



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

金刚石微纳结构的加工与氮-空位 (NV) 中心研究

作者姓名: 姜倩晴

指导教师: 顾长志研究员

中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

研究所: 中国科学院物理研究所

2015 年 5 月

The Fabrication of Diamond Micro/nano Structures and the
Properties of Nitrogen-Vacuum Center

By

Jiang Qian-qing

A Dissertation Submitted to

The University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Science

Institute of Physics,

Chinese Academy of Sciences

May, 2015

摘要

金刚石氮-空位(NV)缺陷中心具有室温可测单个电子自旋,并对局域温度、磁场、应力等多种物理量极为敏感。为了利用 NV 中心作为量子计算研究的载体,同时提高信息采集效率,实现对物理量的分布式传感探测,本论文对金刚石微纳结构的加工与 NV 中心特性进行了系统研究。

由于材料的高硬度与弱导电性,金刚石的微纳加工一直是个难题。半球结构的固态浸没透镜(SIL)与纳米柱结构是非常有效的光子收集增强结构,目前对其加工制备与特性还没有系统的研究。采用聚焦离子束(FIB)加工 SIL 结构,每次仅能得到单个器件,无法满足可扩展应用需求。而金刚石纳米柱结构内 NV 中心的光学特性对结构尺寸的依赖关系尚待明确,柱内 NV 中心集群的电子自旋相干特性也有待进一步研究。

本论文首先在 FIB 系统中,通过环心错开圆环叠加与位图叠加两种方案制备出 SIL 结构,并对其进行了光学表征。进一步,采用电子束曝光(EBL)与反应离子刻蚀(RIE)结合的方案成功制备了大面积金刚石半球透镜阵列,为 SIL 的进一步应用奠定了基础。

在上述 FIB 对金刚石进行加工的过程中,金刚石表面的损伤与污染是不可避免的。我们借助拉曼散射光谱对加工后的结构表面进行了分析,并采用湿法煮蚀与干法刻蚀方法进行了表面清洁处理,最终得到了光学洁净的器件表面。

本文在优化的刻蚀条件下,成功制备了不同直径、陡直性良好的单晶及多晶金刚石纳米柱结构,分别对单晶金刚石纳米柱中单 NV 中心的光学特性及 NV 集群的电子自旋相干特性进行了研究,观察到 NV 集群自旋退相干时间随温度升高而呈非线性减小的变化现象,且纳米柱直径越小,退相干时间减小速度越快。通过对多晶金刚石纳米柱进行光致发光(PL)谱表征,本文探讨了多晶金刚石材料应用于 NV 中心研究的可能性。

关键词: 金刚石氮-空位中心, 微纳结构, 光学特性, 自旋特性

Abstract

The nitrogen-vacancy (NV) center in diamond has a single electron spin which can be detected at room temperature and very sensitive to temperature, magnetic field, stress and other physical quantities. To use the NV center as a platform for quantum computing research, and to improve the collection efficiency of information and realize a distributed measurement of the physical quantities, this thesis took a systematic study for the fabrication of diamond micro/nano structures and the properties of NV center.

Although solid immersion lense (SIL) and nanopillar are effective in photon collection enhancement, technique for controllable and reproducible fabrication of high fidelity such diamond structures is yet to be developed. In addition, up to now, the only method that has been used to prepare SIL structures is focused ion beam (FIB). Due to the point-to-point scanning nature of FIB, just one device can be fabricated at a time, which obviously, is time-consuming and it is hard to satisfy the need of a scalable system. The correlation between optical and spin properties of the NV center in diamond nanopillars and the pillar size has yet to be discussed in depth.

In this thesis, first, the periodically-positioned-rings pattern method and the bitmap-overlay pattern method were proposed and used for SIL fabrication with an FIB system. Large scale hemisphere diamond lens array were successfully constructed with the combination of electron beam lithography (EBL) and reactive ion etching (RIE) methods. In addition, it is well-known that in the process of ion-matter interaction, damage and pollution of the material surface are inevitable. For surface properties characterization, Raman scattering spectrum was utilized. To improve the surface properties, defects and amorphous layer were removed by both dry and wet chemical etching.

Furthermore, the morphology development of diamond nanopillars during the RIE process was discussed. With the best etching conditions, steep nanopillars of different diameters were achieved in the reactive ion etching-inductively coupled plasma etching (RIE-ICP) system. The optical property of single NV center and spin property of NV clusters were discussed then. It has been found that the decoherence time of the NV

clusters decreased as the temperature rising, and within thinner pillars, the clusters were more sensitive. Finally, the potential applications of NV centers embedded multi-crystalline diamond films, based on the photoluminescence (PL) spectrum measurement, was discussed.

Keywords: diamond nitrogen-vacancy center, micro/nano structure, optical property, spin property

目录

第一章 绪论	1
1.1 金刚石的特性	1
1.2 金刚石中的缺陷中心	3
1.2.1 晶体中的缺陷与色心	3
1.2.2 金刚石中的缺陷中心	5
1.3 金刚石氮-空位 (NV) 中心	7
1.3.1 物理结构与荷电状态	7
1.3.2 能级结构与光极化	9
1.3.3 光学特性与自旋特性	11
1.3.4 实验表征系统	12
1.4 金刚石 NV 中心的人工制备	14
1.5 金刚石 NV 中心的研究现状	16
1.5.1 量子信息应用	16
1.5.2 外界干扰对 NV 中心的作用方式	17
1.5.3 NV 中心的新应用	18
1.6 基于 NV 中心应用的金刚石光学器件的制备	20
1.7 论文的研究目的与内容	23
第二章 金刚石半球结构的加工与表征	27
2.1 引言	27
2.2 实验流程与设备简介	28
2.2.1 实验流程	28
2.2.2 设备简介	30
2.3 圆环叠加刻蚀金刚石半球 SIL 结构	32
2.3.1 圆环叠加刻蚀半球 SIL 结构的步骤与原理	32
2.3.2 基于 NV 中心的半球 SIL 器件的制备与表征	34
2.4 位图叠加刻蚀半球 SIL 结构	36
2.4.1 位图 (Bitmap Pattern) 图组的设计	36
2.4.2 半球-倾斜侧壁结构刻蚀	39

2.4.3 半球-倾斜侧壁结构表征	40
2.5 大面积半球结构阵列的制备	40
2.5.1 凸球阵列的制备	41
2.5.2 凸球形成机制与半球刻蚀	42
2.6 本章小结	43
第三章 FIB 加工金刚石表面污染的去除	45
3.1 引言	45
3.1.1 能量粒子轰击对材料表面的污染与损伤	45
3.1.2 拉曼散射光谱的基本概念	46
3.2 实验方案与流程	48
3.2.1 实验流程	48
3.2.2 干法刻蚀清洁	48
3.2.3 湿法煮蚀	49
3.3 污染的表征与去除	50
3.3.1 金刚石柱表面的拉曼表征	50
3.3.2 金刚石柱表面污染的去除	51
3.3.3 湿法煮蚀表面清洁的效果与结构形貌的关系	54
3.3.4 干法刻蚀表面清洁的效果与结构形貌的关系	55
3.4 本章小结	57
第四章 金刚石纳米柱的制备及 NV 中心的光学与自旋特性	59
4.1 引言	59
4.2 实验方案与流程	61
4.2.1 金刚石纳米柱的制备	61
4.2.2 极细金刚石纳米柱的 RIE 刻蚀	62
4.2.3 多晶金刚石膜上纳米柱的 RIE 刻蚀	64
4.2.4 金刚石纳米柱的 RIE-ICP 刻蚀	65
4.2.5 纳米柱内 NV 中心的光学与自旋特性	66
4.3 金刚石纳米柱中 NV 中心的光学特性	68
4.3.1 单晶金刚石纳米柱内 NV 中心的光学特性	68

4.3.2 多晶金刚石纳米柱的光学特性.....	69
4.4 金刚石纳米柱中 NV 集群的自旋特性.....	70
4.4.1 金刚石纳米柱直径对 NV 集群电子自旋相干性的影响.....	72
4.4.2 温度对纳米柱中 NV 集群电子自旋相干性的影响.....	73
4.5 本章小结.....	74
第五章 总结	77
参考文献	79
攻读学位期间的研究成果	97
攻读学位期间的参加的学术会议	99
简历	101
致谢	103

第一章 绪论

量子论的建立和发展是二十世纪最重要的科学成就之一。当前，电子信息技术已经全面蓬勃发展起来，而量子力学的奇异特性有望带来新一轮的信息革命。利用叠加态和纠缠态，量子处理器能够有效处理当今计算机束手无策的问题。借助非局域关联技术则有望实现全球范围的安全通信。我们时代的巨大挑战之一就是找到并控制能够实现这些美好愿景的物理体系。近年来，金刚石体内的氮-空位（NV）缺陷中心由于结合了类原子特性与固态支撑基底的优势，已成为量子信息技术领域领先的候选体系。

