

## 辐照与退火对金刚石氮空位色心产率的影响

何健<sup>1</sup>, 刘金龙<sup>1\*</sup>, 修青磊<sup>2,3</sup>, 孙志嘉<sup>2,3</sup>, 安康<sup>1</sup>, 郑宇亭<sup>1</sup>, 魏俊俊<sup>1</sup>, 陈良贤<sup>1</sup>, 李成明<sup>1</sup><sup>1</sup>北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083;<sup>2</sup>中国科学院高能物理研究所核探测与核电子学国家重点实验室, 北京 100049;<sup>3</sup>东莞中子科学中心, 广东 东莞 523800

**摘要** 采用高能电子辐照结合真空退火,在金刚石内部形成氮空位色心。对比研究了辐照与退火前后金刚石宏观颜色变化及内部缺陷转变,讨论了不同辐照剂量和真空退火温度对氮空位产率的影响规律。结果显示,氮空位色心浓度随着辐照剂量的增加呈现先升高后降低的趋势,这是由于辐照剂量越高则空位更容易形成空位簇,空位簇在退火过程中不能形成氮空位色心。氮空位色心浓度随退火温度的升高逐渐增加,在 800~900 °C 区间达到饱和,当温度继续升高时,氮空位色心浓度反而下降,这源于辐照过程产生的间隙原子在高温下与氮空位的相互作用。

**关键词** 光学器件; 氮空位色心; 金刚石; 电子辐照; 退火

中图分类号 O77+4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1316001

## Effects of Irradiation and Annealing on Nitrogen-Vacancy Center Yield in Diamond

He Jian<sup>1</sup>, Liu Jinlong<sup>1\*</sup>, Xiu Qinglei<sup>2,3</sup>, Sun Zhijia<sup>2,3</sup>, An kang<sup>1</sup>, Zheng Yuting<sup>1</sup>, Wei Junjun<sup>1</sup>,  
Chen Liangxian<sup>1</sup>, Li Chengming<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;<sup>2</sup>State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;<sup>3</sup>Dongguan Neutron Science Center, Dongguan 523800, Guangdong, China

**Abstract** In this paper, nitrogen-vacancy centers in diamonds are created by high-energy electron irradiation and vacuum annealing. The macroscopic color changes and internal defect transformations in those diamonds before and after irradiation and annealing are investigated. The effects of irradiation dose and vacuum annealing temperature on the yield of nitrogen vacancies are discussed. The results show that the concentration of nitrogen-vacancy centers rises and then drops as irradiation dose increases. This is because under a higher irradiation dose, vacancies are more likely to form vacancy clusters, which do not constitute nitrogen-vacancy centers during the annealing process. The concentration of nitrogen-vacancy centers increases with the increasing annealing temperature and then saturates in the temperature range of 800–900 °C. As the temperature further increases, the concentration declines due to the interaction of nitrogen vacancies with interstitial atoms generated during the irradiation process under a high temperature.

**Key words** optical devices; nitrogen-vacancy center; diamond; electron irradiation; annealing

## 1 引言

自 1997 年单个氮空位 ( $[N-V]^-$ ) 色心<sup>[1]</sup>被探测以来,氮空位色心便吸引了大量学者的目光。 $[N-V]^-$ 色

心具有三能级基态结构,可在室温下被光学共聚焦方法探测,而且超纯金刚石的  $[N-V]^-$  色心自旋可以达到毫秒量级的相干时长,这些特性使其成为优秀的量子信息储存和调控的基质材料。新一代的磁力计就是基

收稿日期: 2021-11-03; 修回日期: 2021-12-01; 录用日期: 2022-01-17

基金项目: 北京自然科学基金(4192038)、中央高校基本科研业务费(FRF-GF-20-29B)、核探测与核电子学国家重点实验室项目(SKLPDE-KF-202101)

通信作者: liujinlong@ustb.edu.cn

于金刚石 [N-V]<sup>-</sup> 色心电子自旋共振的易探测性实现了极高的空间分辨率和磁场灵敏度。高浓度 [N-V]<sup>-</sup> 色心产生的高灵敏度使得这些传感功能可以应用于应变、压力、温度、电场等测量<sup>[2-8]</sup>。

高浓度 [N-V]<sup>-</sup> 色心的创建一般是使用掺氮的化学气相沉积 (CVD) 金刚石<sup>[9-13]</sup> 和高温高压 (HPHT) 金刚石<sup>[14-16]</sup>, 通过辐照在金刚石内部创造大量空位, 并在退火过程中实现空位的捕获。掺氮 CVD 金刚石通常是通过在沉积时引入氮气 (N<sub>2</sub>) 获得的, 但是这种方法会在边缘形成多晶并引入大量扩展缺陷 (尤其是位错和团簇), 导致金刚石的质量迅速变差。而在沉积过程引入一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O) 不仅可以减缓质量迅速变差的情况, 还可以提高氮的掺入效率。Tallaire 等<sup>[17]</sup> 使用 N<sub>2</sub>O 为原料, 获得代位氮浓度 (体积分数) 达  $2.6 \times 10^{-5}$  的毫米级单晶, 随后进行高能电子辐照和原位退火处理, 将约 20% 的氮原子转化为 [N-V]<sup>-</sup> 色心。要获得 [N-V]<sup>-</sup> 色心含量更高的金刚石, 除了提升掺氮含量外, 使用特殊的辐照或退火方法也是研究的重点。据文献报道, 在低温下对高温高压金刚石进行辐照, 未退火情况下氮空位色心浓度可以达到  $2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[18]</sup>, 而使用原位退火可以获得较高的转化效率<sup>[19]</sup>。事实上, 氮空位色心浓度与辐照剂量、退火温度直接相关<sup>[20]</sup>。辐照剂量会影响金刚石形成的空位浓度, 而退火温度则会影响空位、孤氮原子的迁移与复合。通过工艺能够实现代位氮原子向 [N-V]<sup>-</sup> 色心的转化效率的提升, 这将对 [N-V]<sup>-</sup> 色心的实际应用具有重要意义。为此, 本文选用晶体质量相近的 Ib 型金刚石样品, 研究了金刚石在辐照与退火实验前后缺陷的变化, 系统性地分析了辐照剂量和退火温度对氮空位色心浓度的影响规律。

