), 其中使用点阵电荷耦合器件 (CCD) 来记录每一个点的所测信号出现次数, 从而完成测试图像的绘制. cts 即 counts, 代表每个点上测试峰位信号的出现次数, 以区分各个位置上收集到的信号强度) 和 PL 深度扫描 (图 3). 对比图 2 各样品的表面形貌和硅空位色心发光强度的空间分布, 可知氧气和氮气等附加气体影响了金刚石晶粒尺寸和晶粒表面的择优取向, 进一步影响了硅空位色心发光强度. 金刚石晶粒尺寸是影响金刚石硅空位色心发光强度的主要因素, 从样品 S3, S5, S4 到样品 S1 再到样品 S2, 晶粒尺寸增大, 发光强度升高, 这与 Sedov 团队的研究结果相一致^[23].

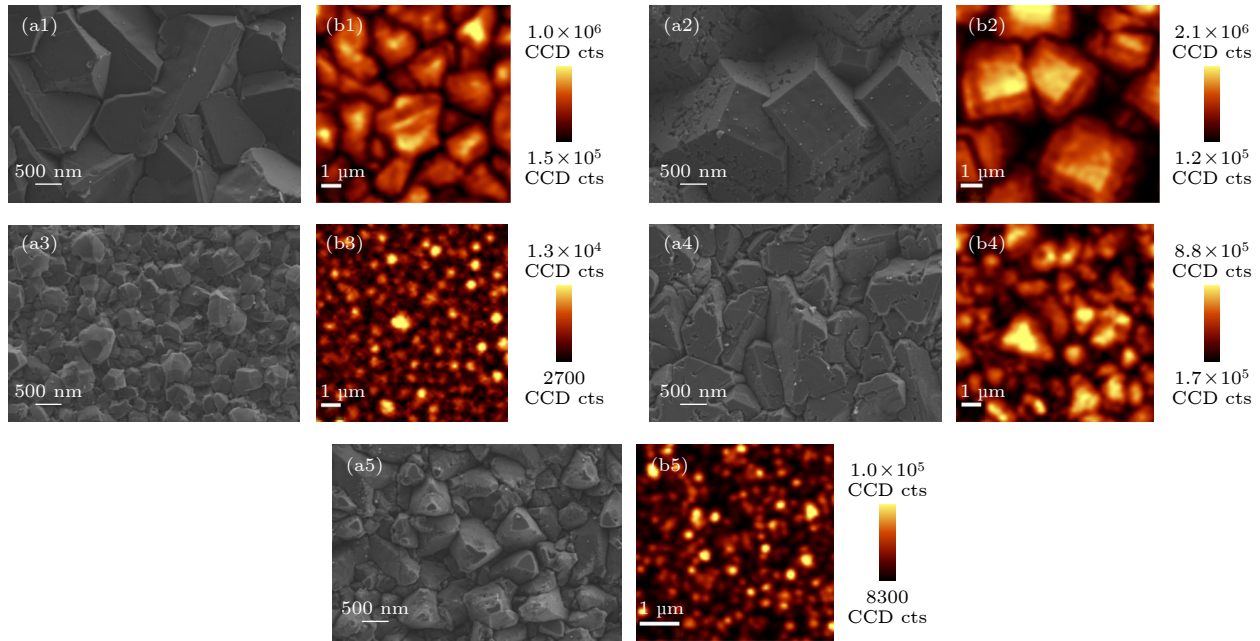


图2 (a1)–(a5) 不同生长条件的金刚石薄膜表面形貌; (b1)–(b5) 以 738 nm (硅空位零声子线) 为中心的 PL 表面扫描测试结果 (测试范围 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, 测试步长 100 nm), 其中 (a1), (b1) S1; (a2), (b2) S2; (a3), (b3) S3; (a4), (b4) S4; (a5), (b5) S5

Fig. 2. Morphology (a1)–(a5) and SiV photoluminescence mapping (b1)–(b5) of diamond film under different growth conditions, the test range of the latter is $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, and the test step is 100 nm: (a1), (b1) S1; (a2), (b2) S2; (a3), (b3) S3; (a4), (b4) S4; (a5), (b5) S5.