1.1 金刚石的特性

金刚石具有丰富的优异特性（见表 1-1）。常见的金刚石有天然金刚石及人工合成金刚石。人工合成金刚石以纳米金刚石、薄膜金刚石、块材金刚石等多种形态存在，包括高温高压（HPHT）金刚石及化学气相沉积（CVD）金刚石[1-4]。纯净的金刚石是透明的，在形成过程中出现的各种杂质与缺陷会导致金刚石呈现灰色、黄色、黄绿色、粉色、褐色等不同颜色。根据体内氮含量的不同，可将金刚石分为几类。含氮量较高（ $> 5\text{ppm}$ ）的为 I 型金刚石，进一步以其晶格内 N 的聚合情况区分为 Ia 型和 Ib 型，其中 Ia 型中的 N 以聚合形式存在，Ib 型中的 N 则以分离的替位形式存在。含氮量较低（ $< 5\text{ppm}$ ）的金刚石为 II 型金刚石，其中以氮杂质为主要杂质的是 IIa 型，大多数高纯的电学级 CVD 金刚石即属于此类。而以硼杂质为主要杂质，氮杂质含量较少的金刚石为 IIb 型（见表 1-2）[5]。图 1-1 给出了不同类型金刚石材料的光学或电子扫描显微镜照片。

表 1-1 CVD 金刚石材料性能[6]

性质	CVD 金刚石
硬度	10000 kg mm^{-2}
热导率	$20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (at 300 K)
电子迁移率	$4500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
空穴迁移率	$3800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
带隙	5.47 eV
密度	3.52 g cm^{-3}
熔点	4027°C
电阻率	$10^{20} \Omega \text{ cm}$
键长	$1.54 \text{ \AA}$
键角	109.47°
键合方式	sp^3
介电常数	5.7
折射率	2.41 (at 591 nm)

表 1-2 金刚石的分类[5]

金刚石按氮杂质分类			
含 N 量 > 5ppm I 型金刚石		含 N 量 < 5ppm II 型金刚石	
N 以聚合形式存在 Ia 型金刚石	N 以分离的替位形式存在 Ib 型金刚石	氮杂质为主 IIa 型金刚石	硼杂质为主 IIb 型金刚石

无论在传统还是一些新兴领域，金刚石都是很重要的材料。由于具有很高的硬度，并且摩擦系数非常低，金刚石在机械应用中有着天然优势。除了被用到石油、天然气钻头方面，在加工出超精细刀刃后，还被用作眼科、神经外科等手术中的刀片[7]。金刚石拥有从紫光到远红光及毫米、微米波的透射光范围，配合优异的机械性能与热性能，已成为工业、国防、激光应用等领域最理想的窗口材料[5]。另外，金刚石良好的化学稳定性、低毒性与生物兼容性使它在生物应用中同样展现出很大的吸引力，其中纳米金刚石在蛋白质分离纯化、细胞标记与生物成

像、生物传感、基因传输与治疗、药物传输与治疗等生物医药领域的诸多方面被研究并应用[6,7]。而在最近几年,金刚石作为量子通信[8]、自旋量子位操纵[9,10]及基于单自旋磁共振的“量子成像”[11]或纳米显微[12]的独特平台再次成为研究热点。需要指出的是,金刚石在量子信息等新兴领域的应用是借由其体内的相关缺陷而实现的。

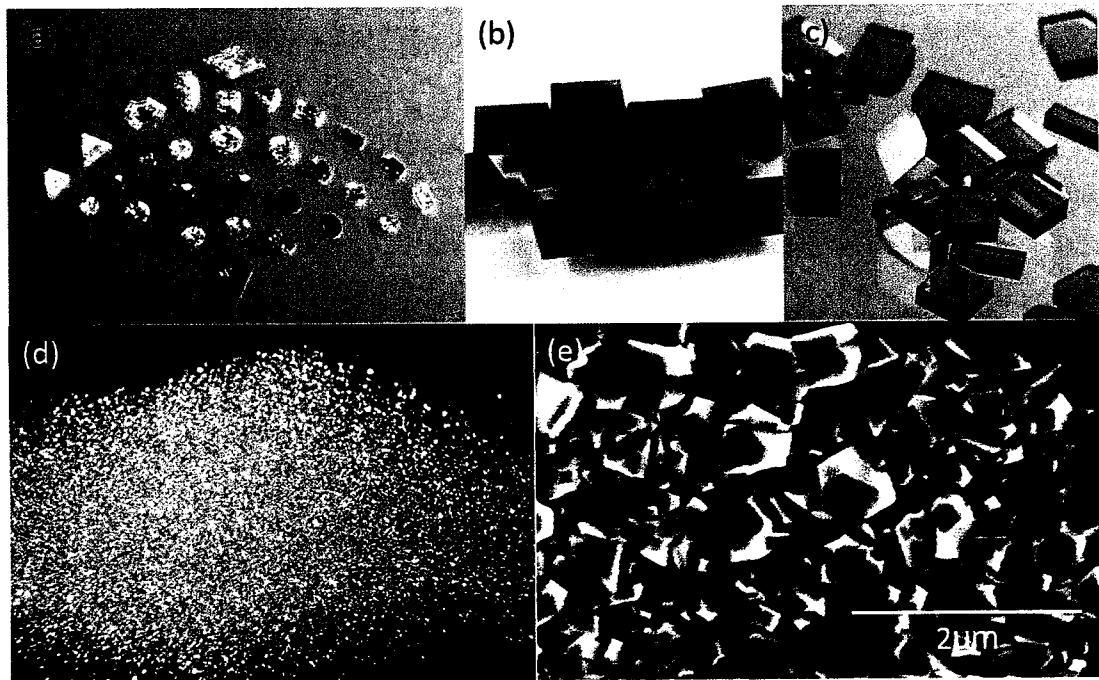


图 1-1 各种形态的金刚石材料。(a)含不同杂质缺陷呈现不同颜色的天然金刚石；(b)高温高压大单晶金刚石；(c) CVD 高纯单晶金刚石；(d)金刚石微粉；(e)金刚石多晶膜（图(a)来自网络，图(b)与(c)来自 E6 公司主页，图(d)来自[全球五金网](#)，图(e)为实验室生长多晶金刚石膜所拍得 SEM 图片。)

1.2 金刚石中的缺陷中心

1.2.1 晶体中的缺陷与色心

晶格中的缺陷有多种类型,包括二维晶界、一维位错以及点缺陷等。在多晶材料中,晶粒之间的交界区域被称为晶粒间界,晶粒间界有极少几层原子排列比较错乱,两旁还有若干原子层按照晶格排列,只是存在较大的畸变。晶粒间界是晶粒间的一些界面,因此是一种二维的缺陷。位错则是一种一维的缺陷,主要包

括刃位错和螺位错两种基本类型。当某一晶面两边的晶体发生相对“滑移”时，如图 1-2(a)与(e)所示，位错缺陷形成。刃位错是滑移面上局部滑移区的边界，位错的方向与滑移方向垂直。从原子排列的状况来看，就如同垂直于滑移面插进了一层原子，刃位错就在插进的一层原子的刃上。图 1-2(b)到(d)给出了形成刃位错的滑移过程。螺位错也是局部滑移区的边界，如图 1-2(e)、(f)中的 BC 线所示，其特点是位错与滑移的方向是相互平行的，其中图 1-2(f)给出了螺位错的原子排列[13]。

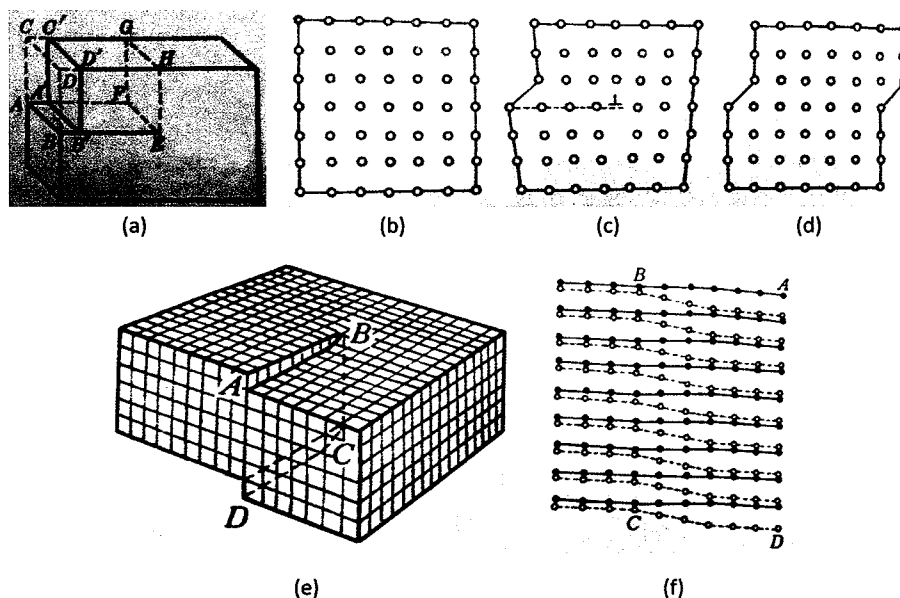


图 1-2 位错的形成与原子排列。(a)形成刃位错的局部滑移；(b)-(d)刃位错滑移过程；(e)螺位错和滑移；(f)螺位错原子排列[13]

