

# 强磁场下氮掺杂金刚石中法拉第旋转效应的偏振太赫兹时域光谱测量

肖欢<sup>1</sup>, 温华<sup>2</sup>, 徐文<sup>1,3,2\*</sup>, 张晶<sup>2</sup>, 程兴佳<sup>2</sup>, 肖宜明<sup>1\*</sup>, 丁岚<sup>1</sup>, 李浩文<sup>3</sup>,  
程衍喆<sup>4</sup>, 何斌<sup>5</sup>

(1. 云南大学 物理与天文学院 云南省量子信息重点实验室, 云南 昆明 650091;

2. 中国科学院合肥物质科学研究院 固体物理研究所, 安徽 合肥 230031;

3. 深圳网联光仪科技有限公司, 广东 深圳 518118;

4. 重庆启晶科技发展有限公司, 重庆 400030;

5. 深圳技术大学 新材料与新能源学院, 广东 深圳 515118)

**摘要:**氮掺杂金刚石(N-D)是最重要的碳基电子材料之一,由于氮相关色心的存在,其具有许多有趣而独特的物理特征。文章中研究了等离子体化学气相沉积法生长的N-D样品的太赫兹(THz)磁光特性。应用偏振THz时域光谱(THz TDS)技术,在0~8 T磁场和80 K温度条件下,测量了N-D样品在法拉第几何结构下的THz透射光谱,得到了N-D材料的法拉第旋转角和椭圆率、复横向(或霍尔)磁光电导率以及复左、右旋介电常数随磁场的变化规律。结果表明,N-D材料具有优良的THz磁光法拉第旋光效应,可应用于THz旋光器件。

**关键词:**氮掺杂金刚石;磁光特性;太赫兹时域光谱

中图分类号:O469 文献标识码:A

## Faraday rotation in nitrogen-doped diamond measured by polarized terahertz time-domain spectroscopy in the presence of strong magnetic field

XIAO Huan<sup>1</sup>, WEN Hua<sup>2</sup>, XU Wen<sup>1,3,2\*</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>, CHENG Xing-Jia<sup>2</sup>, XIAO Yi-Ming<sup>1\*</sup>,  
DING Lan<sup>1</sup>, LI Hao-Wen<sup>3</sup>, CHENG Yan-Zhe<sup>4</sup>, HE Bin<sup>5</sup>

(1. School of Physics and Astronomy and Yunnan Key laboratory of Quantum Information, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. Micro Optical Instruments Inc., Shenzhen 518118, China;

4. Chongqing Qorigin Crystal Science & Technology Development Co. LTD, Chongqing 400030, China;

5. College of New Materials and New Energies, Shenzhen Technology University, Shenzhen 515118, China)

**Abstract:** Nitrogen (N)-doped diamond (N-D) is one of the most important carbon-based electronic materials and has many interesting and unique features in terms of physics owing to the presence of N related color centers. In this paper, the terahertz (THz) magneto-optical (MO) properties of N-D grown by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) are investigated. By using polarized THz time-domain spectroscopy (TDS) in the presence of magnetic

收稿日期:2023-01-12,修回日期:2023-04-22

Received date:2023-01-12, Revised date:2023-04-22

基金项目:国家自然科学基金(U2230122, U2067207, 12004331);深圳市科技计划资助(KQTD20190929173954826, 20220716001753001, SZWD2021015);广东省高校晶体生长与应用工程技术研究中心(2020GCZX005);深圳技术大学校企合作项目(2021010802002)

**Foundation items:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (U2230122, U2067207, 12004331); Shenzhen Science and Technology Program (KQTD20190929173954826, 20220716001753001, SZWD2021015); The University Engineering Research Center of Crystal Growth and Applications of Guangdong Province (2020GCZX005); SZTU School-Enterprise Cooperation Project (2021010802002)

**作者简介(Biography):**肖欢(1995—),女,四川绵阳人,在读博士研究生,师从徐文研究员,主要研究领域为低维和纳米结构电子材料的电(磁)子)运输、光学、光电和磁光物理特性以及太赫兹光电特性等. E-mail: 2623647291@qq.com

\*通讯作者(Corresponding authors): E-mail: wenxu\_issp@aliyun.com, yiming.xiao@ynu.edu.cn

field from 0 to 8 T, the THz transmission through an N-D sample in Faraday geometry is measured at 80 K. The dependence of the Faraday rotation angle and ellipticity, the complex transverse or Hall MO conductivity and the complex dielectric constant upon the magnetic field for N-D are examined. The results show that N-D has excellent THz MO Faraday rotation effect and can be applied as THz rotatory material.