## 2 材料和方法

本实验采用高温高压 Ib 型单晶金刚石样品, 氮浓度均在  $1 \times 10^{-4}$  左右。单晶金刚石样品经过双面抛光后, 在 300 °C 酸液 (硫酸和硝酸按照 5:1 配比) 中清洗, 以去除表面附着的石墨与金属等杂质。电子辐照实验在电子直线加速器上进行, 辐照能量为 3 MeV, 束流强度为 20 mA, 辐照过程中加装有水冷装置以降低辐照过程中样品的温度, 从而避免金刚石产生石墨化。随后的低温退火采用功率为 6 kW、频率为 2.45 GHz 的穹顶式微波等离子体化学气相沉积装置。首先将辐照后的样品置于腔室内, 当本底真空度为  $1 \times 10^{-4}$  Pa 时, 打开氢气起辉, 增大功率与压力以使样品升温至所需退火温度。金刚石样品辐照与退火的实验参数如表 1 所示, 其中样品 M1、M4、M7、M8 用于研究辐照剂量对氮空位色心浓度的影响, 样品 M2、M3、M5、M6 用于研究退火温度对氮空位色心浓度的影响。

样品辐照前、辐照后以及退火后, 分别使用 OLYMPS SZ61 体式显微镜对样品外观进行观察。采用 SSEF 钻石观察仪 (DiamondView) 观察紫外光激发下金刚石样品辐照前后、退火后产生的荧光和磷光,

表 1 金刚石样品辐照与退火的实验参数

Table 1 Experimental parameters of diamond samples after irradiation and annealing

Sample	Irradiation dose / ( $10^{17} \text{ electron} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Annealing temperature / °C
M1	1	900
M2	5	700
M3	5	800
M4	5	900
M5	5	1000
M6	5	1100
M7	7	900
M8	10	900

分析金刚石中缺陷和杂质信息。采用 Excalibur 3100 型傅里叶变换红外光谱仪表征样品的红外透过率变化, 研究金刚石中氮相关缺陷转变过程。采用 Varian Cary 7000 型紫外可见近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR) 表征样品的透过率。采用法国 HORIBA 拉曼光谱仪器进行光致发光谱 (PL) 表征, 在液氮温度 (77 K) 下获得精细的 PL 谱线<sup>[21]</sup>。

## 3 实验结果

### 3.1 辐照和退火前后金刚石典型样品的外观分析

金刚石艳丽的颜色来自其内部多样的色心, 不同种类的色心以及浓度都会影响金刚石的颜色。一般 Ib 型高温高压金刚石为浅黄色到深黄色, 这是因为金刚石内部存在大量在生长过程中引入的弥散态氮, 这些氮以孤立氮原子或者 N<sub>3</sub> 的形式存在<sup>[22]</sup>, 使金刚石呈现深浅不同的黄色。图 1 是所有样品 (M1~M8) 在辐照和退火实验前后的光学显微镜照片。

从图 1 中可以看到, 实验前高温高压金刚石均呈现黄色, 生长过程中引入的氮原子占据金刚石晶格点阵位置时, 额外的电子可以在禁带生成一个杂质能级。电子从氮施主能级跃迁到导带吸收的能量为 2.2 eV, 紫外到可见光 560 nm (绿光) 范围内的光被吸收, 此时会产生诱人的金丝雀黄<sup>[23]</sup>。在经过辐照后, 样品均呈现黄绿色, 这被认为是由金刚石中 H<sub>2</sub> 和 H<sub>3</sub> 色心导致的; H<sub>2</sub> 和 H<sub>3</sub> 均为 N-V-N 结构, 由 A 型 (N-N) 缺陷和一个空位组成, 分别在蓝光区和红光区产生吸收, 最终在绿光区形成以 550 nm 为中心的吸收<sup>[24-25]</sup>。在退火处理后, 不同样品呈现了不同的颜色特征。从图 1 中可以看出, M1、M4、M6 样品呈现浅粉色, M2、M3 样品表现为紫色或深紫色, 而 M5、M7、M8 样品呈现深棕色。金刚石的颜色变化取决于金刚石的内部色心的转变, 为探究辐照和退火前后金刚石色心的变化, 在此根据样品宏观颜色特征选择了 M1、M2 和 M7 三个典型样品进行深入表征和分析。

### 3.2 辐照和退火前后金刚石样品的内部缺陷分析

采用 DiamondView 并通过短波紫外线 (<225 nm) 照射金刚石来观察表面荧光和磷光, 并根据荧光颜色

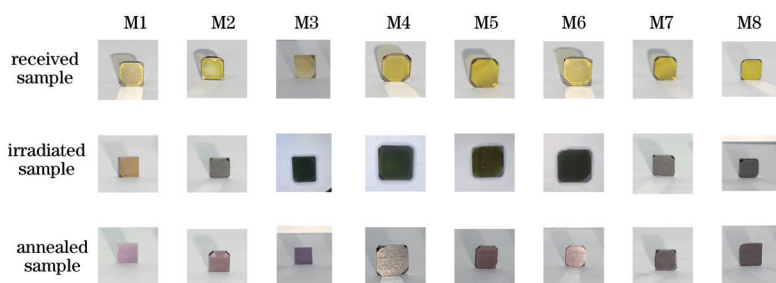


图 1 辐照和退火实验前后金刚石样品的光学显微镜照片

Fig. 1 Optical microscope photos of diamond samples before and after the irradiation and annealing experiments