空位和间隙原子是晶体中常见的点缺陷。它们可以从一个晶格位置跳到另一个晶格位置，并且可以通过不同的方式产生。由于热涨落，晶体表面的原子可以转入间隙，然后通过间隙间的跳跃进入晶体内部；反之，近表面原子也可以跳跃到晶体表面而产生一个空位，空位再逐步进入晶体内部。晶格内部的原子从格点跳进间隙位置会同时产生一个空位和一个间隙原子，这样一对缺陷为弗伦克尔缺陷[13]。

在实际晶体生长过程中，即使采用高纯原材料，微量杂质元素的存在也不可避免，当这些元素进入晶格内，则可能形成图 1-3 中实心黑色圆点所表示的置换原子[14]。杂质原子可以和点缺陷形成复合缺陷，共同影响晶体的性能。图 1-3 给

出了空位、间隙原子、弗伦克尔对、置换原子等晶格中简单缺陷类型的示意图。

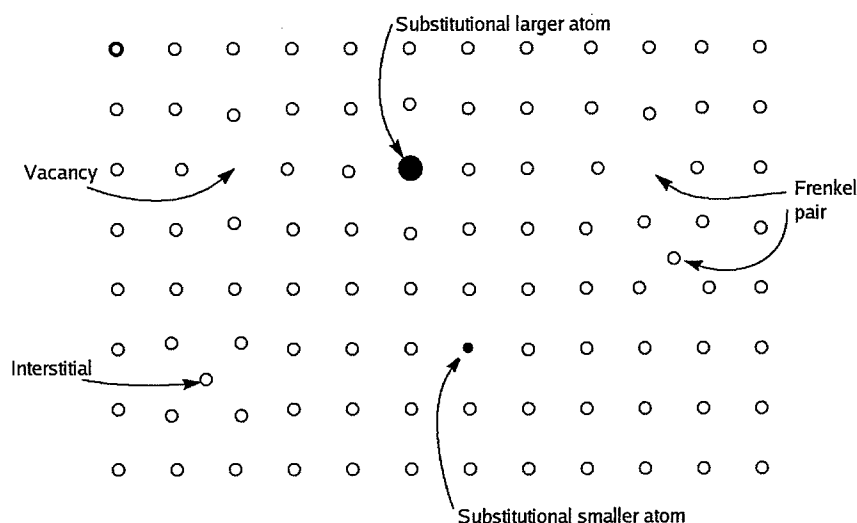


图 1-3 晶格中一些简单点缺陷类型的示意图[15]

当缺陷稳定处于固体基质中，它们将影响晶体能级结构，在带隙中引入缺陷能级。缺陷能级上的电子受到激发后，在纯电子态之间发生的光跃迁会产生尖锐的特征零声子线（zero-phonon line: ZPL），而往电子-声子耦合基态上的跃迁则会形成扩展的电子振动结构，导致光致发光（PL）光谱上在 ZPL 附近出现较宽的声子带边。如果基底材料的带隙大于跃迁能级差，缺陷辐射光子将不被吸收从而能够在晶体外部被收集。由于这些跃迁谱线会让透明晶体呈现出特定的颜色，这些产生光子发射的缺陷常被称作色心[5]。

色心在晶体材料中无处不在，其中最有名的例子是红宝石。红宝石的主要成分是氧化铝，纯净的氧化铝在可见光波段是高度透明的，红宝石之所以呈现红色，是由于在它的晶格里掺入了铬[16,17]。铬缺陷中的一种是取代晶格原子的 Cr^{3+} ，能产生中心位于 700 nm 的双峰，即 R1 线辐射。在 50 多年以前，这种色心已被用作最早的固态激光器[16,18]。

1.2.2 金刚石中的缺陷中心

纯净的金刚石晶体是无色透明的，金刚石晶体呈现不同颜色是材料体内存在不同的缺陷中心所致。在几十年的研究中，人们已经发现金刚石内存在 500 多种不同类型色心，它们的发光横跨深紫外（UV）到远红外（IR）[19]。色心发光一

般与金刚石体内的氮或过渡金属等杂质相关[20]。虽然借助了多种表征技术, 比如电子磁共振、吸收和应力测量等, 人们对缺陷中心化学成分及能级结构的了解还是仅限于非常少的色心。与其他材料不同, 金刚石的这些光学中心有很高的亮度, 能在室温下观测并定位单个色心。这些单个色心常被称作“人工原子”, 作为能够按需发射单光子的独立量子系统得到了广泛研究。

这些与单原子相类似的封闭系统在每个激发-弛豫循环中只辐射一个光子。常见的相干光服从泊松分布, 并且在一个光束中, 每个光子间的时间间隔是随机的。与相干光不同, 一系列理想状态下激发辐射的单光子之间有固定的时间间隔, 主要由色心的激发态寿命决定, 并服从亚泊松分布[21]。

在金刚石 500 多种色心中, 已经确定为明亮、稳定的单光子辐射源的仅有不到 10 种。其中 NV 缺陷中心是金刚石中最普遍也研究得最多的缺陷中心[22, 23], 后文将会进行更详细的介绍。此外, 过渡金属, 特别是镍, 由于常被用作催化剂, 常常出现在高温高压 (HPHT) 合成金刚石中[24, 25]。除了最常见的 PL 谱在 883/885 nm 处有双峰但没有观察到单光子发射的镍缺陷外, 在高氮含量的金刚石中, 还存在多种镍-氮组合缺陷 ($\text{NEx}, 1 \leq x \leq 8$), NE8 是其中唯一能发射单光子的色心。由于使用硅衬底或钟形石英罩, CVD 生长的金刚石中与硅相关的缺陷很多, 最常见的是硅-空位中心[26-28]。而铬相关色心则是最新发现的能发射单光子的金刚石缺陷中心[29]。这种色心最早在生长于蓝宝石衬底的纳米金刚石晶体中发现。由于铬是蓝宝石中很常见的杂质, 在 CVD 金刚石生长过程中容易发生铬原子往金刚石晶格中迁移的现象 [30, 31]。最早发现的碳杂质单光子源是 TR12, 是通过往低氮含量 ($<0.1 \text{ ppb}$) 的 CVD 单晶金刚石中注入高能碳离子形成的[32]。TR12 中心包含有一个间隙碳原子[33, 34], ZPL 中心在 470 nm, 是第一个发光在蓝光区域的金刚石基单光子源。这种缺陷中心的优点在于它只包含碳这单种原子以及空位, 能够在高丰度 ^{12}C 金刚石中制备, 从而获得无其他自旋干扰的环境。除了这些已经明确的缺陷中心, 金刚石中还发现了组分结构尚未确定的单光子辐射源。2009 年 Simpson 报道了一种 ZPL 中心在 734 nm, 拥有二能级结构, 饱和光子计数率高达 1.8×10^6 的单光子源色心, 但其组分与结构还没能确定[35]。图 1-4 给出了几种金刚石缺陷中心的晶格结构示意图, 从图中可以直观看到各缺陷中心对应的组分与结构情况。

金刚石中各种色心单光子源的基本光学性质如表 1-3 所示。由于光子源的特性与其所在基底密切相关，表中将纳米金刚石与整块单晶金刚石分开列出。另外需要注意的是，虽然纳米金刚石中 Si 与 Cr 光子源在激发态寿命、光子计数率等光学性能方面有最好的表现，但是这些缺陷中心还没被确定是否有任何磁特性以具备量子感应特性。而氮-空位 (NV) 中心由两个未配对电子构成缺陷中心的自旋 1，可以在室温下作为一个量子位，并且能通过激光进行极化与读取，已经获得广泛的研究与应用。