**Key words:** nitrogen-doped diamond, magneto-optical properties, THz TDS

## 引言

金刚石是碳材料家族中的一员,是自然界中最硬的物质。它不仅具有宽带隙( $\sim 5.5$  eV)、高导热性、高载流子迁移率、低介电常数以及理想的晶体对称性等诸多优异的物理特性<sup>[1-2]</sup>,同时也是各种颜色中心的宿主,使其具有优良的自旋电子学和光学特性<sup>[3]</sup>。氮是金刚石中的主要杂质或掺杂物,其存在会影响金刚石的物理性质,特别是光学、电子、热学和宝石学性质<sup>[4]</sup>。金刚石中的氮空位(Nitrogen Vacancy, NV)中心具有独特的电子自旋轨道特性,在量子器件、高灵敏传感等领域有着重要的应用<sup>[2-3]</sup>。自20世纪50年代人造钻石问世以来,金刚石的合成、制备技术得到了蓬勃发展<sup>[5]</sup>。近年来,利用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法生长单晶金刚石(SCD)以及氮掺杂金刚石(N-D)的工艺已日趋完善,人们已能制备几英寸直径且具不同N掺杂浓度的大面积N-D晶圆片<sup>[6-7]</sup>。为了拓展金刚石的应用领域,其结晶性、高纯度以及调控掺杂是目前人造金刚石研究的主要方向。1992年以来,太赫兹(THz)光电子技术一直被应用于金刚石以及N-D基本物理特性的研究。由于THz光子能量( $1\text{ THz} = 4.13\text{ meV}$ )远小于金刚石中的电子能带带隙,THz光辐照不会诱导金刚石材料中的光声载流子以及相关的激子效应,THz光谱可用来检测金刚石中自由载流子的动力学响应行为。1992年,Redman<sup>[8]</sup>等人利用非线性激光光谱技术对金刚石中氮空位中心七个最低电子态的能量和弛豫过程进行了测量,并对这些过程进行了物理描述。同时,也首次应用超快激光技术测量了大尺寸金刚石在0.3~1.6 THz范围的介电性能。2007年,Secroun<sup>[9]</sup>等人研究了轻氮掺杂单晶金刚石薄膜的光电导性能。2017年,Tang<sup>[10]</sup>等人利用Ka波段的分裂圆筒谐振器测量了氮浓度在0~40 ppm范围内制备的多晶金刚石薄膜的介电性能。2022年,Chizhov<sup>[11]</sup>等人首次实现了在N-D光导发射体中产生THz辐射。在400 nm飞秒激光泵浦条件下,研究了不同掺杂水平金刚石天线的THz激发特性,并与常用的

ZnSe THz天线进行了比较。2022年,Wang<sup>[12]</sup>等人研究了高氮和低氮掺杂金刚石在经过电子辐照和退火后的氮空位发光特性及其声子边带,发现其声子边带是由激光激发诱导跃迁过程中位于NV中心的电子诱导的声子发射行为引起的。这些结果表明,N-D具有非常优良的THz光电响应特性,同时,THz光谱是研究金刚石物理性质的独特光学实验方法和技术。

目前广泛应用于科学研究的THz光电子技术是THz时域光谱(THz TDS),它是集THz光波的产生、检测于一体的相干探测系统,具有很高的探测信噪比和较宽的探测频带,该系统能够同时获得THz光脉冲的振幅和相位信息。应用THz TDS,可测量透过或经样品反射的THz信号的时域电场变化,通过对时域信号数据的傅里叶变换得到样品的透射或反射THz电场的频域谱。结合基本光电子学、电磁学理论,分析和处理这些波谱数据能直接得到样品的复折射率、透射/反射率、吸收率等光学参数;结合凝聚态光电子学理论,通过复折射率、透射/反射率的频谱,可获得测量样品的复光电导率。与常规电学测量比较,THz TDS为无接触式光学测量,无需在样品上制备欧姆接触电极;与常规傅里叶变换光谱测量比较,THz TDS技术无需使用克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig或K-K)变换,直接获得样品光学参数的实部和虚部<sup>[13]</sup>。另外,THz TDS测量系统可以结合低温、强磁场、高压等实验条件,测量和表征电子、光电子材料在不同外加物理条件下的物理特性。这样,THz TDS技术可与其他测量技术形成了互补,在凝聚态材料的检测、先进表征方面具有独特的测量技术优势和重要的应用领域。值得注意的是,目前应用THz TDS来研究金刚石磁光电物理特性的报道还比较少,还缺乏对N-D基本THz磁光响应效应的了解。我们知道,在外加磁场作用下,电子、光电子材料中的自由载流子会在洛伦兹力作用下回旋运动。在直流电作用下,会产生霍尔效应甚至量子霍尔效应<sup>[14-16]</sup>;在线偏振光作用下,会产生法拉第(Faraday)旋光效应<sup>[14,17]</sup>和回旋共振效

