

金刚石氮-空位缺陷发光的温度依赖性*

王凯悦^{1)2)†} 郭睿昂¹⁾ 王宏兴²⁾

1) (太原科技大学材料科学与工程学院, 山西省关键基础材料协同创新中心, 太原 030024)

2) (西安交通大学电子与信息学部, 电子物理与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2020年3月16日收到; 2020年4月16日收到修改稿)

利用低温光致发光光谱研究了金刚石氮-空位 (NV) 缺陷发光对测试温度的依赖性, 并利用电子-声子耦合理论研究了 NV 缺陷零声子线的增宽机制. 结果表明, 随着测试温度的升高, NV 缺陷零声子线发生位置红移、强度减弱、半高宽增加的现象, 这些可以归因于金刚石晶格膨胀与电子-声子耦合协同作用. 在波动场的作用下, NV 缺陷零声子线呈现明显的均匀增宽机制.

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.69.20200395

1 引言

不管是天然金刚石还是人工金刚石中, 氮都是最常见的杂质. 由于氮原子尺寸较大, 其进入金刚石晶格后会引入晶格畸变, 因此在氮原子最邻近处经常会存在一个空位, 即氮-空位缺陷 (NV 色心). NV 色心存在两种电荷状态, 中性 NV^0 与负电荷 NV^- , 分别对应着光致发光 (PL) 光谱中 2.155 eV 与 1.945 eV 零声子线^[1]. NV 色心具有室温自旋相干时间长、荧光发射强度高和信噪比高便于测量等优异性质, 使其可应用于量子信息及高灵敏探针等领域^[2,3]. 对于金刚石半导体器件来说, 必须考虑到周围环境对器件微观缺陷的影响. 因此, 金刚石缺陷的温度依赖性研究引起了人们的极大兴趣.

Davies^[4] 利用耦合声子态的有效密度研究了金刚石 415 与 503.2 nm 零声子线的振动结构及其温度依赖性 (它们分别由 3 个和 2 个取代氮原子束缚 1 个空位缺陷引起). 文献^[5] 利用电子-声子耦合理论研究了金刚石 503.5 nm 零声子线的温度

依赖性及其增宽机制, 结果表明它是由本征间隙原子缺陷引起的. 近年来关于 NV 色心的光谱性质的温度依赖性研究也有很多报道, 如 Chen 等^[6] 利用光学探测磁共振光谱研究了 NV 缺陷的温度依赖性, Doherty 等^[7] 利用自旋共振光谱研究了 NV 色心的温度依赖性. 而本文将利用 PL 光谱来研究 NV 色心的温度依赖性, 并利用电子-声子耦合理论研究其增宽机制, 为 NV 色心在量子器件与探针领域的应用开发提供一定的理论支持.

2 实验

本文利用 SekiAX5200 型号微波等离子体化学气相沉积法制备了低氮金刚石, 衬底为高温高压法合成的 Ib 型金刚石的 {100} 晶面, 具体参数如表 1 所列. 晶体经酸煮、丙酮、无水乙醇等清洗烘干之后, 被激光切割机切割成 2 mm × 2 mm × 0.08 mm 薄片, 上下底面均被金刚石粉抛光, 以便于后面的光学测试. 金刚石的光学照片是由德国 Leica 公司生产的 DM750P 型号透反式光学显微镜

* 国家自然科学基金 (批准号: 61705176) 和山西省高校科技创新项目 (批准号: 2019L0619) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangkaiyue8@163.com

表 1 金刚石合成参数 (1 sccm = 1 mL/min, 1 Torr \approx 133.322 Pa)
Table 1. Synthetic parameters of diamond.

参数	H ₂ 流量/sccm	CH ₄ /H ₂ 体积分数/%	微波功率/W	压强/Torr	温度/°C
数值	300	5	3100	90	1060

获得的; 金刚石中的氮杂质含量可由上海埃文斯材料科技有限公司所提供的二次离子质谱 (SIMS) 测试得到.

为了使得金刚石中氮杂质尽可能均以 NV 缺陷形式存在, 本实验利用 JEM-F200 透射电子显微镜对晶体进行近阈能电子辐照, 由于实验采用的辐照能量 200 keV 高于金刚石中碳原子的位移阈能 (97 keV)^[8], 因此金刚石中碳原子之间不会发生多级碰撞, 形成的缺陷也是一些孤立的简单点缺陷. 接着将晶体放入 RT-1200 型退火炉中, 在 900 °C 流动的氩气氛围中退火 2 h.