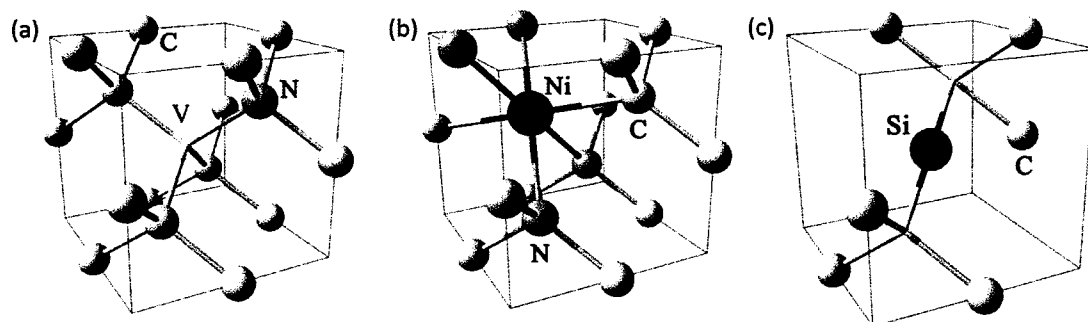


图 1-4 几种金刚石缺陷中心的晶格结构示意图。(a)氮-空位中心，由一个氮原子与一个最近邻空位构成；(b)NE8 色心，由一个镍原子连接到四个[110]面上的氮原子构成；(c)SiV 色心，由一个硅原子及两个最近邻空位构成[21]

1.3 金刚石氮-空位 (NV) 中心

负电荷的氮-空位 (NV) 中心有很多优异的物理特性：它有很长的电子自旋相干时间[48]，它的基态电子自旋可以通过光进行读取与极化，并且可以作为单光子源器件的基本构成[49,50]。最为重要的是，以上所有性质都能在室温下呈现。基于这些优点，NV 中心已经成为固态量子信息处理领域中领先的物理体系[51,52]。

1.3.1 物理结构与荷电状态

NV 中心是金刚石晶格中的点缺陷。它由面心立方 (fcc) 金刚石晶格中一个氮原子 (N) 取代碳原子 (C) 与一个最近邻晶格空位 (V) 构成，有一个沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的对称轴，具有 C_{3v} 对称性。NV 中心本质上是一种类原子组合缺陷，晶

格结构如图 1-4(a)所示。

表 1-3 金刚石中各种单光子源的基本光学性质[21]

	ZPL (nm)	FWHM (nm)	激发态寿命 (ns)	单光子计数率 (counts s ⁻¹)	量子效率	参考文献
TR12(体金刚石)	470	NA	~3.6	NA	NA	[32]
NV-(体金刚石) ¹	637	~100	~11	1.7×10^5	0.7	[36, 37]
NV-(纳米金刚石) ¹	637	~100	~20	3×10^5	NA	[38, 39]
不明色心	734	4	~13.6	1.8×10^6	NA	[35]
SiV(体金刚石)	738	~10	~1.1	1×10^3	0.05	[40]
SiV(纳米金刚石)	738	~10	~1.1	4.8×10^6	NA	[41]
Cr(体金刚石)	749	~4	~1	0.5×10^6	0.29	[42]
Cr(纳米金刚石)	756	~11	~3.5	3.2×10^6	>0.9	[43]
Ni/Si(体金刚石)	768	~5	~2	20×10^4	NA	[44]
Ni/Si(体金刚石)	773	~3	~1.1	77×10^3	NA	[45]
NE8(体金刚石)	793	~2	~2	35×10^3	NA	[46]
NE8(纳米金刚石)	802	~2	~1	75×10^3	0.7	[47]

注：NA 表示没有相关数据。

¹ 体材与纳米金刚石中单个 NV 中心的单光子计数率分别为在纳米天线 [37]，及等离子体结构[38]中所测。

人们做了很多努力试图从第一原理阐明 NV 中心的电子结构，实验上已经明确 NV 中心有两种荷电状态，包括中性的 NV⁰ 及带负电的 NV⁻。从光吸收谱、光致发光 (PL) 谱、电子顺磁共振 (EPR) 谱及光探磁共振 (ODMR) 谱中能分辨这两种荷电状态[53-62]。NV⁰ 的零声子线在 575 nm [63]，NV⁻则在 637 nm (1.945 eV) [64, 65]。本文仅考虑在后续多种应用中占主要地位的 NV⁻，后面提到的所有 NV 中心即指 NV⁻中心。

NV 中心的结构及负电荷状态最早是由 Loubser 与 van Wyk 通过对 NV 中心光学禁带相关电子顺磁共振谱 (EPR) 信号进行观察与解读而确定的[66]。所测 EPR 谱对应一个 ³A 三重态，Loubser 与 van Wyk 将其解释为空位周围的氮与碳

原子的悬挂键形成分子轨道后，六个电子占据了两个 A_1 (a_1, a'_1) 轨道及一个简并的 $E(e_x, e_y)$ 分子轨道，即两个未成对电子占据了 E 分子轨道，形成三重态。图 1-5 给出了 Loubser 与 van Wyk 提出的分子模型。

EPR 数据支持了 NV 中心分子模型的采用，第一性原理的研究则确认 NV 中心位于金刚石禁带内的分子轨道 (a_1, e_x, e_y) 是高度集中在空位附近的。需要注意的是，大多数第一性原理的研究将 Loubser 与 van Wyk 提出的最低能分子轨道 a'_1 置于金刚石价带中。

从化学键的角度来看，六个电子占据了 NV 中心空位周围 N 与 C 原子的悬挂键，其中来自邻近施主杂质（推测为 N_S ）的第六个电子构成了 NV 中心的负电荷状态。这种 NV 中心的六电子负电荷模型自提出以来已被普遍接受[65]。

由于 EPR 信号强度依赖于光激发，Loubser 与 van Wyk 曾认为自旋三态是亚稳激发态，而后续研究则确认其为 NV 中心的基态，EPR 信号对光激发过程的依赖则是由于光致自旋极化现象所致[67-71]。

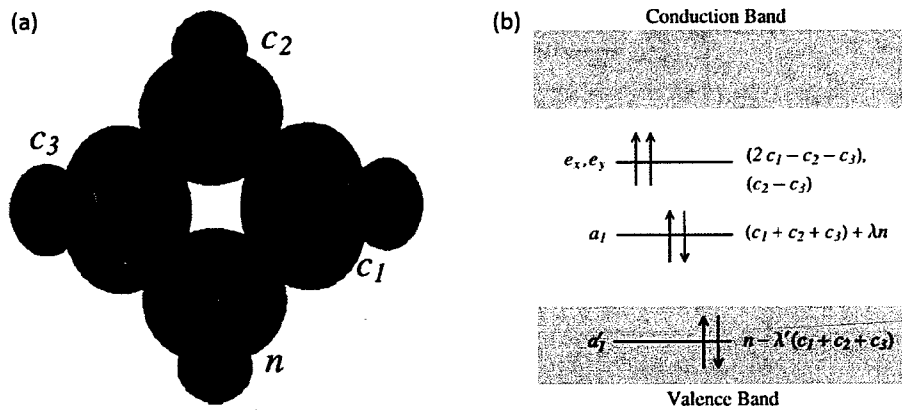


图 1-5 (a) NV 中心分子模型；(b) 六电子占据缺陷能级 (a'_1, a_1, e) 的方式与由 sp^3 轨道 (c_1, c_2, c_3, n) 表示的缺陷轨道[66]

1.3.2 能级结构与光极化

基于前面描述的 NV 中心分子模型，可知 NV 中心的总自旋为 $S=1$ ，图 1-6 所示为 NV 中心的自旋能级结构及所允许的跃迁。NV 中心的基态是自旋三重态， $m_s = 0$ 与 $m_s = \pm 1$ 之间存在 2.87 GHz 的零场劈裂。其激发态 3E 也是自旋三重态，对应的零场劈裂是基态的一半 (1.425 GHz)，激发态在基态之上约 1.945 eV，

与基态之间的跃迁对应零声子线 (zero phonon line, ZPL) 为 637 nm。此外, NV 中心还存在两个自旋单态亚稳态 1A_1 和 1E , 跃迁频率为 1042 nm [73-76]。NV 中心基态能量低于导带 2.6 eV, 高于价带 2.94 eV, 这就很好地保护了 NV 中心使之即使在室温环境下, 也能免受温度波动的影响[77]。

从图 1-6 同时可以理解通过光泵浦将 NV 中心极化到 $m_s = 0$ 态的过程。在 532 nm 激光的激发下, NV 中心会首先被抽运到激发态 (图 1-4 中蓝线所示), 在经过短暂弛豫后, 系统回到基态 (图 1-6 中红线所示)。取决于 NV 中心电子自旋的初始状态 ($m_s = \pm 1$ 还是 $m_s = 0$), 跃迁回到基态的路径有所差别。当自旋初始态在 $m_s = 0$ 上, NV 中心将直接辐射单光子荧光回到 $m_s = 0$ 的基态; 当自旋初始态在 $m_s = \pm 1$ 上, 返回基态的路径可能是荧光单光子辐射, 也可能是无辐射跃迁 (如图中红色虚线所示), 后者将改变电子的自旋状态, 使系统最终稳定到基态 $m_s = 0$ 上。