应<sup>[14,18]</sup>。在本研究中,我们应用MPCVD法生长制备高质量N-D样品,采用偏振THz TDS来测量磁场作用下法拉第几何结构时N-D样品的THz光透射特性,研究N-D样品的法拉第旋光效应,实验获得N-D样品的法拉第旋转角和椭偏率、复横向(或霍尔)磁光电导率以及复左、右旋介电常数随磁场的变化规律。结果表明,N-D样品在THz波段具有较高的透光率、良好的法拉第旋光效应以及随THz辐照频率和磁场变化的左、右旋介电常数,可应用于例如:THz旋光器件、光隔离器、调制器以及THz自旋电子器件等光电器件<sup>[19]</sup>。本文研究的主要目的为深入了解氮掺杂金刚石的基本电学和磁光电子学特性,为拓展金刚石材料的应用领域打下科学研究基础。

## 1 样品制备与表征

在本研究中,我们采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术生长氮掺杂金刚石(N-D)样品<sup>[9,11,20]</sup>。其中,纯氢( $H_2$ )和甲烷( $CH_4$ )为原料气体,通过调整输入的微波功率和腔体压力,实现样品生长过程中等离子体状态的优化。在样品生长过程中,注入氮气,且腔内使用惰性气体保护。生长出的样品经高温(980度)退火,获得高质量N-D样品。制备成的N-D样品呈无色透明状,样品尺寸为 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ 。

我们应用X-射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)光谱、傅里叶变换红外(FTIR)光谱等对N-D样品的基本物性进行了表征。

## 2 太赫兹时域光谱测量

在本研究中,偏振THz TDS磁光(Magneto-Optical, MO)测量在标准的法拉第构型(Faraday geometry)<sup>[14,16,21]</sup>下进行,即磁场和入射THz光束均垂直于金刚石样品表面,如图1所示。实验测量设置的细节如下:(i)光纤飞秒(fs)激光器(ROI光电;波长 $1.55 \mu\text{m}$ ,重复频率100 MHz,脉宽80 fs)光束经分束器分为两束,分别作为泵浦和探测光源;(ii)fs泵浦光束聚焦在InGaAs光电导天线(PCA, Menlo, 德国),产生高度线偏振的脉冲THz辐射;(iii)THz光束经准直、聚焦入射到金刚石样品表面。样品置于带石英窗口的低温恒温器(ST-500, Janis, 英国)中的样品支架上。由于石英会吸收高频THz光波,实验测量的有效THz光谱范围为0.2~1.2 THz左右;(iv)采用超导磁体(Cryomagnetics, 美国),磁场强度变化范围为0~8 T,磁场方向平行于THz光束的传播

方向,垂直于金刚石表面;(v)fs探测激光束经延迟线时间延迟后聚焦在另一InGaAs PCA上,用于通过电光采样(EO sampling)检测透过金刚石样品的THz光强度;(vi)记录透过金刚石样品的THz电场作为延迟时间的函数;(vii)使用聚合物树脂WGP THz线偏振器(TYDEX, 俄罗斯)对入射THz光束进一步线偏振起偏和对透射THz光束进行线偏振检偏。这样,我们可以测量透过样品的THz电场在不同线偏振方向的强度。该系统被密封在氮气环境中,以减少空气中水蒸气对测量结果的影响。在本研究中,测量在80 K(液氮)温度下进行。我们首先测量零磁场下系统空载的THz电场强度,并以此作为参考以获得N-D样品的透射系数。然后,在固定入射光线偏振方向的情况下,测量不同磁场下N-D样品在不同检偏角度的THz透射电场强度。

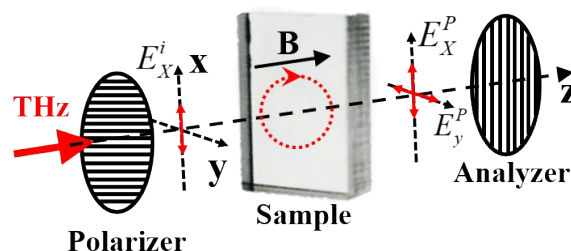


图1 法拉第几何中磁光透射测量示意图。这里,入射光的电场强度为 $E_x^i$ ,沿z方向垂直入射到样品表面,通过光偏振器使其沿x轴线偏振;外加磁场B沿z轴方向(垂直于样品表面)施加;透过样品光束沿不同偏振方向( $E_x^p$ 和 $E_y^p$ )的电场强度通过线偏振器检偏

Fig. 1 The schematic illustration of magneto-optical transmission measurement setup in Faraday geometry. Here, the electric field intensity of the incident light is  $E_x^i$ , which is vertically incident on the sample surface along the z direction and polarized along the x axis through the optical polarizer. The external magnetic field B is applied along the z-axis direction (perpendicular to the sample surface). The electric field strengths of the light beam transmitted through the sample along different polarization directions ( $E_x^p$  and  $E_y^p$ ) are examined by a linear polarizer