PL 光谱由英国 Renishaw 公司生产的 in Via 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪获得, 激光器选用 50 mW 的 532 nm 波长钛宝石激光器, 其光源为连续光源, 功率可在 0.05%—100% 范围内调节, 该设备在共聚焦显微镜下还加载了英国 Linkam 生产的 THMSG600 型液氮低温台. 样品台是通过液氮流动冷却的, 其温度及降温速率可由计算机控制. 通过控制液氮的流速, 可测量金刚石在不同温度下的 PL 光谱, 理论上最低温度可低至 77 K. 作为一种无损的显微技术, PL 光谱可以利用高聚焦的激光对晶体选定区域内的点、线或者面进行探测. 激光斑点一般约为 2—3 μm , 光谱仪在水平方向与深度方向的分辨率均为 1 μm , 在 X-Y-Z 方向上的最小扫描步长均为 1 μm .

3 结果与讨论

利用微波等离子体化学气相沉积法制备了金刚石晶体, 其氮杂质含量由 SIMS 测得, 如图 1 所示. 结果表明, 金刚石表面氮原子浓度略低, 约为 $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 随着深度的增加, 氮杂质浓度逐渐升高, 当深度大于 1 μm 后, 氮原子浓度保持在 $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右, 这与我们之前的研究结果类似^[9], 即金刚石表面氮含量略低于晶体内部. 因此, 利用激光切割机将该试样表层 2 μm 去掉后, 继续将该试样切割成 2 mm \times 2 mm \times 0.08 mm 薄片, 以便本文研究. 图 2 是本文研究的金刚石薄片的光学照片, 可以看出, 晶体是无色透明的, 这也验证

了该试样的氮含量较低. 本试样在合成过程中未添加氮气 (N₂), 其晶体合成质量较高, 晶体中氮含量较低. 添加 N₂ 有利于提高金刚石晶体的生长速率, 这是由于 N 原子具有更高的电负性, 更容易与甲烷反应产生甲基自由基, 有利于单晶金刚石的生长^[10]. 但是并不是 N₂ 浓度越高, 金刚石生长速率就越快, 当其浓度高于一个临界值时就会使其生长速率降低^[11]. 文献^[12]报道, CVD 合成过程中晶体生长速度越快, 则金刚石氮含量越高. 因此本文通过控制晶体生长速度可获得低氮金刚石.

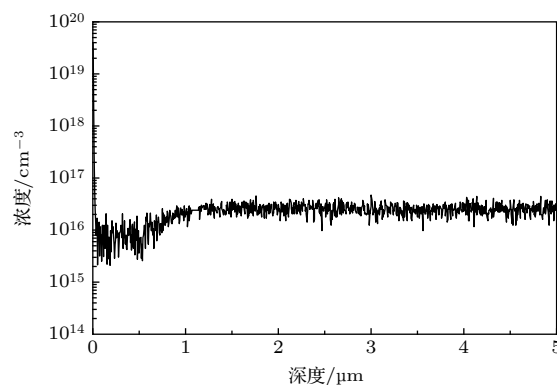


图 1 低氮金刚石氮杂质的 SIMS 数据

Fig. 1. SIMS data of nitrogen impurities in low nitrogen diamond.

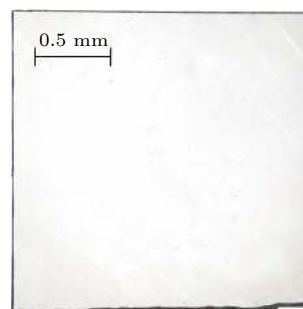


图 2 低氮金刚石的光学照片

Fig. 2. Optical photograph of low nitrogen diamond.

利用透射电子显微镜对低氮金刚石 {100} 晶面进行电子辐照, 其辐照电子能量为 200 keV、辐照电子剂量为 $5 \times 10^{19} \text{ e} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并在 900 °C 下退火 2 h. 在激发波长为 532 nm、激发功率为 1% 和温度为 77 K 条件下获得该试样电子辐照前后及退火后的典型 PL 光谱, 如图 3 所示. 由图 3 可以发现,