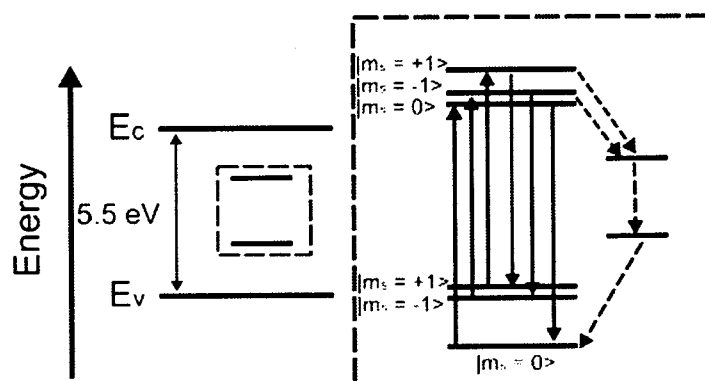


图 1-6 金刚石中 NV 中心的能级结构与光跃迁性质[78]

基于 NV 中心的光跃迁过程, 可对中心自旋进行初始化以及读取自旋状态。在 532 nm 激光脉冲的辐照下, 处于 $m_s = \pm 1$ 态的自旋将被逐渐抽运到 $m_s = 0$ 态上, 经过约 3 μ s 左右趋于稳定。 $m_s = \pm 1$ 初始态和 $m_s = 0$ 初始态的跃迁路径不同导致所测 $m_s = 0$ 态的辐射荧光比 $m_s = \pm 1$ 态强 30% 左右, 可利用短激光脉冲 (300 ns) 结合荧光收集来进行电子自旋状态的读取。需要注意的是, 读取电子自旋状态用过长的脉冲时, 持续的激光辐照会极化电子自旋到 $m_s = 0$ 态, 从而破坏电子自旋的原始状态。因此实验所用要求为短激光脉冲。

1.3.3 光学特性与自旋特性

单个 NV 中心可以通过 532 nm 激光扫描共聚焦显微镜扫描并收集光致发光信号成像[79]。NV 中心的 PL 谱如图 1-7 所示，谱线由 NV 中心的 637 nm 零声子线（ZPL）跃迁及 637 nm 到 800 nm 左右的宽声子边带构成。从图 1-7(b)所示 PL 谱线可以看出，由于电-声子之间的良好耦合，即使在低温下，仍有明显的能量进入声子边带（在 40 K 时，仅有 4%的低分支比进入 ZPL）。NV 中心荧光寿命的典型值为约 13 ns。

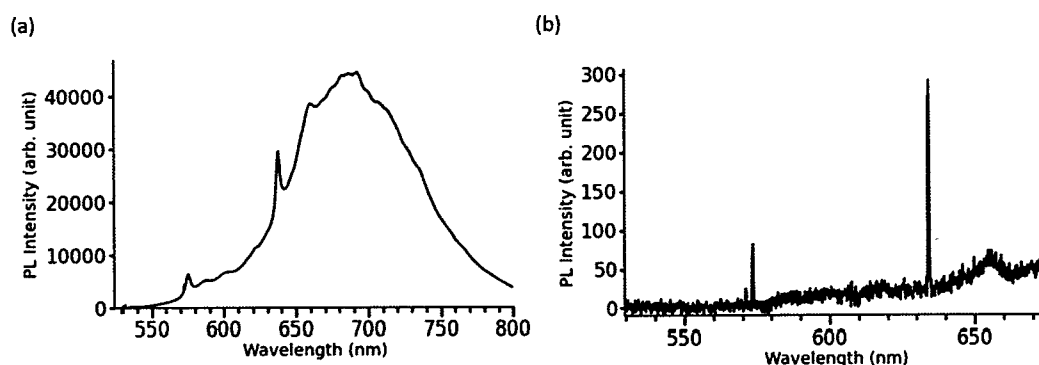


图 1-7 (a)用 532 nm 激光扫描共聚焦显微镜所测 NV 中心的室温 PL 谱。谱线由中心位于 637 nm 的零声子线及扩展到 800 nm 的宽声子边带构成；(b) 40 K 低温所测 NV 中心 PL 谱。其中 637 nm 为 NV 中心零声子线，575 nm 处为 NV0 的零声子线。在低温下，仍可观察到明显的声子边带[79]

最早测到 NV 中心的光探磁共振（optically detected magnetic resonance: ODMR）谱是在 1997 年[80]。图 1-8 所示是 CVD 生长体金刚石中 NV 中心的 ODMR 吸收谷。在 ODMR 测试过程中，用 532 nm 激光将 NV 中心电子从基态跃迁到激发态，通过共聚焦显微镜收集荧光信号并传送到雪崩光电二极管（avalanche photo-diode: APD），监测 NV 中心的荧光，同时通过微波天线给 NV 中心施加高频微波场，并扫描微波信号的频率。当微波脉冲频率正好和基态的 $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$ 态间跃迁频率共振时，荧光信号强度就会显著下降，即得到连续的光磁共振谱如图 1-8(a)中所示。

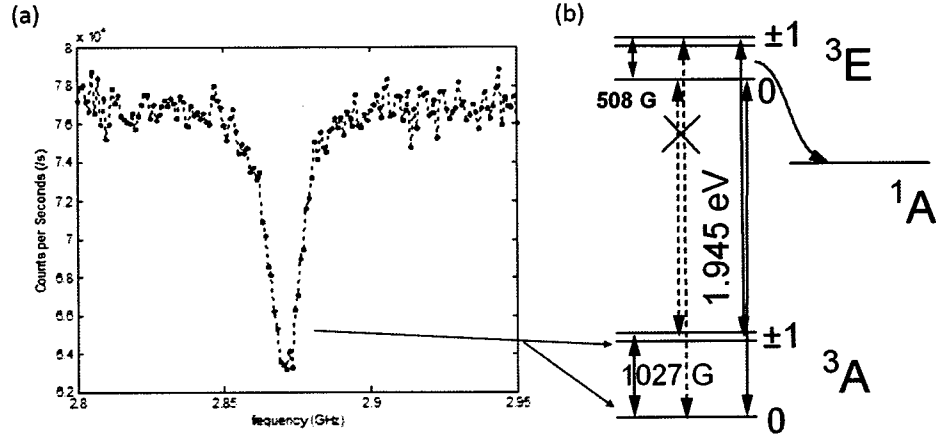


图 1-8 (a)连续扫描微波信号频率, 同时监测 NV 中心荧光信号所得 ODMR 谱图。当微波频率与(b)中所示基态 $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$ 态间能级差一致时, 将发生态的翻转。由于 $|1\rangle$ 态荧光弱, 出现(a)中所示的吸收谷[80]

自旋弛豫的机制有很多种, 最常用的有三种不同的弛豫时间表征 NV 中心的自旋特性。首先是自旋-晶格弛豫时间 T_1 , 表征能量弛豫机制。 T_1 时间决定了自旋状态通过晶格振动(声子)发生改变前, 一个电子能保持原有自旋状态的时间。 T_1 时间给出了自旋相干时间 (T_2) 的上限。 T_2 是一种相位弛豫时间, 表示的是电子自旋态保持单个自旋相位的时间。第三种弛豫时间是横向非均匀退相干时间 (the transverse inhomogeneous dephasing time), T_2^* , 表征自由演化过程中, 自旋相位随机化的速度。

1.3.4 实验表征系统

NV 中心的实验表征系统主要由激光扫描共聚焦显微镜与磁场控制及微波耦合三个部分构成[80], 其基本组成如图 1-9 所示。从激光器出来的连续激光 (532 nm) 利用声光调制器 (Acoustic Optical Modulator, AOM) 调制, 成为脉冲激光。随后, 二向色镜 (Dichroic) 将激光反射到扫描振镜 (Galvanometer) 上, 通过扫描振镜来改变光束在空间中的路径, 实现二维扫描。此后, 光束再由物镜聚焦到样品上, 通过压电陶瓷驱动物镜前后移动, 实现在样品不同深度层面的聚焦。样品辐射的荧光被同一物镜收集后沿原路返回, 直到二向色镜位置和激光分离。此后, 荧光光束通过一个共焦小孔滤掉杂散光, 再通过 650 nm-800 nm 带通滤波片进一步排除其他光的干扰。最终, 由单光子计数器将所收集的荧光信号转化为电