## 3 结果与讨论

### 3.1 表征研究

图2(a)为N-D样品的X射线衍射谱(XRD)。结果表明,样品具有金刚石特征衍射峰,为高度多晶金刚石晶体结构。图2(b)为266 nm和785 nm激光波长激发下N-D样品的拉曼(Raman)<sup>[1,22]</sup>光谱。在266 nm波长激发下,可在 $1334.42 \text{ cm}^{-1}$ 处观察到

N-D的尖锐特征拉曼峰。同时,在785 nm波长激发下,可在 $1333.25\text{ cm}^{-1}$ 处观察到这个尖锐的特征峰。在 $1334\text{ cm}^{-1}$ 附近尖锐拉曼峰的出现,表明样品具有高度金刚石相。图2(c)为N-D样品的傅里叶变换红外(FTIR)<sup>[23]</sup>光谱,在 $2680\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区域,光吸收主要由金刚石中C-C键的本征多声子吸收引起,在 $2159\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是金刚石的典型特征峰。另外,我们注意到在光谱区 $1400\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 之间,可观测到与C-N键相关的吸收峰(如 $1379\text{ cm}^{-1}$ 处的显著吸收峰),表明N-D样品中的掺杂氮元素与金刚石中碳键已成键结合。

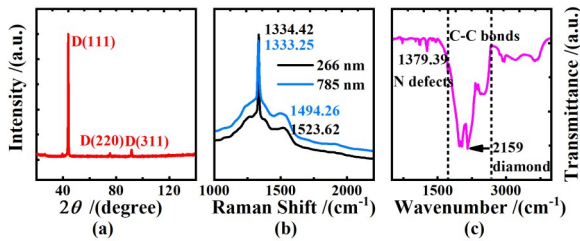


图2 (a)X射线衍射谱,(b)氮掺杂金刚石在266 nm和785 nm波长激光激发下的拉曼光谱以及(c)傅立叶变换红外光谱  
Fig. 2 (a) X-Ray Diffraction (XRD) spectrum, (b) Raman spectra excited by 266 nm and 785 nm wavelength laser radiations and (c) FTIR spectrum for the N-D sample

### 3.2 磁光太赫兹时域光谱

在本研究中,我们将零磁场下系统空载的THz电场时域谱 $E_a(t)$ 作为参考信号,测量与入射光偏振方向成 $-45^\circ$ 和 $+45^\circ$ 角的透射电场时域谱 $E_{-45^\circ}(t)$ 和 $E_{+45^\circ}(t)$ 。图3为不同磁场下偏振角为 $-45^\circ$ 和 $+45^\circ$ 时透过N-D样品的THz电场时域谱。我们注意到,当 $B \neq 0$ 时,在时域谱峰值附近 $E_{-45^\circ}(t)$ 与 $E_{+45^\circ}(t)$ 明显不同,且这种不同随磁场增加更加显著,暗示N-D样品在磁场作用下具有THz旋光性。

应用实验测量获得的 $E_a(t)$ , $E_{-45^\circ}(t)$ 和 $E_{+45^\circ}(t)$ 时域谱数据,通过傅里叶变换,可得到对应的THz透射电场的频谱 $E_a(\omega)$ , $E_{-45^\circ}(\omega)$ 和 $E_{+45^\circ}(\omega)$ 。图4为不同磁场强度下,偏振角为 $-45^\circ$ 和 $+45^\circ$ 时透过N-D样品的THz电场的幅值和相位角的频谱。从图4中可以看出,(1)对于不同偏振角,透过N-D样品的THz电场强度或模随磁场的增加而增加,而相位角随磁场和偏振角的变化不大;(2)在同一磁场下, $E_{+45^\circ}(\omega)$ 明显大于 $E_{-45^\circ}(\omega)$ ,表明N-D在磁场作用下具有明显的旋光效应;(3)透过N-D样品的THz电场的相位角随THz辐照频率增加几乎线性增加(此时相位角为负值)。

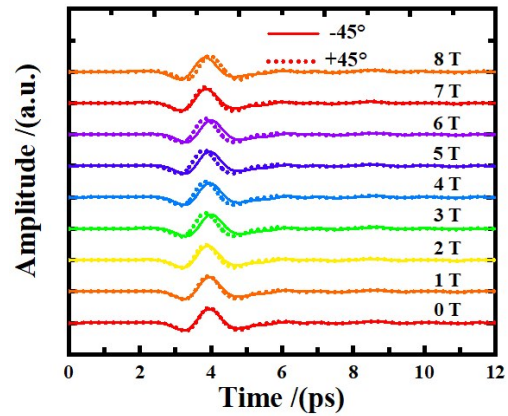


图3 在80 K温度下偏振角为 $-45^\circ$ 和 $+45^\circ$ 时透过N-D样品的THz电场时域谱  
Fig. 3 The strength of THz electric field transmitted through the N-D sample at polarization angles  $-45^\circ$  and  $+45^\circ$  as a function of delay time for different magnetic fields as indicated at a temperature of 80 K