判断金刚石内部缺陷的类型<sup>[26-27]</sup>。图 2(a)和图 2(b)分别为 M1、M2、M7 样品在辐照和退火前后的荧光和磷光图像。从图 2(a)可以看到,高温高压金刚石在辐照前表面的荧光为深绿色,荧光图像中有明显的高温高压金刚石八面体痕迹。由于各晶面在生长过程中的掺氮能力不同,因此对应的生长扇区呈现出荧光强度的差异。退火后,样品显现明亮的橙红色荧光,这是因为在退火过程中大量的孤氮原子捕获了辐照产生的空位,形成了高浓度的氮空位色心。同时也发现,各晶面

的荧光强度不同,这是由于含氮量不同的晶面形成的氮空位色心浓度也不同。图 2(b)显示了不同处理阶段样品的磷光特征。可以看到辐照前样品局部存在蓝白色磷光,持续时间达数秒。一般认为高温高压金刚石的磷光来自生长过程采用的触媒,即铁和硼杂质,二者作为深层施主的铁杂质和浅层受主的硼杂质共同形成施主-受主对,二者复合辐射诱导金刚石中的磷光发射。经电子辐照后,金刚石的荧光颜色虽未发生改变,但磷光消失,退火处理后磷光也不再恢复。

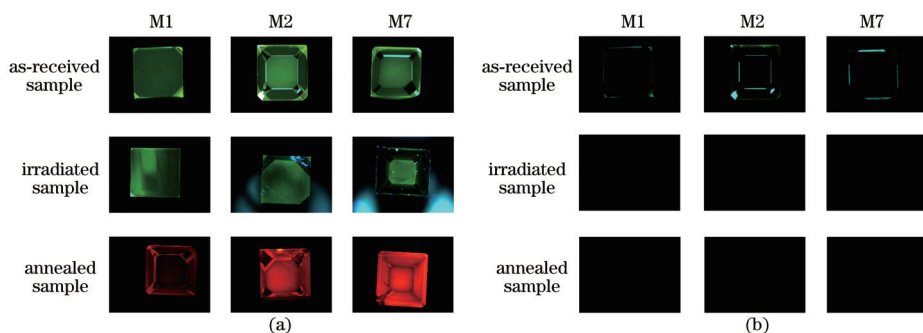


图 2 辐照和退火实验前后金刚石样品的荧光和磷光图像。(a) 荧光图像;(b) 磷光图像

Fig. 2 Fluorescence images and phosphorescent images of diamond samples before and after irradiation and annealing experiments.

(a) Fluorescence images; (b) phosphorescent images

采用紫外可见光谱研究金刚石内部缺陷的变化规律,金刚石对相应波段的光学吸收可以反映出相应的色心特征<sup>[28-29]</sup>。图 3 为 M1、M2 和 M7 样品辐照前、辐照后,以及退火后的紫外可见透射光谱。从图 3(a)中可以看出,辐照前 3 个样品的透过率从 400 nm 开始陡然上升,在 500~700 nm 范围内表现为较均匀的吸收,而不同样品透过率的差异与图 1 中 M1、M2 和 M7 呈现不同程度的黄色有关。样品经辐照后,辐照剂量最低的 M1 样品的透过率下降最不明显,而在辐照剂量增加后, M2 和 M7 样品的透过率显著降低,如图 3(b)所示。但从 450 nm 开始透过率逐步提高,并以 600 nm 为中心产生较强的吸收。在退火处理后,如图 3(c)所示,3 个样品均在 637 nm 波长处产生了吸收峰,该吸收峰来自金刚石内部的氮空位色心。由此可以判断,退火后金刚石样品内均产生了氮空位色心,并导致了样品在退火后呈现粉色、紫色或深棕色。

高温高压生长过程中引入的氮杂质主要是以代位氮原子形式存在,通常将以这种形式存在的氮称为

“C”色心,其对应红外光谱中  $1130\text{ cm}^{-1}$  和  $1344\text{ cm}^{-1}$  处产生的强烈特征吸收。图 4(a)、(c)分别为 M2 和 M7 样品经辐照和退火前后的傅里叶红外光谱。从图 4(a)、(c)中可知,金刚石单声子区主要存在  $1130\text{ cm}^{-1}$  峰。将图 4(a)、(c)中的阴影区域放大后,可以看到样品在辐照前也表现出  $1344\text{ cm}^{-1}$  处的吸收,这都是金刚石中游离态氮的特征,如图 4(b)、(d)所示。该区域未出现分别对应“A”型色心(聚集态氮原子对)和“B”型色心(4 个聚集态氮原子)的  $1282\text{ cm}^{-1}$  和  $1175\text{ cm}^{-1}$  吸收峰,说明样品中不存在 A 型或 B 型缺陷,是纯净的 Ib 型金刚石。在阴影区域中,辐照后样品出现了  $1330\text{ cm}^{-1}$  新的特征峰并在退火后消失,目前还未查明该峰来源,但根据其在辐照及退火实验前后的行为,推测该峰与辐照产生的空位有关。此外,金刚石样品退火后在单声子区  $1450\text{ cm}^{-1}$  处出现了 I 型金刚石的辐照特征峰,这个峰源于一个间隙氮原子<sup>[29]</sup>。在图 4 中还可以观察到:在  $1332\sim 2664\text{ cm}^{-1}$  之间,金刚石 C-C 晶格振动产生本征双声子吸收峰,该区间的吸收来自