脉冲信号，通过计数卡进行统计。做单光子测定时，将荧光分为两部分，并用两个单光子计数器来进行复合统计。此外，平台还配置有用来调节系统的 CCD 成像光路与用来分析荧光光谱的光谱仪等辅助光学系统。为了进行光磁共振实验，还需要外加磁场及微波脉冲操作。磁场是由固定在一个三维旋转台上的永磁铁提供的，大小可以在 0-600 Gauss 之间进行调节，方向也可以自由旋转。

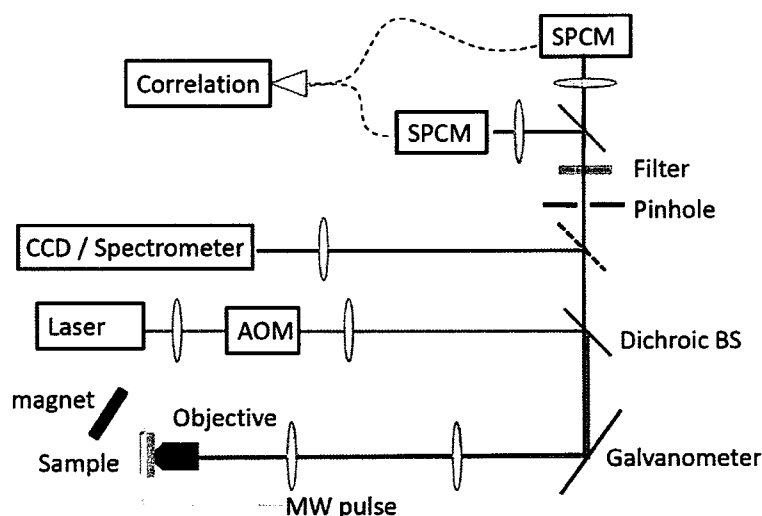


图 1-9 表征 NV 中心的激光扫描共聚焦显微系统[78]

外加微波脉冲部分所用的射频微波系统是光磁共振实验中的关键部分，其结构如图 1-10 所示。实验中，对于核自旋的调控使用的是频率较低的射频信号 ($< 200 \text{ MHz}$)，而对电子自旋的调控则需要频率较高的微波信号 ($> 1 \text{ GHz}$)。射频脉冲可以用任意波形发生器直接合成得到，幅度相位调节都能够达到很高的精度。而微波脉冲的产生过程则较为复杂，需要用一个单独的高稳信号源来产生信号，再通过移相装置来调节其相位，并用微波开关 (RF Switch) 来调节其幅度。射频微波脉冲经过放大，经由双工器输入天线并传输到样品的目标位置。

由于光磁共振实验需要严格的时序控制，包括激光脉冲、射频微波脉冲和荧光收集窗口的打开和关闭，平台用可编程高速数字脉冲生成卡 (PulseBlasterESR-PRO) 来控制整个系统的时序，如图 1-10 所示。借助自带的高频高稳时钟，板卡能够同时产生多路数字信号，分别控制声光调制器，微波开关及计数器板卡，让整个系统严格按所设定的时序进行工作。计数器采集的荧光光子数信息被传递到主控计算机后，再通过控制程序处理数据并分析结果。

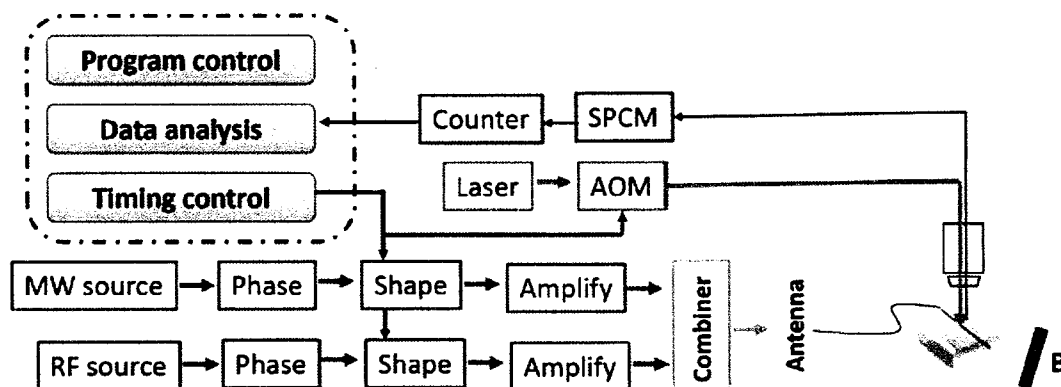


图 1-10 微波射频系统和系统集成[78]

1.4 金刚石 NV 中心的人工制备

含氮量不同的各种金刚石在自然形成或人工制备过程中,都有一定的 NV 中心形成概率。这种自发形成的 NV 中心往往在空间分布、浓度、局域环境等诸多方面具有很强的随机性,从应用角度考虑,人们更希望能够人工制备出可控的 NV 中心。

对于含有一定浓度 N 杂质与空位缺陷的金刚石材料,直接在高真空中(约 10^{-5} Pa) 600 摄氏度以上的温度下退火,空位将向 N 原子的位置移动进而组合形成 NV 中心,其实际品质与位置分布等性质取决于材料内初始缺陷的情况,浓度一般较低。对于含氮量较高的 IB 型金刚石,一般首先使用高能粒子(如电子等)辐照产生空位,再进行 600 度以上真空退火产生 NV 中心[80]。对于含氮量较低的高纯金刚石,一般通过 N 粒子注入产生 N 取代和空位缺陷,再退火形成 NV 中心[81]。为了在确定的位置制备 NV 中心,人们尝试聚焦粒子束定点扫描的方式,聚焦氮离子束与聚焦氦离子束是其中两例[82,83]。

由于与外部的探测目标更为接近,并且能保持良好的相干特性,金刚石块材中的浅层 NV 中心近年来在探测外自旋相关实验中获得了广泛应用[84,85]。高纯 CVD 金刚石样品中浅层 NV 中心主要利用低能 N 粒子(< 5 KeV)注入进行制备,由此能够实现 NV 中心在距离表面 10 nm 以内的分布[86],通过进一步精确调控注入 N 粒子的能量与剂量,人们已经成功制备了距离表面 2 nm 到 5 nm 左右的单 NV 中心[87-89]。在 CVD 生长金刚石的过程中利用 N 的 delta 掺杂技术

也是一种重要的浅层 NV 中心制备方法, 所获得的浅层 NV 中心具有比较好的相干特性[90,91]。图 1-11 给出了部分方案所制备 NV 中心的荧光扫描图以作示例。

上述 NV 中心制备方案各有其优缺点。由于电子本身体积小, 质量轻, 并且不会引入杂质核自旋, 由电子辐照产生空位再退火迁移的方案所制备的 NV 中心最接近高纯样品中自带 NV 中心的品质[92]。其缺点在于产率低, 同时电子穿透深度大, 无法制备浅层 NV 中心。N 离子注入方案中, 通过改变离子能量与剂量, 能够实现较大深度及浅层 NV 中心的制备, 但是顺磁 N 富集会形成 spin bath, 从而限制所制备 NV 中心的相干性质[82]。聚焦氦离子束在金刚石内穿透深度在 200 nm 以内, 能制备接近样品表面 NV 中心, 同时氦离子质量轻, 以 keV 能量辐照金刚石, 产生的不良缺陷及杂质少, 所形成 NV 中心的品质接近电子辐照所得。借助氦离子显微镜高达 4 nm 的空间分辨率, 可以实现高位置精度的 NV 中心制备。氦离子辐照方案产率依赖于金刚石材料本身的 N 浓度, 同时聚焦氦离子束系统资源比较紧张, 对该方案的应用造成一定限制[83]。