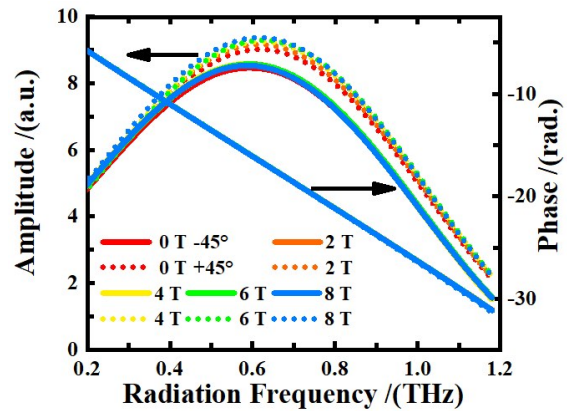


图4 不同磁场下透过N-D样品的THz电场的幅值和相位角随辐射频率 $f=\omega/2\pi$ 的变化。这里,偏振角为 $-45^\circ$ 和 $+45^\circ$ 的结果分别用实线和虚线表示。不同磁场和偏振角的相位角数据重合

Fig. 4 The amplitude and phase angle of the THz electric field transmitted through the N-D sample as a function of radiation frequency  $f=\omega/2\pi$  at different magnetic fields as indicated. Here, the results obtained by taking the polarization angles  $-45^\circ$  and  $+45^\circ$  are shown respectively by solid curves and dotted curves. The phase angles at different magnetic fields and polarization angles coincide roughly

### 3.3 法拉第旋转角和椭圆率、霍尔磁光光电导率、左旋和右旋复介电常数

应用菲涅尔(或光分解)理论<sup>[16,21]</sup>,线偏振光可以分解为左旋( $l$ )和右旋( $r$ )圆偏振光,对应左旋和右旋圆偏振光的电场强度可表示为:

$$\begin{bmatrix} E_l(\omega) \\ E_r(\omega) \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} i-1 & i+1 \\ i+1 & i-1 \end{pmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{-45^\circ}(\omega) \\ E_{+45^\circ}(\omega) \end{bmatrix}, \quad (1)$$

其中,  $E_l(\omega)$  和  $E_r(\omega)$  分别为透过样品的左旋和右旋 THz 光电场强度。利用得到的  $E_j(\omega)$  (这里  $j=l$  或  $r$ ) , 我们可分别得到左、右旋 THz 光透过样品的透光系数,  $T_l(\omega) = E_l(\omega)/E_a(\omega)$  和  $T_r(\omega) = E_r(\omega)/E_a(\omega)$  。根据定义, 法拉第旋转角  $\theta(\omega)$  和椭圆率  $\eta(\omega)$  为:

$$\theta(\omega) = \frac{\arg[T_r(\omega)] - \arg[T_l(\omega)]}{2}, \quad (2)$$

$$\eta(\omega) = \frac{|T_l(\omega)| - |T_r(\omega)|}{|T_l(\omega)| + |T_r(\omega)|}, \quad (3)$$

这里,  $\arg[T_j(\omega)] = \arg[E_j(\omega)] - \arg[E_a(\omega)]$  。图 5 为不同磁场下, N-D 样品的法拉第旋转角  $\theta(\omega)$  和椭圆率  $\eta(\omega)$  的频谱。由图可见,  $\theta(\omega)$  和  $\eta(\omega)$  随磁场的增加而增大, 且在 0.2~1.2 THz 区间随辐照频率增加而增大。这些结果表明, 在磁场作用下, N-D 样品对 THz 光具有显著的旋光效应。另外, 样品在磁场作用下的复横向 (或霍尔) 磁光电导率,  $\sigma_{xy}(\omega) = \text{Re}\sigma_{xy}(\omega) + i\text{Im}\sigma_{xy}(\omega)$  , 也可用来描述样品的旋光效应或光霍尔效应<sup>[16]</sup>。利用得到的法拉第旋转角  $\theta(\omega)$  和椭圆率  $\eta(\omega)$  ,  $\sigma_{xy}(\omega)$  可通过以下公式估算<sup>[21]</sup>:

$$\theta(\omega) + i\eta(\omega) \approx \sigma_{xy}(\omega)/\sigma_0, \quad (4)$$

这里,  $\sigma_0 = 2c\epsilon_0 = 0.0053 \text{ S/m}$  ,  $c$  是真空中光速,  $\epsilon_0$  是真空介电常数。在不同磁场下, N-D 样品霍尔磁光电导率的实部和虚部随 THz 辐射频率  $f = \omega/2\pi$  的变化与法拉第旋转角  $\theta(\omega)$  和椭圆率  $\eta(\omega)$  一致, 如图 5 所示。因此, N-D 样品可以应用于观测和研究 THz 磁光霍尔效应。