辐照前, PL 光谱中除了拉曼峰 (Raman) 外, 还在 1.945 eV (NV⁻) 与 2.155 eV (NV⁰) 处存在较强的零声子线, 即 NV 缺陷发光^[1]. 电子辐照后, PL 光谱中出现了 1.673 eV 零声子线, 它是由孤立的中性单空位引起的, 经常被记作 GR1 色心^[13]. 同时, PL 光谱中 NV 缺陷发光减弱, 即发光强度由原来的 10148 CPS (NV⁻) 与 7165 CPS (NV⁰) 分别降低至 4325 CPS 与 3214 CPS (counts per second), 这是由辐照产生的本征间隙原子与 NV 缺陷中的空位发生复合引起的^[14]. 900 °C 退火后, PL 光谱中 GR1 色心消失, 而 NV 色心增强, 即强度升至 13078 CPS (NV⁻) 与 7250 CPS (NV⁰). 文献^[15]报道金刚石中间隙原子一般在 500 °C 之下就可以自由移动, 而空位需要至少在 650 °C 以上才能自由移动. 因此, 本实验中电子辐照产生的空位经 900 °C 退火后可自由移动至杂质氮原子处而形成 NV 缺陷, 使得 NV 色心增强, 这与 Capelli 等^[3]与 Shames 等^[16]报道的结果类似, 即利用先辐照后退火的方法提高 NV 色心的浓度. Bogdanov 等^[17]研究发现, 在低氮金刚石中 NV 色心强度与其浓度是成正比关系的, 但浓度高于 $9.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时 NV 色心强度开始减弱. 因此, 对于本文选择的低氮金刚石来说, 辐照退火处理可以提高 NV 色心的浓度, 这也说明低氮金刚石经辐照退火处理后非常有利于本文研究 NV 色心的温度依赖性.

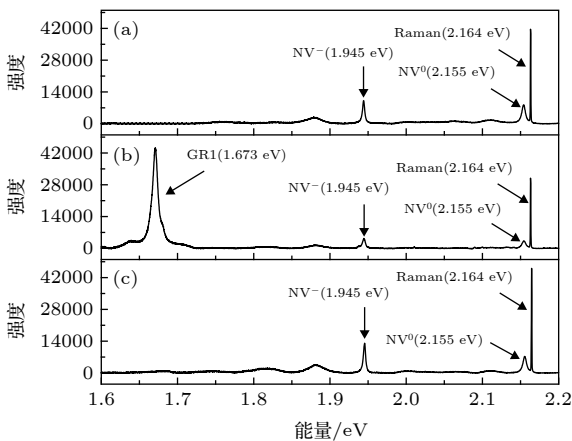


图 3 低氮金刚石的低温 PL 光谱 (a) 辐照前; (b) 辐照后; (c) 900 °C 退火后
Fig. 3. Low temperature PL spectra of low nitrogen diamond: (a) Before irradiation; (b) after irradiation; (c) 900 °C annealing.

本实验仪器允许的最大激发功率为 50 mW (选用 100% 功率档), 激发功率对零声子线的强度

有很大的影响, 如果功率过低就会导致零声子线很弱甚至观察不到, 当激发功率过高则会导致零声子线强度过高, 超出设备所能收集的范围, 在光谱中会出现虚线, 导致实验结果不准确. 图 4 是辐照退火后的金刚石晶体在 77 K 下不同激光功率激发时的 PL 光谱图, 激发波长为 532 nm. 由图 4 可知, 随着激光功率的升高, 零声子线的强度逐渐增强, 且谱线越来越光滑. 较高的激发功率会提高样品的实际温度, 在保证有较清晰的 PL 谱图下, 尽量选用低功率激发, 以避免激光功率密度高而造成晶体维持在较高温度下. 基于此, 本文 PL 光谱均选用 1% 激发功率, 在此条件下可以近似认为样品的实际测试温度与实验设定温度是相同的.

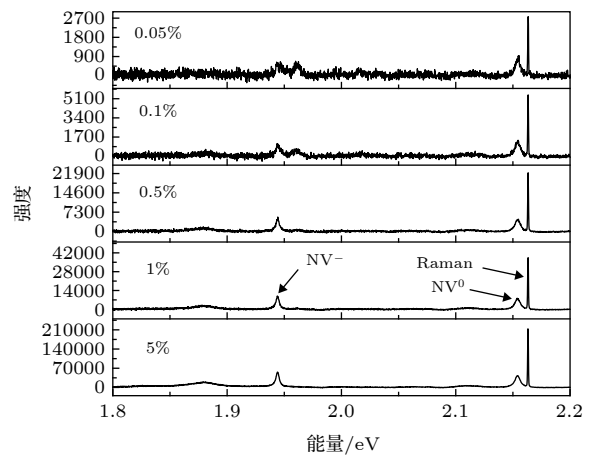


图 4 低氮金刚石辐照退火后不同激发功率的低温 PL 光谱 (最大激发功率为 50 mW (选用 100% 功率档))
Fig. 4. Low temperature PL spectra of low nitrogen diamond at different laser powers after irradiation and annealing (The maximum laser power is 50 mW (100%)).