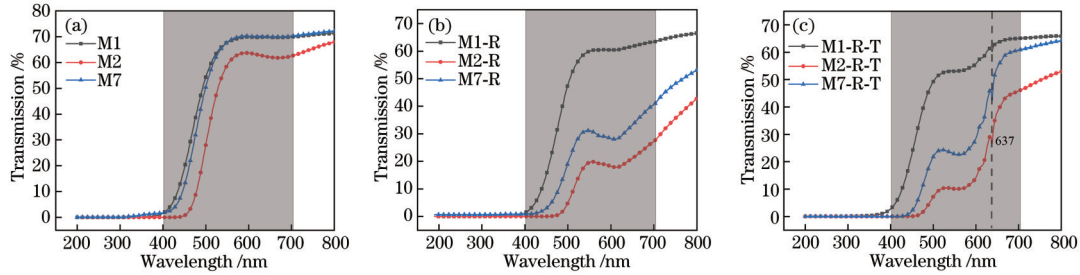


图 3 金刚石样品辐照和退火实验前后的紫外可见近红外光谱(R表示经过辐照处理,T表示经过退火处理)。(a)辐照前 M1、M2、M7 样品;(b)辐照后 M1、M2、M7 样品;(c)退火后 M1、M2、M7 样品

Fig. 3 Ultraviolet-visible-near-infrared spectra of diamond samples before and after irradiation and annealing experiments (R means irradiation, and T means annealing). (a) M1, M2, and M7 samples before irradiation; (b) M1, M2, and M7 samples after irradiation; (c) M1, M2, and M7 samples after annealing

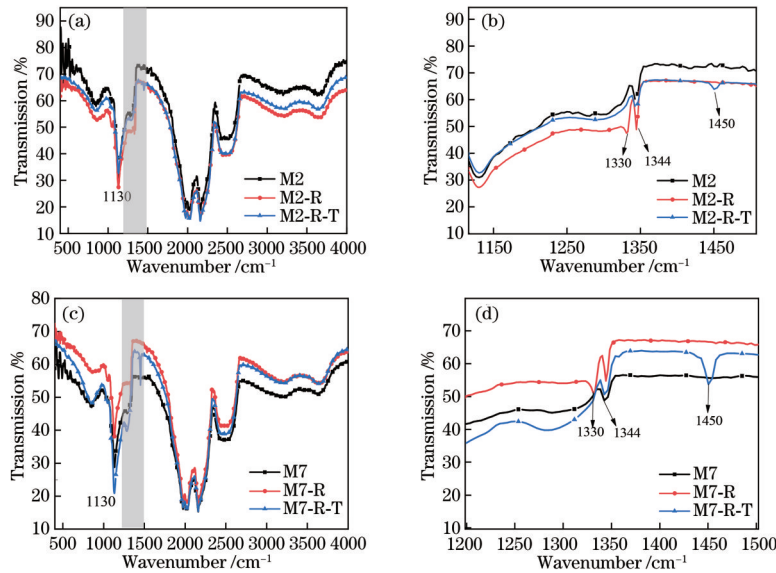


图 4 金刚石辐照和退火实验前后的红外光谱。(a) M2 样品;(b) M2 样品的灰色阴影部分;(c) M7 样品;(d) M7 样品的灰色阴影部分

Fig. 4 Infrared spectra of diamond samples before and after irradiation and annealing experiments. (a) M2 sample; (b) brown shaded part of M2 sample; (c) M7 sample; (d) brown shaded part of M7 sample

高温高压生长过程中引入的杂质和空隙等缺陷,这些缺陷导致晶格点阵的对称性遭到破坏,从而产生了红外活性。

高能( $>1$  MeV)电子辐照可以穿透整个金刚石,导致内部产生多种复杂缺陷,而退火又会导致间隙原子和空位的迁移。为研究该过程,对辐照和退火前后的金刚石样品进行了 PL 光谱检测,分别在液氮温度下使用 405 nm 波长和 532 nm 波长激光研究金刚石在辐照及退火实验前后的缺陷变化。

图 5(a)、(b)分别为液氮温度下 405 nm 波长激光下的 M2 和 M7 样品 PL 光谱。可以看到在经不同条件处理后 M2 和 M7 样品的光谱十分接近,并没有出现辐照剂量或退火温度差异导致的峰位变化。辐照前样品出现了高温高压金刚石常见的 467 nm、481 nm、508 nm 峰,这些峰来自生长过程中进入金刚石晶体内的触媒镍原子,不仅这 3 个峰与镍相关,493 nm(S2)发光峰也是镍和空位以及氮的复合峰<sup>[30]</sup>,575 nm 处也出现了

[NV]<sup>0</sup>峰,但在辐照后这些峰均消失。

由于辐照过程中电子撞击碳原子进入间隙位置,该过程产生了新的缺陷发光,如 487 nm 和 503 nm 峰。487 nm 峰通常出现于辐照或者辐照并退火之后,与双空位特征相关<sup>[31]</sup>。而 503 nm 被认为是 H3 色心的零声子线。经过退火处理,[NV]<sup>0</sup>(575 nm)发光峰重新出现,而位于 637 nm 处的带负电的氮空位([NV]<sup>-</sup>)并未出现。这主要因为 [NV]<sup>-</sup>在较高能量的激发下会改变电性<sup>[32]</sup>,如 405 nm 激光激发会导致由 [NV]<sup>-</sup>向 [NV]<sup>0</sup>的转变,因此在 405 nm 激光激发的 PL 光谱中未观察到 [NV]<sup>-</sup>发光峰。