更进一步, 利用空气中块状样品透光系数的模和位相角与样品折射率的关系<sup>[24-25]</sup> , 可以得到样品的左、右旋光复折射率  $n_j(\omega)$  。根据关系:  $\epsilon_j(\omega) = n_j^2(\omega)$  , 可得样品的左、右旋介电常数  $\epsilon_j(\omega) = \epsilon_{jl}(\omega) + i\epsilon_{j2}(\omega)$  。在温度为 80 K, 0 和 8 T 磁场下,  $\epsilon_l(\omega)$  和  $\epsilon_r(\omega)$  的实部和虚部随 THz 辐照频率的变化如图 6 所示。可以看出, (1)  $\epsilon_l(\omega)$  和  $\epsilon_r(\omega)$  的实部和虚部随 THz 辐照频率的变化不大; (2) 随着磁场增加,  $\epsilon_l(\omega)$  和  $\epsilon_r(\omega)$  的实部和虚部稍微增大; (3) 在 0~8 T 磁场和 0.2~1.2 THz 频率范围内, 可实验观测到  $\epsilon_l(\omega)$  和  $\epsilon_r(\omega)$  的实部和虚部的不同。这是因为:  $\epsilon_j(\omega) = \epsilon_b + i\sigma_j(\omega)/(\epsilon_b\omega)$  , 这里  $\sigma_j(\omega)$  是左、右旋磁光电导率,  $\epsilon_b$  是材料的背景介电常数,  $\epsilon_0$  是真空介电常数。在外加磁场作用下,  $\sigma_l(\omega) \neq \sigma_r(\omega)$  , 导致  $\epsilon_l(\omega) \neq \epsilon_r(\omega)$  。值得一提的是, 我们通过磁光 THz TDS 测量到的 N-D 材料的介电常数约为 6.5, 这与文献<sup>[26]</sup>报道的结果基本一致。

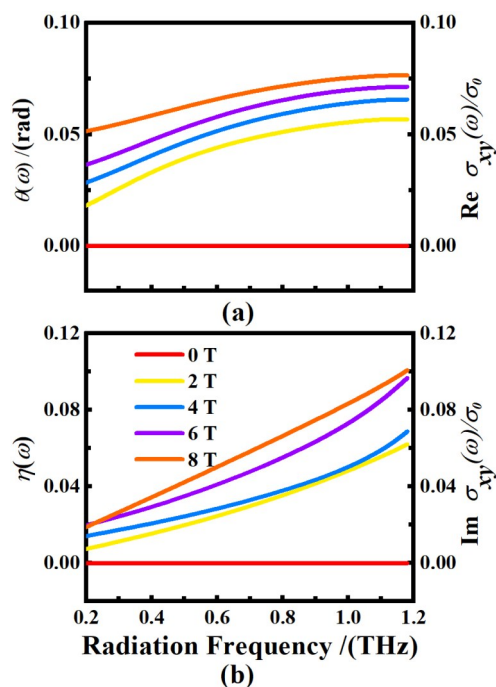


图 5 在温度为 80 K 以及不同磁场下, (a) 法拉第旋转角  $\theta(\omega)$  和霍尔磁光电导率的实部, (b) 法拉第椭圆率  $\eta(\omega)$  和霍尔磁光电导率的虚部随辐射频率  $f = \omega/2\pi$  的变化。这里,  $\sigma_0 = 2c\epsilon_0 = 0.0053 \text{ S/m}$

Fig. 5 (a) Faraday rotation angles  $\theta(\omega)$  and the real part of Hall MO conductivity and (b) Faraday ellipticity  $\eta(\omega)$  and the imaginary part of Hall MO conductivity as a function of radiation frequency  $f = \omega/2\pi$  at different magnetic field from 0 to 8 T at 80 K. Here,  $\sigma_0 = 2c\epsilon_0 = 0.0053 \text{ S/m}$

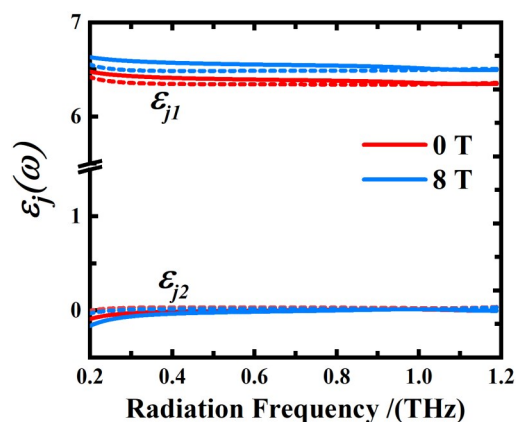


图 6 在温度为 80 K, 0 和 8 T 磁场下, (a) 左旋复介电常数  $\epsilon_l(\omega)$  (实线) 和 (b) 右旋复介电常数  $\epsilon_r(\omega)$  (虚线) 随辐射频率  $f = \omega/2\pi$  的变化