通过调节液氮的流速, 可控制低温台中测试温度, 获得 80—200 K 测试温度下的 PL 光谱, 激发波长为 532 nm, 激发功率为 1%, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知, 随着测试温度的不断升高, 1.945 与 2.155 eV 零声子线均发生位置红移、强度减弱、半高宽增加的现象.

图 6(a) 是 1.945 与 2.155 eV 零声子线位置偏移量随测试温度的变化. 可以观察到, 随着测试温度的升高, 光谱中零声子线发生红移. 零声子线的位置由最低测试温度 80 K 时的 PL 谱结果确定. 零声子线在温度 T 时的能量偏移量 δ_E 近似符合经验公式 (1)^[18]:

$$\delta_E = a_0 T^4 + b_0 T^2 + c_0, \quad (1)$$

其中, a_0 , b_0 和 c_0 为常数; $\delta_E = \delta_E(80 \text{ K}) - \delta_E(T)$,

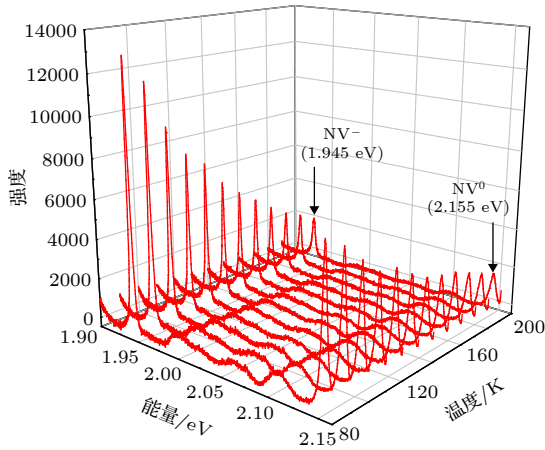


图5 低氮金刚石经辐照退火后在80—200 K测试温度下的PL光谱

Fig. 5. PL spectra of low nitrogen diamond at 80–200 K after irradiation and annealing.

$\delta_E(80\text{ K})$ 与 $\delta_E(T)$ 分别是指零声子线在80 K与 T 温度时的能量位置. 零声子线位置的偏移量主要是由晶格膨胀和电子-声子耦合两个因素协同影响的^[19]. 随着测试温度的不断升高, 金刚石晶格膨胀引起晶格参数增大, 过程中伴随着电子-声子耦合作用的加强, 这就造成了金刚石的带隙对测试温度具有较强的依赖性. (1) 式中第1项 a_0T^4 归因于晶格收缩和电子-声子耦合的相互影响^[20]. 考虑到缺陷对晶体化学键的弱化作用, 在(1)式中增加了 b_0T^2 项^[21], 且这部分贡献在80—200 K测试温度时占主导作用(可由图6(a)中拟合系数的大小得出). 在80—200 K的温度范围内, NV^- 色心的最大偏移量为1.12 meV, NV^0 色心的最大偏移量为1.04 meV. 图6(b)是1.945与2.155 eV零声子线强度随测试温度的变化. 测试温度 T 时的零声子线绝对强度 I 符合(2)式^[22]:

$$1/I = d_0 + e_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

其中, d_0 和 e_0 为常数, k 为玻尔兹曼常数, E_a 为零声子线的热淬灭激活能. 通过曲线拟合可以得到, 1.945 eV 与 2.155 eV 零声子线的绝对强度热淬灭激活能分别为98 meV和96 meV. 随着测试温度的升高, 原子振动会增加, 处于激发态的系统能量也会增加. 当测试温度到达一定的数值时, 激发态的缺陷会获得足够的能量, 系统的能量会到达基态和激发态的交点. 因此该系统能够克服势垒, 并通过发射声子的形式释放能量, 最终返回基态. 发射声子释放能量的方式导致了PL绝对强度的降低, 在这种情况下, PL绝对强度热淬灭激活能等于

激发态和基态交叉点与最小激发态之间的能量差. NV^- 色心只是在 NV^0 色心基础上额外束缚了一个电子, 这种相似的结构导致了它们具有相近的零声子线位置偏移量和绝对强度热淬灭激活能, 其微小的差异可能是由电子-声子耦合作用引起的. 图6(c)是1.945与2.155 eV零声子线半高宽随测试温度的变化. 可以看出, 随着测试温度的升高, 零声子线逐渐增宽. 零声子线在温度 T 时的半高宽 ω 近似符合经验公式(3)^[23]:

$$\omega = f_0 + g_0T^3, \quad (3)$$

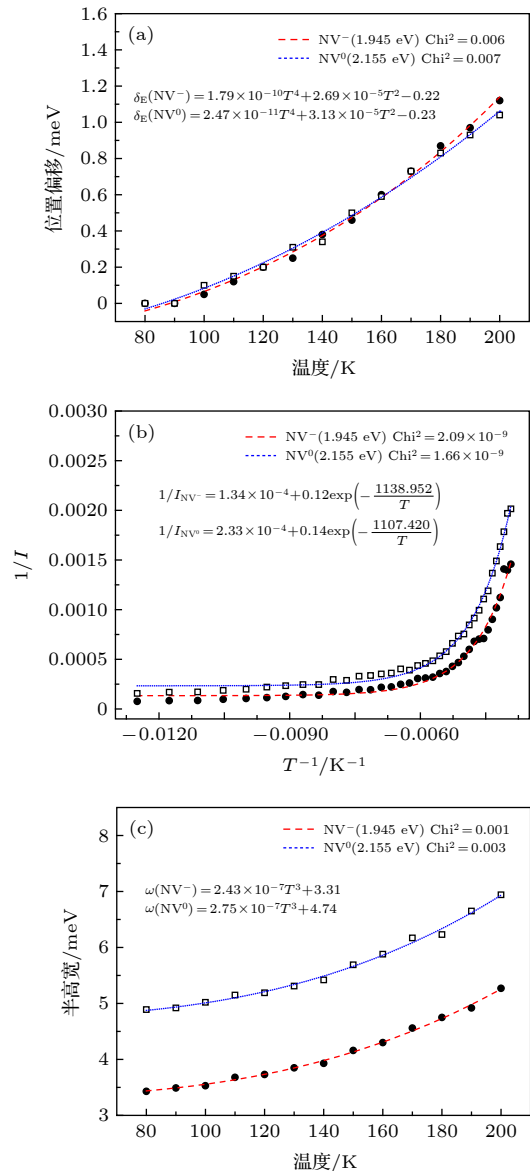


图6 零声子线随测试温度的变化 (a) 零声子线位置; (b) 零声子线强度; (c) 零声子线半高宽

Fig. 6. Variation curves of zero phonon lines with measurement temperature: (a) Position; (b) intensity; (c) full width at half maximum.

其中 f_0 和 g_0 是常数. 根据文献 [24], 金刚石缺陷的热软化系数 S_T 定义为

$$S_T = \frac{\delta\omega/\delta T}{E_{ZPL}}, \quad (4)$$

其中, $\delta\omega/\delta T$ 是零声子线半高宽随测量温度的变化率, E_{ZPL} 是零声子线的最大能量值 (本文中该值是在 80 K 下的 PL 光谱中获得的). 在 200 K 时, 1.945 eV 和 2.155 eV 零声子线的热软化系数分别为 $1.11 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 与 $1.13 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 而理想的完美金刚石晶体的热软化系数为 $1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [23]. 两种 NV 缺陷零声子线的热软化系数均大于理想金刚石的热软化系数, 这表明 NV 缺陷的存在减弱了晶体中共价键的强度, 使得金刚石晶格变得疏松.

根据不同测试温度下零声子线的半高宽数据, 利用 Voigt 函数区分均匀增宽机制和非均匀增宽机制 [25]. Voigt 函数是由高斯函数 (Gaussian) 和洛伦兹函数 (Lorentzian) 的光谱卷积获得的 [5]:

$$y = \omega_0 + A \frac{2 \ln 2 \omega_L}{\pi^{3/2} \omega_G^2} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_L}{\omega_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_0}{\omega_G} - t\right)^2} dt, \quad (5)$$

其中, A 和 x_0 分别为 Voigt 曲线的面积和色心位置, ω_0 为零声子线半高宽的初始值, ω_G 和 ω_L 分别是零声子线高斯函数和洛伦兹函数的半高宽. 利用 Voigt 函数对 80—200 K 测试温度下的 1.945 与 2.155 eV 零声子线拟合, 由图 7 可以看到, Voigt 函数的光谱线型拟合效果较好, 其拟合度均大于 95%, 随着测试温度不断升高, 1.945 与 2.155 eV 零声子线位置均发生红移、强度减弱、半高宽增加. 通过求反卷积获得零声子线高斯分量和洛伦兹分量的半高宽随测试温度的变化曲线, 如图 8 所示. 可以观察到, 1.945 eV 与 2.155 eV 零声子线的高斯分量的半高宽分别随机地分布在 0.1 meV 以及 2.1 meV 附近, 而 1.945 与 2.155 eV 零声子线的洛伦兹分量的半高宽却随着测试温度的升高增强, 这些结果与金刚石中 GR1 色心的结果非常类似 [5]. 缺陷与声子在等效位置处的相互作用具有相同的概率时, 光谱随测量温度呈现洛伦兹形状, 这是由电子-声子耦合导致的均匀增宽引起的 [26]. 非均匀增宽是由晶体中存在的应力及晶体中缺陷的随机分布造成的, 此时形成了与测试温度无关的高斯形状 [27]. 所以本实验结果表明 NV 缺陷零声子线具有与测试温度无关的非均匀增宽机制.