为了验证在退火后金刚石中产生了高浓度的氮空位色心,在液氮温度下对 M1、M2、M7 样品进行了 532 nm 激光激发的 PL 光谱测试,图 6(a)、(b)、(c)分别为 3 个金刚石样品辐照前、辐照后及退火后的 PL 光谱。从图 6(a)中可以看到辐照前金刚石样品只存在一个很强的金刚石拉曼峰,且背底都非常平坦,说明样品质量

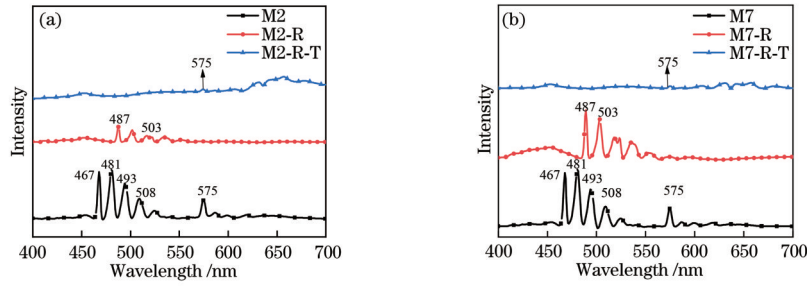


图 5 样品在辐照和退火实验前后 405 nm 波长激光激发的光致发光光谱。(a) M2 样品; (b) M7 样品

Fig. 5 Photoluminescence spectra of sample measured by 405 nm laser before and after irradiation and annealing experiments. (a) M2 sample; (b) M7 sample

较为相近。经过电子辐照处理后,图 6(b)中样品均出现氮空位色心(637 nm),而 648 nm、658 nm、682.6 nm 等其他发光峰都是氮空位相关峰<sup>[31]</sup>,这说明在辐照过程中部分空位被氮原子捕获。此外,经进一步辐照后,金刚石样品中并未出现预期的源于空位的 GR1 峰(741 nm),但这并不能说明辐照过程中未能创建空位,因为中性空位可能会随着氮浓度的增加向负电荷转变

形成 ND1(393.5 nm)中心或者直接被孤氮原子捕获,导致 GR1 峰较弱或者消失<sup>[21]</sup>。图 6(c)中经过退火处理后样品均出现很强的 637 nm 中心峰和 575 nm 中心峰,并且 572 nm 处的金刚石本征峰被遮盖,这证明退火后产生了高浓度的氮空位色心,同时这也是退火后金刚石[图 6(d)]在光照下呈鲜红色色调的原因。

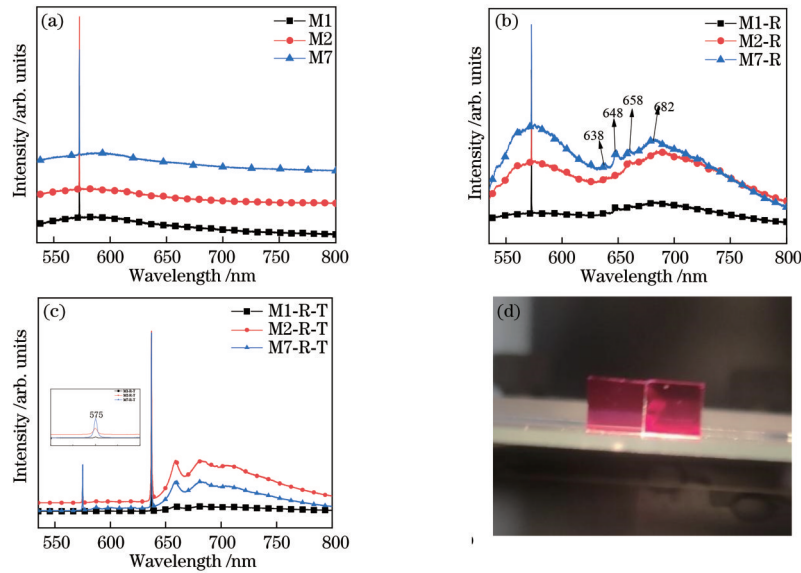


图 6 利用 532 nm 激光测得的金刚石样品在辐照和退火实验前后的 PL 光谱。(a) 辐照前 PL 光谱; (b) 辐照后 PL 光谱; (c) 退火后 PL 光谱; (d) 退火后样品在光照下的图像

Fig. 6 PL spectra of diamond sample measured by 532 nm laser before and after irradiation and annealing experiments. (a) PL spectra before irradiation; (b) PL spectra after irradiation; (c) PL spectra after annealing; (d) image of sample under irradiation after annealing

### 4 分析与讨论

由于辐照剂量会影响金刚石内部晶格损伤程度和空位浓度,而退火温度会影响空位、氮原子、间隙原子的迁移与复合,因此有必要进一步讨论辐照剂量和退火温度对金刚石氮空位色心浓度的影响。氮空位色心浓度与 PL 光谱中氮空位峰(637 nm)荧光强度成正比,本文取氮空位强度  $I_{NV}$  与金刚石本征峰强度  $I_R$  的比值( $I_{NV}/I_R$ )进行归一化处理,以表征不同样品的氮空位色心浓度变化,研究辐照剂量和退火温度对金刚石氮

空位色心浓度的影响规律。

#### 4.1 辐照剂量和退火温度对金刚石氮空位色心产率的影响规律

将接收了不同剂量辐照的 M1、M4、M7、M8 样品同时在微波化学气相沉积装置中进行退火处理,研究辐照剂量对氮空位色心浓度的影响,退火温度均为 900 °C,退火时间为 1 h。对辐照和退火实验后的样品在液氮温度下进行 PL 光谱测试,图 7(a)是 M1、M4、M7、M8 样品在波长为 532 nm 激光下的 PL 光谱,所有样品均表现出强烈的  $[N-V]^-$  色心峰。除 M1 样品在