Fig. 6 (a) Left-handed complex dielectric constant  $\epsilon_l(\omega)$  (solid curve) and (b) right-handed complex dielectric constant  $\epsilon_r(\omega)$  (dotted curve) as a function of radiation frequency  $f = \omega/2\pi$  at different magnetic field 0 and 8 T at 80 K

### 3.4 进一步讨论

我们知道,在磁场作用下,电子材料中的法拉第旋光效应主要由磁场、光场通过与材料中的载流子交互作用引起。利用 MPCVD 技术生长的 N-D,其原料气体为纯氢( $H_2$ )和甲烷( $CH_4$ ),伴随生长过程中注入一定量的氮气,在这些气体中也会存在微量的水蒸气。因此,在 N-D 样品存在表面氢终端、-OH-、O-和 N-基官能团以及 NV 缺陷等<sup>[10,27]</sup>。这些官能团和缺陷是 N-D 中导电载流子的主要来源。值得注意的是,由于 NV 在金刚石中处于较深的杂质能级(距离导带底约 1.7~2 eV 的深能级处),THz 光辐照对 NV 中心的影响较小。金刚石的 -OH-、O-和 N-基官能团通常带负电<sup>[28]</sup>,因此, N-D 通常为 n-型,这些带电官能团类似于自由电子,在磁场作用下会导致回旋运动,在 THz 光场作用下会导致光吸收,在磁场-光场共同作用下会产生法拉第旋光效应。

在磁场、光场共同作用下,同时在法拉第几何结构下,磁场和光场通过与电子交互作用耦合,会导致回旋共振效应。对于 n-型金刚石,若电子有效质量为  $m^*=0.26m_0$ <sup>[29]</sup>,这里  $m_0$  是电子静止质量,比常规 III-V 族半导体如 GaAs、InAs、InP 大许多,由于回旋频率  $\omega_c=eB/m^*$ ,在金刚石中实验观测回旋共振效应需要更大的磁场。从图 5 中可以看出,在  $T=80\text{ K}$ ,  $f=0.2\sim 1.2\text{ THz}$ ,  $B=0\sim 8\text{ T}$ ,通过法拉第旋转效应的测量没有观测到回旋共振效应。这是因为 N-D 中的电子具有较短的弛豫时间  $\tau$ (约 100 fs 量级)<sup>[30]</sup>,在 0.2~1.2 THz 频率范围内,条件  $\omega\tau\sim\omega_c\tau>1$  不能得到满足。值得一提的是,当  $f=1\text{ THz}$  要在金刚石中观测到回旋共振效应,需要约 9.3 T 磁场,同时需要高迁移率样品或更低温度测量(使  $\tau$  至少大于 200 fs)。由于本研究的实验条件不能满足回旋共振条件,测量到的法拉第旋转角和椭圆率随 THz 辐射频率的增加而增加,随磁场的增加而增加。

## 4 总结

在本研究中,我们利用等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术制备出高质量的氮掺杂金刚石(N-D)样品,应用强磁场下的偏振 THz TDS 技术,在 80 K 温度下测量了 N-D 样品的法拉第旋转角和椭圆率、复霍尔磁光电导率以及左、右旋复介电常数。同时,我们研究了这些物理量随 THz 辐射频率以及磁场的变化规律。本研究获得的结果表明,磁场下的偏振 THz TDS 技术是研究和表征金刚石材料的先

进光学实验方法。我们希望本研究中获得和观察到的有趣实验现象能够帮助我们对 N-D 材料有更多、更深入的了解,为 N-D 在电子、光学和光电子器件的应用提供科学研究信息。