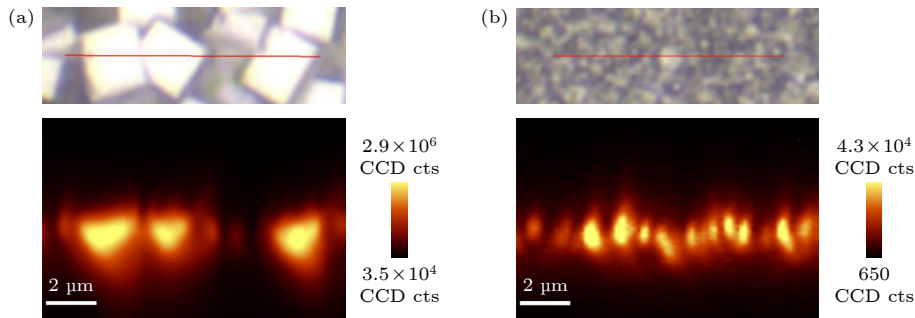


图3 不同生长条件的金刚石薄膜以 738 nm (硅空位零声子线) 为中心的 PL 深度扫描测试结果 (测试深度范围为聚焦深度 $\pm 4 \mu\text{m}$, 长度 $12 \mu\text{m}$, 测试扫描步距为 100 nm) (a) S2; (b) S5

Fig. 3. SiV photoluminescence mapping in the vertical direction of diamond film under different growth conditions, the depth range of the test was $\pm 4 \mu\text{m}$, the length was $12 \mu\text{m}$, and the scanning step was 100 nm: (a) S2; (b) S5.

另外, 金刚石晶粒上的硅空位色心发光强度明显高于晶粒交界处, 且硅空位色心分布主要集中在晶粒的择优取向表面上, 如样品 S2 的四棱台状晶粒顶面为 (100) 择优取向, 发光就很强; 非择优取向表面上的硅空位色心发光强度明显较弱, 如样品 S3 和 S5 大量的晶粒表面没有明显的择优晶向特征, PL 面扫描图中就有大量的暗区; 晶界处硅空位发光更弱。

样品 PL 深度扫描结果如图 3 所示, 金刚石硅空位色心发光位置基本集中在金刚石薄膜表层晶粒中, 晶界处的硅空位色心的发光强度明显较弱,

这与前面的分析一致. 图中发光位置的下方即样品深处变成深色, 这是因为入射光和探测器均在样品表面上方, 即使样品深处有硅空位色心发光, 经过漫反射或多晶晶界的多次散射等过程也会导致信号变弱甚至消失, 使得探测器无法收集到发光信号. 因此, 以上分析结果表明, 金刚石硅空位色心发光强度与金刚石晶粒尺寸成正相关, 且其物理位置集中在晶粒择优取向表面处。

然而, 以上表征结果并不能说明本文样品在氮气和氧气的调控作用下, 硅是如何进入金刚石形成色心的, 因此进一步开展了拉曼谱表征验证。

图 4 显示样品 S1—S5 都有明显的金刚石拉曼特征峰 (1332 cm^{-1})^[29], 其半高宽显示, 样品 S3 的结晶度较差, 样品 S5 的结晶度最好. 图 4(b) 是样品 S3 样品拉曼光谱图的局部放大图. 可以观察到 1140 cm^{-1} 处有关 T-PA 的 ν_1 峰和 1590 cm^{-1} 处有关非晶碳的 G 峰的出现, 这些是金刚石晶粒尺寸细化的特征^[30,31]. 除此以外, 样品 S3, S4, S5 的拉曼谱均显示有硅单质的拉曼特征峰 (520.7 cm^{-1}), 样品 S3 硅峰强度是所有样品中最高的, 并在 $940\text{—}980\text{ cm}^{-1}$ 出现硅的 2TO (横向光学) 峰^[32]. SEM 形貌 (图 2) 显示所有样品的金刚石均连续成膜, 因此测试激光不会直接打到硅衬底上; 又因为类似 PL 深度扫描时发光晶粒下方即使有信号也探测不到的原理, 硅衬底即使有拉曼信号也难以穿透金刚石膜让仪器探测到, 所以样品 S3, S4, S5 的硅单质拉曼特征峰来源于金刚石膜表面而非硅衬底. 这一点还有另一个证明, 即可以发现样品 S1 的金刚石膜厚度比样品 S4 和 S5 薄, 但是样品 S1 的拉曼谱并没有硅单质峰.