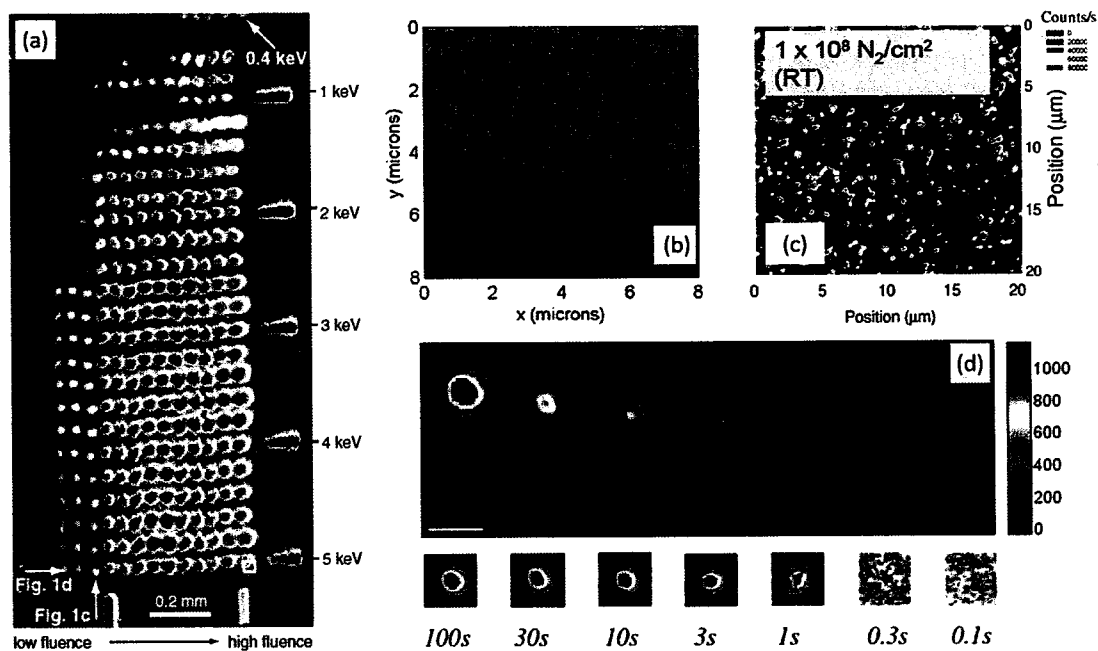


图 1-11 不同类型金刚石块材上用不同方法制备所得 NV 中心的荧光扫描图。(a)不同能量的低能 N 离子注入制备的浅层色心[93]; (b)聚焦氦离子束逐点扫描形成的 $0.6 \mu\text{m}$ 间距 NV 中心点阵[83]; (c)14 keV $^{15}\text{N}_2$ 离子以 10^8 cm^{-2} 的剂量注入制备的 NV 中心[94]; (d) 利用 2 keV, 9 pA 低能电子辐照不同时长所制备的 NV 中心[92]

本文实验中用到的金刚石样品一部分是购于 E6 公司的 CVD 金刚石, 主要

有两类。一种是高纯的 IIa 型金刚石, N 浓度低于 5 ppb, 为了获得品质最优的 NV 中心, 采用电子辐照后真空下 800℃退火的工艺制备 NV 中心。所得样品具有很好的单个中心分布, 距离表面深度基本上在 2 μm 以上。另一种样品是 Ib 型金刚石, N 浓度低于 1 ppm, 这类样品本身具有较高的 NV 中心浓度, 部分有单点分布, 部分为集群样品, 实验中不再进行 NV 制备而直接使用。实验中所用另一部分样品为实验室在硅衬底上通过热丝 CVD 生长制备, 具有良好[100]取向的多晶金刚石膜。除必要的清洗外, 未对多晶金刚石膜材料进行 NV 中心注入等处理。

1.5 金刚石 NV 中心的研究现状

自 1997 年首次实现针对 NV 中心的单个电子自旋光探测磁共振技术后[80], NV 中心的研究一直朝着量子信息应用的方向前进。同时, 基于 NV 中心电子自旋对外界物理量高度敏感的特性, 许多借助 NV 中心进行高分辨高灵敏度测量的新兴应用开始蓬勃发展起来。下面我们将主要基于这两个大方向对相关工作进行介绍。

1.5.1 量子信息应用

构建一个可扩展量子技术需要满足两个条件。一方面, 我们需要一个能够高度精确控制的具有很好独立性的系统。最好的例子是单个俘获原子, 事实上, 很多关于单个量子系统的先驱实验都是在单个原子上进行的[95]。另一方面, 这种技术又需要具备可扩展性。固态体系在这方面有很明显的优势, 它提供了利用在半导体工业发展起来的纳米加工技术来构建量子器件的可能性[96]。NV 中心具有类原子特性——具有长相干时间的自旋量子态及明确的光跃迁, 同时处在非常坚固的固态基底里。由此, NV 中心已成为量子技术领域备受关注的量子比特载体。

基于 NV 中心的量子计算研究正逐年取得稳步进展。2004 年, 研究人员首次做出了 NV 中心电子自旋的 Rabi 振荡; 2006 年, 实现了电子自旋与核自旋的耦合[97]; 2007 年, 实现了基于 NV 中心的量子纠缠, 同时有了第一个单核自旋量子寄存器[98]; 2008 年, 实现了三比特的量子纠缠态[99]; 2010 年, 实现了光

子和电子自旋的纠缠，同时利用动力学解耦技术将 NV 中心相干时间延长了两个量级，并且有了第一个量子计算算法演示实验[100,101]；2011 年，NV 中心自旋量子比特和超导量子比特实现相干耦合；2012 年，室温下量子比特存储时间超过 1 秒，空间分离 3 m 的两个 NV 中心之间实现耦合[102]。随着越来越多的力量加入这个研究领域，我们可以期待在不远的未来，人们将取得更大的突破。

1.5.2 外界干扰对 NV 中心的作用方式

NV 中心对外界物理场的探测依赖于不同扰动对自旋能级的影响，并最终反映在 EPR（电子顺磁共振）频率漂移上。为了理解这一过程，我们需要仔细研究 NV 中心的自旋哈密顿量，如下式：

$$\frac{\mathcal{H}}{\hbar} = \underbrace{D(S_z^2 - \frac{2}{3})}_{\text{zfs}} + \underbrace{\gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}}_{\text{magnetic}} + \underbrace{\epsilon_z E_z (S_z^2 - \frac{2}{3}) + \epsilon_{xy} \{E_x (S_x S_y + S_y S_x) + E_y (S_x^2 + S_y^2)\}}_{\text{electric}}$$

其中， $D = 2.87$ GHz 是 NV 中心基态自旋三态的零场劈裂， $\mathbf{B}$ 是一个矢量磁场， $\mathbf{E} = \{E_x, E_y, E_z\}$ 是一个矢量电场， ϵ_z 与 ϵ_{xy} 是耦合常数。一般 NV 中心的主轴为 z 轴方向，或(111)晶向。这个哈密顿量忽略了与 N 及邻近 C 核自旋的超精细相互作用等在此处并不重要的成分。大多数实验在低磁场下（ $B \ll 100$ mT）进行，零场劈裂是主要作用[103,104]。

从外部扰动与耦合参数来分析哈密顿量。磁场与电场作为矢量直接作用到哈密顿量磁与电的分量上，因此，其幅度与方向上的改变都能被测量。从耦合参数（见表 1-4）可以看出，由 Zeeman 效应导致的磁相互作用远远强于由间接的 Stark 效应及自旋-轨道耦合导致的电相互作用[105]。因此，与半导体量子点等相比，NV 中心对磁场非常敏感，而对电场则敏感度有限。

电磁场以外的其他一些物理量同样能够通过零场劈裂参数 D 来扰动能级。零场劈裂是电子波函数的限制效应所导致的，能够响应晶体的压缩与扩张，以及周围原子的振动运动。影响 D 的物理量有压强、应力、与温度等。表 1-4 列出了一些已经由理论或实验确定了耦合常数[117]。

表 1-4 耦合效率与灵敏度典型值[105]

性质	耦合效率		灵敏度典型值	参考文献
磁场 ¹	γ	28 GHz/T	$0.36 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$	106,107,108,109
电场 ¹	ϵ_z	0.17 Hz/(V/m)	$5.8 \text{ kV cm}^{-1}/\sqrt{\text{Hz}}$	104,105
电场 ²	ϵ_{xy}	$3.5 \times 10^{-3} \text{ Hz}/(\text{V/m})$	$280 \text{ kV cm}^{-1}/\sqrt{\text{Hz}}$	104,105
应力 ³	$\frac{\epsilon_{xy}}{\sim d^c}$	$\sim 10^{11} \text{ Hz}/(\delta\ell/\ell)$	$\sim 10^{-7}/\sqrt{\text{Hz}}$	110
方向 ⁴	γB	100 kHz/°	$0.1^\circ/\sqrt{\text{Hz}}$	111,106
温度	$\frac{\partial D}{\partial T}$	-74 kHz/K	$0.13 \text{ K}/\sqrt{\text{Hz}}$	112,113-115
压强	$\frac{\partial D}{\partial P}$	1.5 kHz/bar	$6.8 \text{ bar}/\sqrt{\text{Hz}}$	116

¹ 纵向 ($\theta = 0^\circ$), θ 是 NV 中心轴与场之间的夹角。

² 横向 ($\theta = 90^\circ$)。

³ 是局域压电耦合系数 107。

⁴ 横向磁场 1 mT。

1.5.3 NV 中心的新应用

有了上述物理基础,大量基于 NV 中心的新兴应用涌现出来。根据实际应用借助平台的不同,它们大致有 3 种类型,分别是标准光学显微镜系统类、基于扫描探针技术类以及纳米尺度 NMR (核磁共振)。图 1-12 给出了部分第一类应用的示意图以及一些相关实验实例[117]。属于该类型的应用有:离子浓度检测、广角显微镜下的传感器阵列、细胞势测量、纳米尺度的温度计、应力与压强传感等。