650~750 nm 之间氮空位色心的荧光强度较低以外,其余样品在此区间都存在较大的荧光背底,这说明 M1 样品的氮空位色心浓度虽然不高,但其他缺陷较少。对氮空位色心荧光强度进行归一化处理,将 M1 样品的  $I_{\text{NV}}/I_{\text{r}}$  设定为常数,得到其余样品和 M1 样品的荧光强度比值,结果如图 7(b) 所示。从图 7(b) 可以明

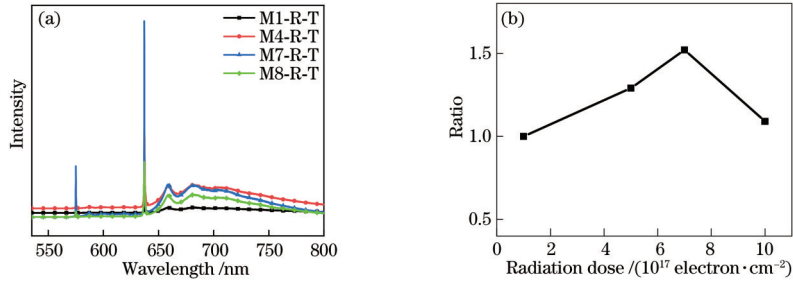


图 7 金刚石退火后由 532 nm 激光激发的 PL 光谱和氮空位荧光强度随辐照剂量的变化曲线。(a) 金刚石退火后由 532 nm 激光激发的 PL 光谱; (b) 氮空位荧光强度随辐照剂量的变化曲线

Fig. 7 PL spectra of diamonds for 532 nm laser irradiation after annealing, and variation of  $[\text{NV}]^-$  fluorescence intensity with irradiation dose. (a) PL spectra of diamonds for 532 nm laser irradiation after annealing; (b) variation of fluorescence intensity of  $[\text{NV}]^-$  with irradiation dose

将接收相同剂量辐照的 M2、M3、M4、M5、M6 样品分别在 700 °C、800 °C、900 °C、1000 °C、1100 °C 下退火 1 h, 研究退火温度对氮空位色心浓度的影响规律。图 8(a) 为测得的各样品辐照和退火后的 PL 光谱, 所有样品均表现出强烈的氮空位色心峰, 并且这些峰值在 650~750 nm 之间的氮空位荧光区域具有相近的强度, 这是因为所有样品经历相同剂量的辐照, 其内部损伤程度接近。对氮空位色心荧光强度进行归一化处理, 将 M2 样品的  $I_{\text{NV}}/I_{\text{r}}$  设定为常数, 得到其余样品和

显看到, 随着辐照剂量增大, 氮空位色心浓度表现出先升高后降低的趋势。其中 M7 样品中的氮空位色心浓度较 M1 样品得到了较大提升, 提高了 52%, 但 M8 样品的氮空位色心浓度出现下降, 这说明并非辐照剂量越高则氮空位产率越高, 辐照剂量存在最佳值。

M2 样品的荧光强度比值, 如图 8(b) 所示。从图中可以看出, 氮空位色心浓度在 800~900 °C 区间达到饱和, 而后随着温度的升高而下降, 可以将氮空位色心浓度随退火温度的变化区间划分为上升区、饱和区、下降区。其中 M3 和 M4 样品较 M2 样品的氮空位荧光强度分别提升 26% 和 24%, 而在 1100 °C 退火时氮空位色心浓度显著降低, 说明更高的退火温度不利于氮空位色心浓度的提升。

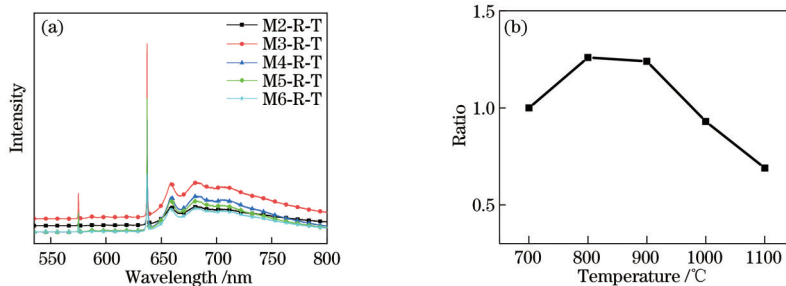


图 8 退火后金刚石在 532 nm 激光激发的 PL 光谱和氮空位荧光强度随退火温度的变化曲线。(a) 退火后金刚石在 532 nm 激光激发的 PL 光谱; (b) 氮空位荧光强度随退火温度的变化曲线

Fig. 8 PL spectra of diamond for 532 nm laser irradiance after annealing, and variation of fluorescence intensity of  $[\text{NV}]^-$  with annealing temperature. (a) PL spectra of diamond for 532 nm laser irradiance after annealing; (b) variation of fluorescence intensity of  $[\text{NV}]^-$  with annealing temperature

#### 4.2 辐照剂量和退火温度对金刚石氮空位色心产率的影响机制分析

通常认为 Ib 型金刚石经电子辐照处理得到的空位浓度和氮空位色心浓度的关系符合 Boltzmann 分布<sup>[33]</sup>, 即氮空位色心浓度随空位浓度的增加迅速升高, 而后达到饱和。如果空位浓度随着辐照剂量呈单调变化, 辐照剂量与氮空位色心浓度也应满足相应的变化

规律。本文结果表明, 在低辐照剂量下, 氮空位色心浓度对辐照剂量的变化规律与文献[33]一致, 但随着辐照剂量的增加出现了明显的降低。这是因为辐照过程产生的空位并不全是以单空位存在。当浓度较高时, 空位会形成空位团簇, 这些团簇具有良好的热稳定性, 在退火过程无法解离, 不能释放空位并参与氮空位的形成。因此, 当辐照剂量较低时, 辐照产生的空位浓度