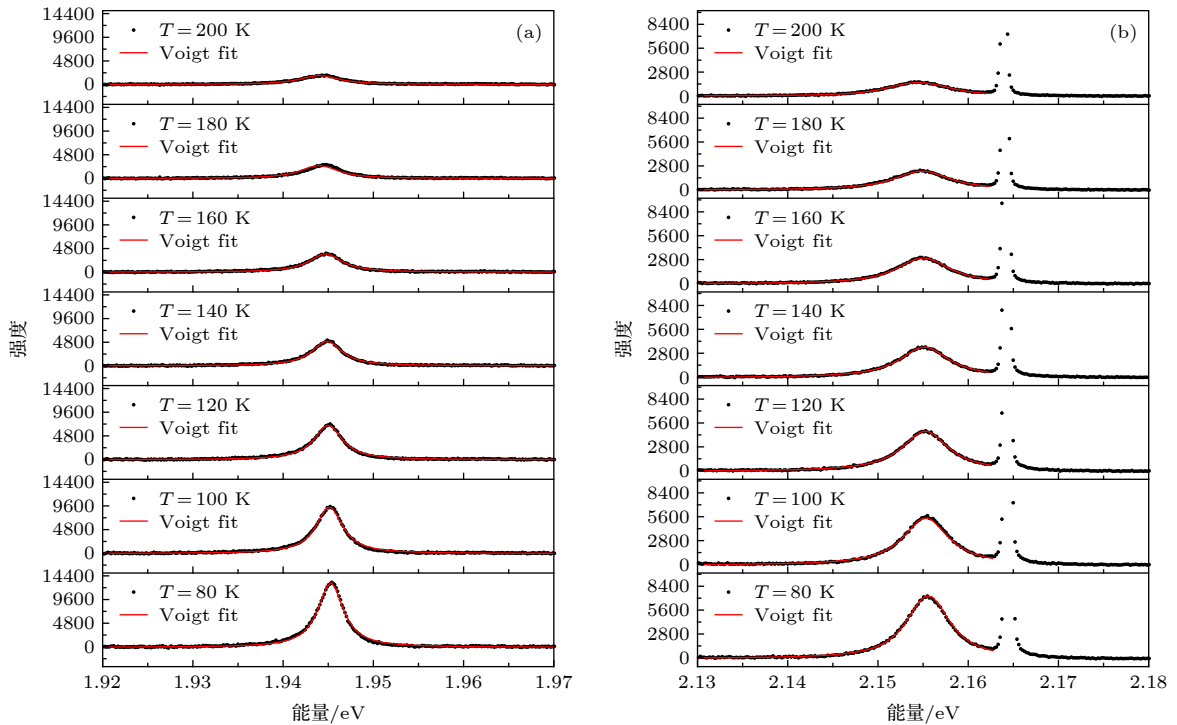


图 7 不同温度下 PL 光谱的 Voigt 曲线拟合 (a) 1.945 eV; (b) 2.155 eV

Fig. 7. Voigt curve fitting of PL spectra at different temperatures: (a) 1.945 eV; (b) 2.155 eV.