## References

- [1] Das D, Ramachandra Rao M S.  $N^+$ -ion implantation induced enhanced conductivity in polycrystalline and single crystal diamond [J]. *RSC Advances*, 2021, **11**: 23686.
- [2] Tiwari S K, Pandey R, Wang N N, et al. Progress in diamonds and diamantoids nanosystems for emerging technologies [J]. *Advanced Science*, 2022, **9**: 2105770.
- [3] Achard J, Jacques V, Tallaire A. CVD diamond single crystals with NV centres: a review of material synthesis and technology for quantum sensing applications [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2020, **53**: 313001.
- [4] Zaitsev A M, Kazuchits N M, Kazuchits V N, et al. Nitrogen-doped CVD diamond: Nitrogen concentration, color and internal stress [J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, **105**: 107794.
- [5] Isberg J, Hammersberg J, Twitchen D J, et al. Single crystal diamond for electronic applications [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**: 320.
- [6] Zhang Y F, Zang C Y, Ma H G, et al. HPHT synthesis of large single crystal diamond doped with high nitrogen concentration [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, **17**: 209-211.
- [7] Yamada H, Meier A, Mazzocchi F, et al. Dielectric properties of single crystalline diamond wafers with large area at microwave wavelengths [J]. *Diamond and Related Materials*, 2015, **58**: 1-4.
- [8] Redman D A, Shu Q, Brown S W, et al. Electronic structure of N-V centers and terahertz spectroscopy of diamond [J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1992, **242**: 127-132.
- [9] Secroun A, Tallaire A, Achard J, et al. Photoconductive properties of lightly N-doped single crystal CVD diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**: 953-957.
- [10] Liu Y, Ding M, Su J, et al. Dielectric properties of nitrogen-doped polycrystalline diamond films in Ka band [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, **76**: 68-73.
- [11] Kononenko V V, Komlenok M S, Chizhov P A, et al. Efficiency of photoconductive terahertz generation in nitrogen-doped diamonds [J]. *Photonics*, 2022, **9**: 18.
- [12] Guo R A, Wang K Y, Tian Y M, et al. Nitrogen vacancy luminescence and their phonon sidebands characteristics in nitrogen-doped diamond [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **924**: 166507.
- [13] Wang C, Xu W, Mei H Y, et al. Substrate-induced electronic localization in monolayer  $MoS_2$  measured via terahertz spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2019, **44**: 4139-4142.
- [14] Han F W, Xu W, Li L L, et al. A generalization of the Drude-Smith formula for magneto-optical conductivities in Faraday geometry [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, **119**: 245706.

- [15] Li S, Wang C M, Du Z Z, *et al.* 3D quantum hall effects and nonlinear hall effect [J]. *Npj Quantum Materials*, 2021, **6**: 96.
- [16] Bilal M, Xu W, Wen H, *et al.* Terahertz optical hall effect in p-type monolayer hexagonal boron nitride on fused silica substrate [J]. *Optics Letters*, 2021, **46**: 9.
- [17] Carothers K J, Norwood R A, Pyun J. High verdet constant materials for magneto-optical Faraday rotation: a review [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, **34**: 2531-2544.
- [18] Onodera M, Kinoshita K, Moriya R, *et al.* Cyclotron resonance study of monolayer graphene under double moiré potentials [J]. *Nano Letters*, 2020, **20**: 4566-4572.
- [19] Ma H, Zhao L N, Liu M, *et al.* Applications of faraday effect in spintronics [J]. *College Physics*, 2016, **35** (5): 11-13. (马红, 赵丽娜, 刘玫, 等. 法拉第效应在自旋电子学中的应用[J]. *大学物理*), 2016, **35** (5): 11-13.
- [20] Su J J, Li Y F, Ding M H, *et al.* A dome-shaped cavity type microwave plasma chemical vapor deposition reactor for diamond films deposition [J]. *Vacuum*, 2014, **107**: 51-55.
- [21] Mei H Y, Xu W, Wang C, *et al.* Terahertz magneto-optical properties of bi- and tri-layer graphene [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2018, **30**: 175701.
- [22] Ejalonibu H, Sarty G, Bradley M. The effect of step-wise surface nitrogen doping in MPECVD grown polycrystalline diamonds [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2020, **258**: 114559.
- [23] Wang Y F, Zhang W F, Lin C N, *et al.* Multiphoton up-conversion emission from diamond single crystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**: 18935-18941.
- [24] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy [J]. *IEEE Journal Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, **2**(3): 739 - 746.
- [25] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 1999, **38**(2): 409-415.
- [26] Hu X J. Studies on the n-type doping of diamond films molecular dynamics simulation and experiments [D]. Shanghai, Shanghai Jiaotong University, 2003. (胡晓君. 金刚石薄膜的n型掺杂--分子动力学模拟和实验研究 [D].) 上海, 上海交通大学, 2003.
- [27] Kono S, Sasaki T, Inaba M, *et al.* Sheet resistance underneath the Au ohmic-electrode on hydrogen-terminated surface-conductive diamond (001) [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, **80**: 93 - 98.
- [28] Sharda T, Sikder A K, Misra D S, *et al.* Studies of defects and impurities in diamond thin films [J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, **7**: 250-254.
- [29] Naka N, Fukai K, Handa Y, *et al.* Direct measurement via cyclotron resonance of the carrier effective masses in pristine diamond [J]. *Physical Review B*, 2013, **88**: 035205.
- [30] Soshenko V V, Cojocaru I S, Bolshedvorskii S V, *et al.* Measurement of the longitudinal relaxation time for the nitrogen nuclear spin in a nitrogen-vacancy colour centre of diamond [J]. *Quantum Electronics*, 2021, **51** (12): 1144.