由于样品 S3, S4, S5 表面存在硅单质, 为了进一步分析这些硅的存在形态和空间分布形成机理, 本研究进一步对硅单质峰相对最强的样品 S3 进行了 PL、拉曼面扫描 (图 5) 和硅相关发光峰的 PL、拉曼深度扫描 (图 6). 拉曼面扫描结果显示, 无论是硅空位色心还是硅单质, 其信号都分布在出现金刚石拉曼特征峰信号的位置. 这说明, 硅单质和硅空位色心遍布在金刚石晶粒处. 硅单质信号在一些

大晶粒处变弱 (图 5 中绿色箭头) 甚至消失 (图 5 中白色箭头), 但是大晶粒上硅色心信号则较强. 深度扫描结果 (图 6) 显示, 金刚石硅空位色心与硅单质基本互补存在, 且晶粒尺寸大的位置, 硅空位色心发光强度更高, 晶粒尺寸小的位置硅单质的拉曼峰更强.

通过对上述金刚石晶粒尺寸和表面硅单质与硅空位色心的分布关系分析表明, 金刚石薄膜中硅空位色心的形成主要是通过衬底硅单质的两次扩散, 硅单质的第一次扩散是在金刚石开始形核时, 硅衬底中的硅单质会先扩散至金刚石晶粒处; 随着金刚石晶粒不断生长, 晶粒处的硅单质开始第二次扩散, 晶粒尺寸不断增加, 晶粒处的硅单质随晶粒生长扩散至金刚石晶体结构中形成硅空位色心.

最后, 综合上述样品的测试结果可以发现, 仅加入氮气生长的样品 S2 生长速度最快, 并且金刚石晶粒具有明显的择优取向, 相同生长时间, 晶粒处硅单质扩散进金刚石晶体结构形成硅空位色心的数量更多, 发光强度也更高. 加入氧气的样品 S3, S4, S5 表面可以测得硅单质的拉曼峰 (图 4(a)), 且晶粒越小的金刚石样品, 其硅单质峰强越强, 硅空位色心发光强度越弱. 这说明, 在生长环境中加入少量氧气, 由于氧等离子体刻蚀作用会抑制金刚石生长^[33,34], 从而使得金刚石晶粒细化, 硅单质还聚集在金刚石晶粒处没有进入金刚石晶体结构中形成硅空位色心, 硅空位色心数量更少, 发光强度更弱.

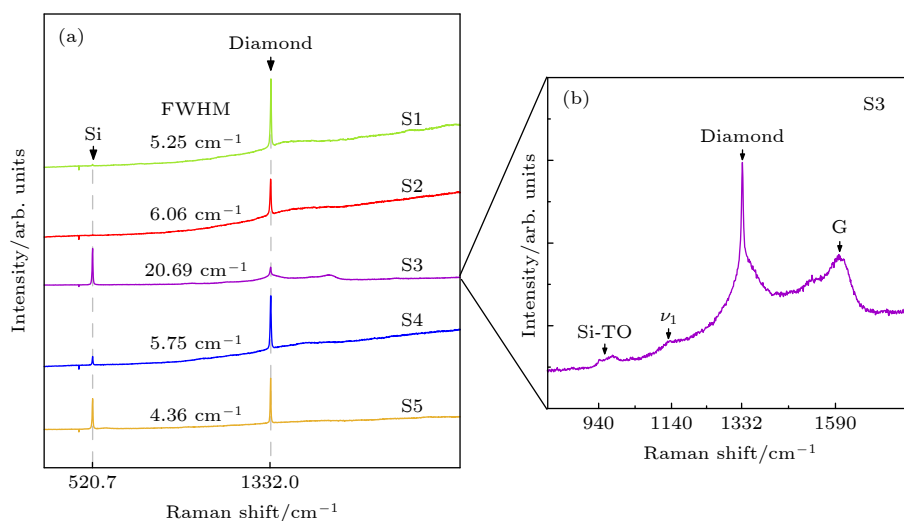


图 4 (a) 不同生长条件的金刚石薄膜拉曼光谱测试结果; (b) 样品 S3 的拉曼光谱放大图

Fig. 4. (a) Raman spectra of diamond film under different growth conditions; (b) magnified Raman spectra of sample S3.