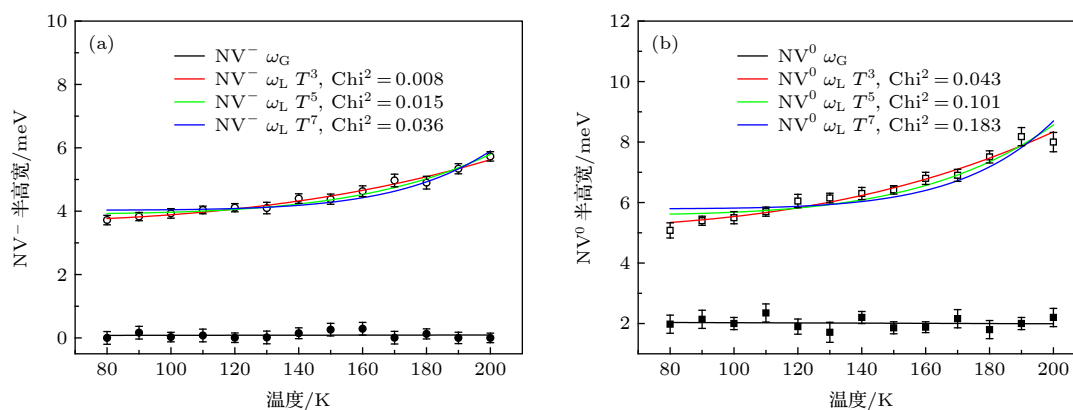

 图 8 NV 缺陷零声子线高斯分量半高宽和洛伦兹分量半高宽随测试温度的变化 (a) NV^- ; (b) NV^0

 Fig. 8. Temperature dependence of Gaussian width and Lorentzian width derived from the deconvolution routine for the NV center: (a) NV^- ; (b) NV^0 .

如果在光学跃迁过程中出现非简并电子态,则需要采用德拜近似来处理,这时零声子线的半高宽是与测试温度 T^7 成正比^[28];而对于简并电子态来说,声子之间的相互作用可以引起电子态简并次能级之间的跃迁(即所谓的动态姜-泰勒效应),文献^[29]报道利用微扰理论发现动态姜-泰勒效应下的零声子线半高宽与测试温度 T^5 成正比;考虑到电子重排和共价键软化的影响,缺陷激发态的低能量声子数量增加,而在声子调控晶体缺陷过程中产生的波动场使得零声子线半高宽与测试温度 T^3 成正比^[30].基于上述分析讨论,零声子线的增宽机制可以通过研究零声子线半高宽数据对测试温度 T^3 , T^5 和 T^7 的依赖性来确定.根据图 8 的结果可知, NV^- 和 NV^0 色心的洛伦兹分量的半高宽都符合 T^3 规律,此时它们的卡方 (Chi^2) 都达到最小值,分别为 0.008 与 0.043.在共价键软化和波动场共同的作用下,随着测试温度的升高, NV 缺陷零声子线半高宽与测试温度呈 T^3 关系,并呈现出明显的均匀增宽机制.

4 结 论

经过 200 keV 电子辐照与 900 °C 退火处理后,低氮金刚石中 NV 缺陷浓度明显提高.随着测试温度的变化 (80—200 K), NV 色心零声子线的位置、强度和半高宽具有明显的测试温度依赖性. NV 色心零声子线的偏移可归因于晶格膨胀和电子-声子耦合两个因素,而 NV^- 和 NV^0 色心的热软化系数可由半高宽随测试温度的变化关系获得,它们的数值均表现出明显的空位缺陷结构特点. NV 缺陷的

存在减弱了晶体中共价键的强度,使得金刚石晶格变得疏松.在波动场的作用下, NV 缺陷零声子线呈现明显的均匀增宽机制.

参考文献

- [1] Zhang X Z, Wang K Y, Li Z H, Zhu Y M, Tian Y M, Chai Y S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247802 (in Chinese) [张秀芝, 王凯悦, 李志宏, 朱玉梅, 田玉明, 柴跃生 2015 *物理学报* **64** 247802]
- [2] Neumann P, Beck J, Steiner M, Rempp F, Fedder H, Hemmer P R 2010 *Science* **329** 542
- [3] Capelli M, Heffernan A H, Ohshima T, Abe H, Jeske J, Hope A, Greentree A D, Reineck P, Gibson B C 2019 *Carbon* **143** 714
- [4] Davies G 1974 *J. Phys. C Solid State Phys.* **7** 3797
- [5] Wang K, Zhang Y, Wang H, Wang H 2019 *Mater. Lett.* **234** 45
- [6] Chen X D, Dong C H, Sun F W, Zou C L, Cui J M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 161903
- [7] Doherty M W, Acosta V M, Jarmola A, Barson M S J, Manson N B, Budker D, Hollenberg L C L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 041201
- [8] 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]
- [9] Wang K Y, Zhang W J, Zhang Y F, Ding S C, Chang S, Wang H J 2018 *J. Synthetic Cryst.* **47** 2334 (in Chinese) [王凯悦, 张文晋, 张宇飞, 丁森川, 常森, 王慧军 2018 *人工晶体学报* **47** 2334]
- [10] Geng C W, Ma Z B, Xia Y H, Li Y C, Heng F 2018 *Vac. Sci. Techno.* **38** 384 (in Chinese) [耿传文, 马志斌, 夏禹豪, 李艳春, 衡凡 2018 *真空科学与技术学报* **38** 384]
- [11] Li C H, Liao Y, Chang C, Wang G Z, Fang R C 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1756 (in Chinese) [李灿华, 廖源, 常超, 王冠中, 方容川 2000 *物理学报* **49** 1756]
- [12] Liang Q, Chin C Y, Lai J, Yan C, Meng Y, Mao H, Hemley R J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 024103
- [13] 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) [王凯悦, 李志宏, 田玉明, 朱玉梅, 赵媛媛, 柴跃生 2013 *物理学报* **62** 067802]