较低,空位均匀分布在金刚石内部,空位集聚形成团簇的可能性较低。在退火处理过程中,空位迁移易被临近的孤氮原子捕获,形成氮空位。随着辐照剂量的增加,孤氮原子与空位接触的概率增加,氮空位色心浓度随之升高。然而,当辐照剂量持续增加时,空位浓度陡然上升,高浓度的空位集聚成为团簇,降低了单空位的浓度,导致退火后形成的氮空位色心浓度反而降低。文献报道 C—C 键能为 347 kJ/mol, C—N 键能为 276 kJ/mol, 而 N—N 键能为 193 kJ/mol<sup>[34]</sup>。本文采用能量高达 3 MeV 的电子辐照,当辐照剂量为  $1 \times 10^{18} \text{ e} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,金刚石内部将形成高浓度的空位,空位集聚成为团簇,导致 M8 样品的氮空位色心浓度降低。

对于不同温度退火的金刚石,氮空位色心浓度随退火温度的升高呈现先上升后达到平衡之后下降的规律。空位开始迁移的温度约为 600 °C<sup>[35]</sup>;当退火温度升至 700 °C 时,大量空位已迁移形成氮空位色心或者在迁移过程中与金刚石本征间隙原子湮灭;当温度继续升高到 800~900 °C 时,空位的迁移速度更快、距离更远,基本被氮原子捕获,氮空位色心浓度上升至饱和区,这与王知权等<sup>[36]</sup>的实验结果一致;然而,当退火温度继续升高到 1000~1100 °C 时,氮空位色心浓度却显著下降,这与 Orwa 等<sup>[37]</sup>的结果类似,出现该现象的原因是:辐照过程中在产生空位的同时,也会产生大量的间隙原子,这些间隙原子在高于 1000 °C 的退火时可以与形成的氮空位相互作用,从而降低了总体的氮空位色心浓度。

## 5 结 论

对 Ib 金刚石进行电子辐照和真空退火处理,电子辐照后的样品呈现黄绿色;经过退火处理后,由于产生了不同浓度的氮空位色心,金刚石呈现浅粉色、紫色或深棕色。在相同退火温度下,氮空位色心浓度随辐照剂量的增加呈现先增加后降低的趋势,这时氮空位色心浓度主要由辐照产生的单空位浓度控制。而在相同辐照剂量下,当退火温度较低时,氮空位色心浓度表现为随温度的升高而上升,金刚石体内空位持续被氮原子捕获形成氮空位色心,之后达到饱和;当温度继续升高时,辐照过程产生的间隙原子与氮空位色心的相互作用增强,色心浓度降低。

### 参 考 文 献

- [1] Gruber A, Drabenstedt A, Tietz C, et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers[J]. *Science*, 1997, 276(5321): 2012-2014.
- [2] Kawai S, Yamano H, Sonoda T, et al. Nitrogen-terminated diamond surface for nanoscale NMR by shallow nitrogen-vacancy centers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(6): 3594-3604.
- [3] Radu V, Price J C, Levett S J, et al. Dynamic quantum sensing of paramagnetic species using nitrogen-vacancy centers in diamond[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(3): 703-710.
- [4] Degen C L, Reinhard F, Cappellaro P. Quantum sensing[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2017, 89(3): 035002.
- [5] Rembold P, Oshnik N, Müller M M, et al. Introduction to quantum optimal control for quantum sensing with nitrogen-vacancy centers in diamond[J]. *AVS Quantum Science*, 2020, 2(2): 024701.
- [6] 杜博, 陈向东, 孙方稳. 基于金刚石 NV 色心的超分辨率成像技术[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(3): 030003.  
Du B, Chen X D, Sun F W. Super-resolution microscopy using NV center in diamond[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(3): 030003.
- [7] Song Y M, Tian Y, Hu Z Y, et al. Pulse-width-induced polarization enhancement of optically pumped N-V electron spin in diamond[J]. *Photonics Research*, 2020, 8(8): 1289-1295.
- [8] Zhou Y, Lü D Y, Zeng W Y. Chiral single-photon switch-assisted quantum logic gate with a nitrogen-vacancy center in a hybrid system[J]. *Photonics Research*, 2021, 9(3): 405-415.
- [9] Zaitsev A M, Moe K S, Wang W. Optical centers and their depth distribution in electron irradiated CVD diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 71: 38-52.
- [10] Onoda S, Haruyama M, Teraji T, et al. New application of NV centers in CVD diamonds as a fluorescent nuclear track detector[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2015, 212(11): 2641-2644.
- [11] Bogdanov S, Gorbachev A, Radishev D, et al. Investigation of high-density nitrogen vacancy center ensembles created in electron-irradiated and vacuum-annealed delta-doped layers[J]. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2021, 15(2): 2000550.
- [12] Waldermann F C, Olivero P, Nunn J, et al. Creating diamond color centers for quantum optical applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(11): 1887-1895.
- [13] 吴晓磊, 徐帅, 赵延军, 等. CVD 单晶金刚石 [NV] 和 [SiV] 缺陷的抑制与消除[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2020, 40(5): 42-44.  
Wu X L, Xu S, Zhao Y J, et al. Suppression and elimination of [NV] and [SiV] defects in CVD single crystal diamond[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2020, 40(5): 42-44.
- [14] Shames A I, Smirnov A I, Milikisiyants S, et al. Fluence-dependent evolution of paramagnetic triplet centers in e-beam irradiated microcrystalline Ib type HPHT diamond[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(40): 22335-22346.
- [15] Santori C, Barclay P E, Fu K M C, et al. Vertical distribution of nitrogen-vacancy centers in diamond formed by ion implantation and annealing[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(12): 125313.
- [16] Huang Z, Li W D, Santori C, et al. Diamond nitrogen-vacancy centers created by scanning focused helium ion beam and annealing[J]. *Applied Physics Letters*, 2013,