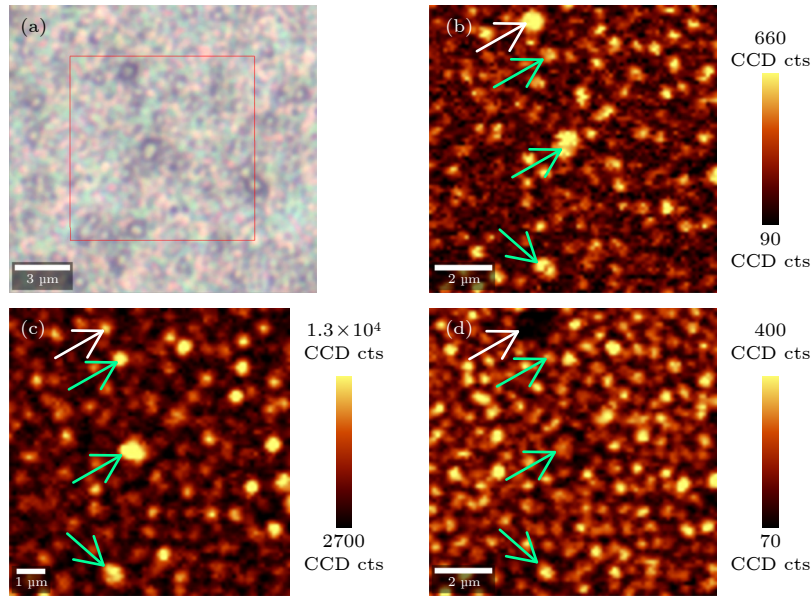


图5 样品S3的面扫描结果 (a) 样品面扫描测试区域为红框所示 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 区域, 测试步长为 $100\ \text{nm}$; (b) 以 $1332\ \text{cm}^{-1}$ (金刚石) 为中心的拉曼面扫描结果; (c) 以 $738\ \text{nm}$ (金刚石硅空位色心) 为中心的PL面扫描结果; (d) 以 $520.7\ \text{cm}^{-1}$ (硅单质) 为中心的拉曼面扫描结果; 箭头指出了几个晶粒在各图当中的位置, 从光谱看白色箭头所指的晶粒无硅单质信号, 绿色箭头所指的晶粒既有硅单质信号也有硅空位色心信号

Fig. 5. Test zone of sample S3 mapping: (a) The scanning test area of the sample surface is the $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ area shown in the red box, and the test step is $100\ \text{nm}$; (b) Raman mapping centered on $1332\ \text{cm}^{-1}$; (c) PL mapping centered on $738\ \text{nm}$; (d) Raman mapping centered on $520.7\ \text{cm}^{-1}$. The arrows indicate the positions of several grains in each diagram, from the spectrum, the grains indicated by the white arrows have no silicon simple substance signal, while the grains indicated by the green arrows have both silicon simple substance signal and silicon vacancy color center signal.

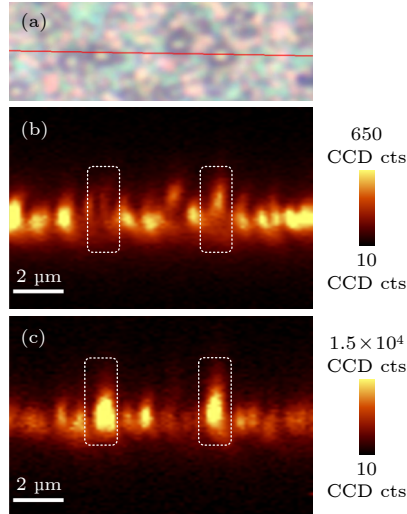


图6 (a) 样品S3做深度扫描的表面位置; (b) 以 $520.7\ \text{cm}^{-1}$ (硅单质) 为中心的拉曼深度扫描结果; (c) 以 $738\ \text{nm}$ (硅空位零声子线) 为中心的PL深度扫描结果. 虚线框内的大晶粒中硅单质基本都转化为硅空位色心

Fig. 6. (a) Test zone of sample S3 mapping in the vertical direction, the scanning test area of the sample surface area shown in the red line, and the test step is $100\ \text{nm}$; (b) Raman mapping centered on $520.7\ \text{cm}^{-1}$; (c) PL mapping centered on $738\ \text{nm}$. Silicon elements in the large grains in the wire frame are basically transformed into silicon vacancy color centers.