- [14] Wang K, Steeds J W, Li Z, Tian Y 2016 *Microsc. Microanal.* **102** 108
- [15] Steeds J W, Charles S J, Davies J, Griffin I 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 397
- [16] Shames A I, Osipov V Y, Bogdanov K V, Baranov A V, Zhukovskaya M V, Dalis A, Vagarali S S, Rampersaud A 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 5232
- [17] Bogdanov K V, Zhukovskaya M V, Osipov V Y, Ushakova E V, Baranov M A, Takai K, Rampersaud A, Baranov A V 2018 *APL Mater.* **6** 086104
- [18] Lawson S C, Kanda H, Watanabe K, Kifflawi I, Sato Y 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4348
- [19] Varshni Y P 1967 *Physica* **34** 149
- [20] Hizhnyakov V, Kaasik H, Sildos I 2002 *Phys. Status Solidi B* **234** 644
- [21] Neu E, Hepp C, Hauschild M, Gsell S, Fischer M, Sternschulte H, Steinmüller-Nethl D, Schreck M, Becher C 2013 *New J. Phys.* **15** 043005
- [22] Benabdesselam M, Petitffils A, Wrobel F, Butler J E, Mady F 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 114908
- [23] Khomich A A, Khmel'nitskii R A, Poklonskaya O N, Averin A A, Bokova-Sirosh S N, Poklonskii N A, Ralchenko V G, Khomicha A V 2019 *J. Appl. Spectrosc.* **86** 597
- [24] Zaitsev A M 2001 *Optical Properties of Diamond: a Data Handbook* (Berlin: Springer) p458
- [25] Ricci P C, Casu A, Anedda A 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 13901
- [26] Siyushev P, Jacques V, Aharonovich I, Kaiser F, Müller T, Lombez L, Atatüre M, Castelletto S, Prawer S, Jelezko F 2009 *New J. Phys.* **11** 113029
- [27] Tandon N, Albrecht J D, Ram-Mohan L R 2015 *Diamond Relat. Mater.* **56** 1
- [28] Reshchikova M A 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 012010
- [29] Fu K, Santori C, Barclay P, Rogers L, Manson N, Beausoleil R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 256404
- [30] Hizhnyakov V, Boltrushko V, Kaasik H, Sildos I 2004 *J. Lumin.* **107** 351

Temperature dependence of nitrogen-vacancy optical center in diamond*

Wang Kai-Yue^{1)2)†} Guo Rui-Ang¹⁾ Wang Hong-Xing²⁾

1) (*Key Basic Materials Collaborative Innovation Center of Shanxi Province, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*Key Laboratory for Physical Electronics and Devices, Ministry of Education, Faculty of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 16 March 2020; revised manuscript received 16 April 2020)

Abstract

Diamond, a wide band gap semiconductor material, has been attracting interest in several fields from electric and optics to biomedicine and quantum computing due to its outstanding properties. These properties of diamond are related to its unique lattice and optically active defect centers. In this paper, the dependence of nitrogen-vacancy (NV) center on measurement temperature is studied by using the low-temperature photoluminescence (PL) spectroscopy in a temperature range of 80–200 K. The results show that with the increase of the measurement temperature, the zero phonon lines of NV defects are red-shifted, its intensity decreases and its full width at half maximum increases. These results are attributed to the synergetic process of the lattice expansion and quadratic electron-phonon coupling. The NV^- and NV^0 centers have similar values in the quenching activation energy and the thermal softening coefficient, resulting from their similar structures. The small differences may be associated with the electron-phonon coupling. The broadening mechanism of the NV centers is carefully distinguished by T^3 , T^5 , T^7 Voigt function fitting with the relation. These results show that the full width at half maximum of the Gaussian component of NV^- and NV^0 centers are randomly distributed near 0.1 meV and 2.1 meV, respectively, while the full width at half maximum of the Lorentz component of NV^- and NV^0 centers increase with measurement temperature increasing. The full width at half maximum of Lorentz of NV^- and NV^0 centers conform to the T^3 relationship. It can be proved that under the action of the fluctuating field, the zero phonon lines of the NV defects exhibit an obvious homogeneous widening mechanism.

Keywords: diamond, nitrogen, defect, photoluminescence

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

DOI: 10.7498/aps.69.20200395

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61705176) and the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China (Grant No. 2019L0619).

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