- 103(8): 081906.
- [17] Tallaire A, Brinza O, Huillery P, et al. High NV density in a pink CVD diamond grown with N<sub>2</sub>O addition [J]. *Carbon*, 2020, 170: 421-429.
- [18] Tang Z, Chiba T, Nagai Y, et al. Positron annihilation study for enhanced nitrogen-vacancy center formation in diamond by electron irradiation at 77 K [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(17): 172101.
- [19] Capelli M, Heffernan A H, Ohshima T, et al. Increased nitrogen-vacancy centre creation yield in diamond through electron beam irradiation at high temperature [J]. *Carbon*, 2019, 143: 714-719.
- [20] Zhao B W, Dong Y, Zhang S C, et al. Improving the NV generation efficiency by electron irradiation [J]. *Chinese Optics Letters*, 2020, 18(8): 080201.
- [21] 王凯悦, 李志宏, 高凯, 等. 电子辐照金刚石的光致发光研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(9): 097803.  
Wang K Y, Li Z H, Gao K, et al. Photoluminescence studies of electron irradiated diamond [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(9): 097803.
- [22] Bogdanov K V, Zhukovskaya M V, Osipov V Y, et al. Highly intensive emission of the NV-centers in synthetic HPHT microdiamonds at low nitrogen doping [J]. *APL Materials*, 2018, 6(8): 086104.
- [23] 殷小玲. 金刚石颜色成因探讨 [J]. *超硬材料工程*, 2007, 19(2): 53-56.  
Yin X L. Genesis of diamond coloration [J]. *Superhard Material Engineering*, 2007, 19(2): 53-56.
- [24] Overton T W, Shigley J E. A history of diamond treatments [M]. London: The Global Diamond Industry, 2008: 181-228.
- [25] 石坤, 陈美华, 王博, 等. HTHP 处理钻石的结构缺陷与颜色转变机制 [J]. *超硬材料工程*, 2010, 22(6): 43-45.  
Shi K, Chen M H, Wang B, et al. Structural defects and color change mechanism of HTHP-treated diamond [J]. *Superhard Material Engineering*, 2010, 22(6): 43-45.
- [26] 臧传义, 原亨馨, 刘博, 等. 电子辐照处理 IIa 型金刚石的颜色变化研究 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2016, 36(6): 63-65.  
Zang C Y, Yuan H X, Liu B, et al. Study on color change of synthetic type IIa diamond crystals treated by electron irradiation [J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2016, 36(6): 63-65.
- [27] 严俊, 刘晓波, 陶金波, 等. 天然钻石与合成钻石的钻石观测仪鉴定特征研究 [J]. *光学学报*, 2015, 35(10): 1016002.  
Yan J, Liu X B, Tao J B, et al. Identification characteristics of natural and synthetic diamonds investigated by DiamondView™ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(10): 1016002.
- [28] de Weerd F, Collins A T. Determination of the C defect concentration in HPHT annealed type IaA diamonds from UV-VIS absorption spectra [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(2): 171-173.
- [29] 屠菊萍, 刘金龙, 邵思武, 等. 高质量单晶金刚石的合成、结构与光学性能研究 [J]. *光学学报*, 2020, 40(6): 0631001.  
Tu J P, Liu J L, Shao S W, et al. Synthesis, structure, and optical properties of a high-quality single-crystal diamond [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(6): 0631001.
- [30] Woods G S, Collins A T. The 1450 cm<sup>-1</sup> infrared absorption in annealed, electron-irradiated type I diamonds [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1982, 15(26): L949-L952.
- [31] Gucsik A, Nishido H, Ninagawa K, et al. Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy of micro- and nanodiamonds: an implication for laboratory astrophysics [J]. *Microscopy and Microanalysis: the Official Journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*, 2012, 18(6): 1285-1291.
- [32] 王凯悦, 李志宏, 张博, 等. 光致发光光谱研究金刚石光学中心的振动结构 [J]. *物理学报*, 2012, 61(12): 127804.  
Wang K Y, Li Z H, Zhang B, et al. Investigation of vibronic structures of optical centres in diamond by photoluminescence spectra [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(12): 127804.
- [33] 王芳, 马宗敏, 赵敏, 等. 金刚石集群 NV 色心的光谱特征及浓度定量分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(5): 1477-1481.  
Wang F, Ma Z M, Zhao M, et al. Spectral characteristics and concentration quantitative analysis of NV center ensembles in diamond [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(5): 1477-1481.
- [34] Seo J G, Ahn Y K, Park J W. Investigation on the origin of vacancy formation in diamonds by electron-beam irradiation and heat-treatment [J]. *Metals and Materials International*, 2011, 17(6): 1031-1038.
- [35] Dobrinets I A, Vins V G, Zaitsev A M. HPHT-treated diamonds [M]. Heidelberg: Springer, 2013.
- [36] 王知权, 王宇, 李想, 等. NV 色心浓度与退火温度的 Boltzmann 模型 [J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(5): 822-826, 845.  
Wang Z Q, Wang Y, Li X, et al. Boltzmann model of NV color center concentration and annealing temperature [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(5): 822-826, 845.
- [37] Orwa J O, Santori C, Fu K M C, et al. Engineering of nitrogen-vacancy color centers in high purity diamond by ion implantation and annealing [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(8): 083530.