4 结 论

本实验通过调整金刚石生长过程中氮气和氧气比例, 制备了硅空位色心发光强度可调控的金刚石薄膜样品, 其归一化强度比最高 334.46 , 最低 1.48 . 实验结果表明, 氮气对金刚石硅空位色心形成起到促进作用, 氧气则起到抑制作用. 由样品表面表征测试结果分析可知, 金刚石的晶粒尺寸和择优取向与金刚石硅空位色心密切相关, 金刚石晶粒尺寸越大, 择优取向越明显的金刚石薄膜, 硅空位色心发光强度越高. 分析金刚石硅空位色心的形成过程, 主要是硅单质的两次扩散引起的. 硅单质的第一次扩散是在金刚石开始形核时, 硅衬底中的硅原子会先扩散至金刚石晶粒处; 随着金刚石晶粒不断生长, 晶粒处的硅单质随晶粒生长二次扩散至金刚石晶体结构中形成硅空位色心. 氮气会提高金刚石的生长速率, 并诱导金刚石晶粒择优生长, 这使得硅单质二次扩散速度加快, 硅空位色心数量增多. 氧气会影响金刚石生长, 从而细化金刚石晶粒, 这抑制了晶粒处硅原子的二次扩散速度, 晶粒处硅单质数量增多, 没有形成硅空位色心, 硅空位色心数量较少, 发光强度较弱.

参考文献

- [1] Schrand A M, Hens S A C, Shenderova O A 2009 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **34** 18
- [2] Yu S J, Kang M W, Chang H C, Chen M C, Yu Y C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 17604
- [3] Pingault B, Jarausch D D, Hepp C, Klintberg L, Becker J N, Markham M, Becher C, Atatüre M 2017 *Nat. Commun.* **8** 15579
- [4] Rose B C, Huang D, Zhang Z H, Stevenson P, Tyryshkin A M, Sangtawesin S, Srinivasan S, Loudin L, Markham M L, Edmonds A M, Twitchen D J, Lyon S A, deLeon N P 2018 *Science* **361** 60
- [5] Bradac C, Gao W, Forneris J, Trusheim M E, Aharonovich I 2019 *Nat. Commun.* **10** 5625
- [6] Le Sage D, Arai K, Glenn D R, Devience S J, Pham L M, Rahn-Lee L, Lukin M D, Yacoby A, Komeil A, Walsworth R L 2013 *Nature* **496** 486
- [7] Aharonovich I, Neu E 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 911
- [8] A. M. Zaitsev 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12909
- [9] Dobrinets I A, Vins V G, Zaitsev A M 2013 *HPHT-Treated Diamonds* (Vol. 181) (Berlin: Springer)
- [10] Ganesan K, Ajikumar P K, Ilango S, Mangamma G, Dhara S 2019 *Diamond Relat. Mater.* **92** 150
- [11] Goss J P, Jones R, Breuer S J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3041
- [12] Rogers L J, Jahnke K D, Teraji T, Marseglia M, Müller C, Naydenov B, Schaufert H, Kranz C, Isoya J, McGuinness L P, Jelezko F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4739
- [13] Sternschulte H, Thonke K, Sauer R 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14554
- [14] Feng T, Schwartz B D 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 1415
- [15] Neu E, Steinmetz D, Riedrich-Möller J, Gsell S, Fischer M, Schreck M, Becher C 2011 *New J. Phys.* **13** 25012
- [16] Ralchenko V G, Sedov V S, Martyanov A K, Bolshakov A P, Boldyrev K N, Krivobok V S, Nikolaev S N, Bolshedvorskii S V, Rubinas O R, Akimov A V, Khomich A A, Bushuev E V, Khmel'nitsky R A, Konov V I 2019 *Acs Photonics* **6** 66
- [17] Neu E, Albrecht R, Fischer M, Gsell S, Schreck M, Becher C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 245207
- [18] Yang B, Li J, Guo L, Huang N, Liu L, Zhai Z, Long W, Jiang X 2018 *CrystEngComm* **20** 1158
- [19] Neu E K 2012 *Silicon Vacancy Color Centers in Chemical Vapor Deposition Diamond: New Insights into Promising Solid State Single Photon Sources* (Saarbrücken: Universität des Saarlandes)
- [20] Yang B, Yu B, Li H N, Huang N, Liu L S, Jiang X 2019 *Carbon* **156** 242
- [21] Dragounová K, Ižák T, Kromka A, Potůček Z, Brykner Z, Potocký S 2018 *Appl. Phys. A* **124** 219
- [22] Potocký S, Izsák T, Varga M, Kromka A 2015 *Phys. Status Solidi B* **252** 2580
- [23] Sedov V, Ralchenko V, Khomich A A, Vlasov I, Vul A, Savin S, Goryachev A, Konov V 2015 *Diamond Relat. Mater.* **56** 23
- [24] Lv R Y, Yang X G, Yang D W, Niu C Y, Zhao C X, Qin J X, Zang J H, Dong F Y, Dong L, Shan C X 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 076101
- [25] Wan L F, Mu C Y, Liu Y F, Cheng S H, Wang Q L, Li L A, Li H D, Zou G T 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 036801
- [26] Wang F H, Hu X J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158101 (in Chinese) [王峰浩, 胡晓君 2013 物理学报 **62** 158101]
- [27] Lagomarsino S, Flatae A M, Kambalathmana H, Sledz F, Hunold L, Soltani N, Reuschel P, Sciortino S, Gelli N, Massi M, Czelusniak C, Giuntini L, Agio M 2021 *Front. Phys.* **8** 601362
- [28] Locher R, Wild C, Herres N, Behr D, Koidl P 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 34
- [29] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405
- [30] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [31] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
- [32] Wei W 2007 *Vacuum* **81** 857
- [33] Shah S I, Waite M M 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 3113
- [34] Wang J J, Lv F X 1996 *Chin. Phys. Lett.* **13** 473

Formation mechanism and regulation of silicon vacancy centers in polycrystalline diamond films^{*}

Li Jun-Peng¹⁾²⁾ Ren Ze-Yang^{1)2)†} Zhang Jin-Feng^{1)2)‡} Wang Han-Xue¹⁾
 Ma Yuan-Chen¹⁾²⁾ Fei Yi-Fan¹⁾²⁾ Huang Si-Yuan¹⁾²⁾ Ding Sen-Chuan¹⁾
 Zhang Jin-Cheng¹⁾ Hao Yue¹⁾

1) (*The National Key Discipline Laboratory of Wide Band Gap Semiconductor, Xidian University, Xi'an 710071, China*)

2) (*Wuhu Research Institute, Xidian University, Wuhu 241002, China*)

(Received 18 July 2022; revised manuscript received 18 November 2022)

Abstract

Diamond silicon vacancy centers (SiV centers) have important application prospects in quantum information technology and biomarkers. In this work, the formation mechanism and regulation method of SiV center during the growth of polycrystalline diamond on silicon substrate are studied. By changing the ratio of nitrogen content to oxygen content in the growing atmosphere of diamond, the photoluminescence intensity of SiV center can be controlled effectively, and polycrystalline diamond samples with the ratios of SiV center photoluminescence peak to diamond intrinsic peak as high as 334.46 and as low as 1.48 are prepared. It is found that nitrogen promotes the formation of SiV center in the growth process, and the inhibition of oxygen. The surface morphology and photoluminescence spectrum for each of these samples show that the photoluminescence peak intensity of SiV center is positively correlated with the grain size of diamond, and the SiV center's photoluminescence peak in the diamond film with obvious preferred orientation of crystal plane is higher. The distribution of Si centers and SiV centers on the surface of polycrystalline diamond are further characterized and analyzed by photoluminescence, Raman surface scanning and depth scanning spectroscopy. It is found that during the growth of polycrystalline diamond, the substrate silicon diffuses first into the diamond grain and then into the crystal structure to form the SiV center. This paper provides a theoretical basis for the development and application of SiV centers in diamond.

Keywords: diamond, silicon vacancy center, photoluminescence, Raman spectroscopy

PACS: 81.05.ug, 61.72.jn, 78.55.-m, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.72.20221437

^{*} Project supported by the National Special Fund for Magnetic Confinement Nuclear Fusion Energy R&D Program (Grant No. 2019YFE03100200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62127812, 62134006, 62004148, 61874080, 62204193), the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2009ZYHW0015), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. XJS221103), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2021TQ0256), and the Wuhu and Xidian University Special Fund for Industry-University-Research Cooperation, China (Grant No. XWYCX-012021010).

[†] Corresponding author. E-mail: zeyangren@xidian.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jfzhang@xidian.edu.cn

多晶金刚石薄膜硅空位色心形成机理及调控

李俊鹏 任泽阳 张金凤 王晗雪 马源辰 费一帆 黄思源 丁森川 张进成 郝跃

Formation mechanism and regulation of silicon vacancy centers in polycrystalline diamond films

Li Jun-Peng Ren Ze-Yang Zhang Jin-Feng Wang Han-Xue Ma Yuan-Chen Fei Yi-Fan Huang Si-Yuan Ding Sen-Chuan Zhang Jin-Cheng Hao Yue

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 038102 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221437

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221437>

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

氧化对单颗粒层纳米金刚石薄膜硅空位发光和微结构的影响

Effects of oxidation on silicon vacancy photoluminescence and microstructure of separated domain formed nanodiamond films

物理学报. 2019, 68(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190422>

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>

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>

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>

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>

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>