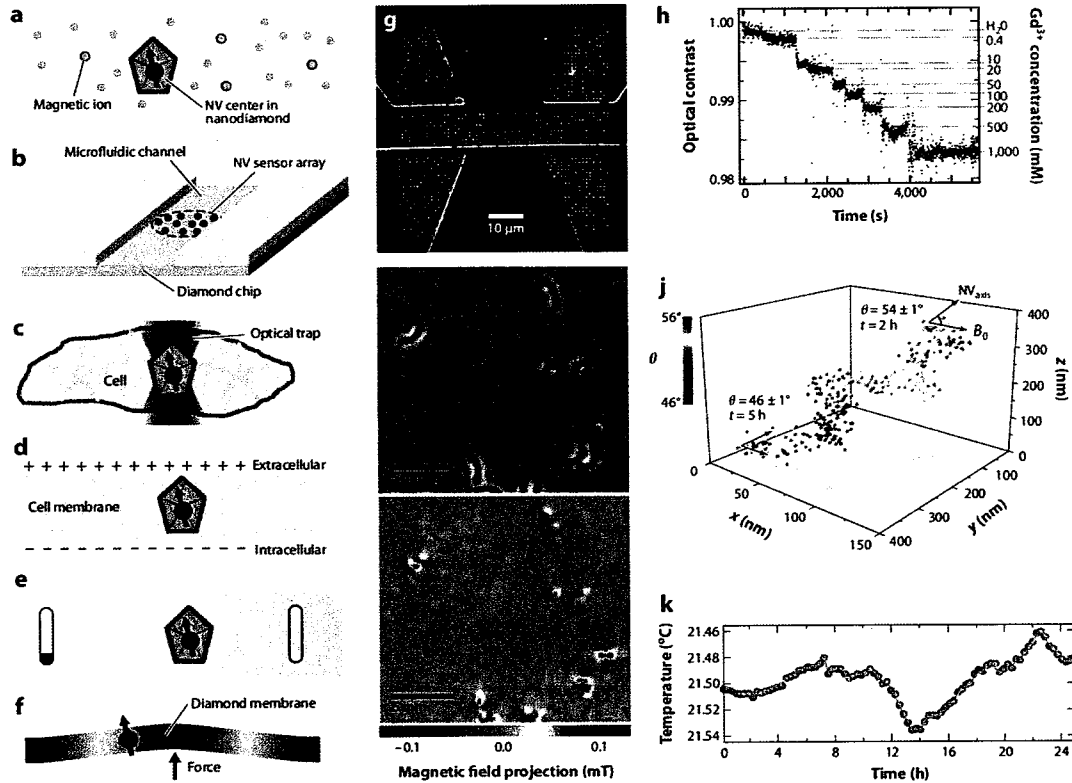


图 1-12 (a)对溶液中的纳米金刚石进行弛豫测量监测离子浓度；(b)集成了 NV 传感器阵列的微流体通道；(c)穿过活细胞的纳米金刚石光捕获与操纵；(d)用嵌入膜内的纳米金刚石感知细胞势；(e)纳米尺度温度测量；(f)金刚石膜内的应力传感[117]；(g)对体金刚石进行离子注入形成的传感器阵列，每个点包含有一个到几个 NV 中心[118]；(h) Gd^{3+} 离子浓度测量[119]；(i)趋磁细菌的光学广角成像（上）及磁图像（下）[120]；(j)在数小时里单个纳米金刚石取向与位置的变化轨迹[121]；(k)用体金刚石传感器监测实验室温度 24 小时以上的结果[122]

借助扫描探针显微镜能将金刚石传感器的空间分辨率向原子尺度推进。其基本思路是在极细锐的尖端（尖端半径小于 10 nm）嵌入一个 NV 中心，然后用尖端扫描待测样品表面，如图 1-13(a)所示是一个扫描磁力计的原理图，图 1-13(b-d)则给出了扫描磁力计的一些示例表征结果，它们都表现出很高的空间分辨率。这些初步结果为后续从磁盘驱动磁头到磁岛、自旋电子学器件等众多纳米结构上的应用做了铺垫。

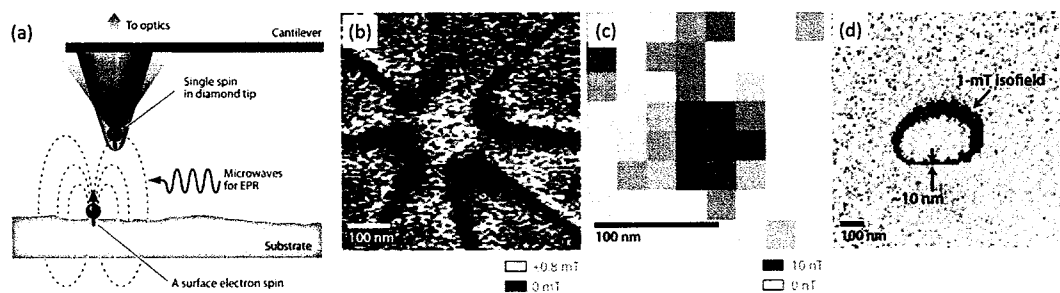


图 1-13 (a)基于 NV 中心的扫描磁力计的基本原理；(b)铁磁薄膜内的涡心[123]；(c)50 nm 外另一 NV 中心的电子自旋[124]；(d)磁纳米尖端的表面，分辨率高于 10 nm[117]

基于 NV 的磁力计最吸引人的应用之一是对纳米尺度样品中的核自旋进行原子级分辨率的探测并作出三维图。这种纳米尺度的核磁共振能力对蛋白质及其他复杂生物分子的结构确定有深远影响，同时有可能成为表面化学分析与相关动力学过程研究中极为有用的技术。虽然到目前为止还没有核自旋纳米尺度成像的相关报道，对少数核自旋纳米尺度核磁共振信号的探测方面已经有了很多进展。

初期的实验基于金刚石中天然存在的 ^{13}C 核自旋进行，成功探测到 8 个独立核自旋[125]。2013 年，纳米尺度 NMR 实验扩展到了金刚石晶体之外的核自旋上。用非常浅层的 NV 中心在金刚石芯片表面上的有机样品里探测到了 10^3 到 10^6 个质子自旋，对应的探测体积在 $(4\text{ nm})^3$ 到 $(20\text{ nm})^3$ 之间[126-128]。而在最近，有报道借助 2 nm 的极浅层 NV 中心检测到了数目低至 10 个左右的 ^{29}Si 核。

尽管 NMR 的目标是达到单自旋灵敏度，实现三维成像分辨将更具挑战性。与 MRI 类似，需要引入磁梯度来保证成像分辨率[129]。有机化合物中 ^1H 自旋之间的距离仅有几个埃，然而，所需要的磁梯度将高达 10^7 到 10^8 T/m 。这种梯度即使对于优化后的磁纳米尖端也是难以达到的[130]。另外，由于 NMR 信号的快速衰减，在样品几 nm 之外是否能探测到单个核自旋并不确定。这将限制深度分辨以及对更大更复杂分子进行三维成像。

1.6 基于 NV 中心应用的金刚石光学器件的制备

NV 中心无论作为单光子源还是基于其电子自旋量子位的量子信息及各种物理量的传感探测等诸多应用都依赖于中心的荧光过程。从量子态的初始化到读取，都由荧光过程完成。加工金刚石光学器件在优化 NV 中心作为单光子源的性能，

提高单自旋读取效率，为 NV 量子器件提供可扩展平台，实现 NV 与其他体系的耦合等方面有重要意义。

体金刚石在量子应用上更具有优势，一方面是由于缺陷与杂质含量低，NV 中心的品质更好。另一方面是由于界面散射少，光学性能提高，能更好地耦合到光导结构中。由于高硬度与弱导电特性，金刚石的微纳加工有很高的难度。当前对体金刚石的加工手段主要包括聚焦离子束刻蚀以及反应离子刻蚀[131]。对整块金刚石进行加工的替代方案是通过纳米操纵技术将金刚石纳晶颗粒放到已有的光子晶体结构或光纤端口位置，如图 1-14(a)所示[132-135]。另外在一些混合方案中，纳米金刚石或单晶金刚石被耦合到其他材料制备的光学功能结构中，比如，磷化镓 (GaP) 波导，氧化硅微球结构，以及 GaP 微盘结构等[136-139]。图 1-14(c) 是金刚石上沉积的高 Q 值 GaP 微盘结构，(d) 是 Q 值较低的波导管结构。

光耦合结构有共振受限结构与非共振收集结构两种类型。其中共振限制类结构将辐射光限制在发射源附近，从而通过腔-量子电动力学效应 (cavity-QED) 效应将辐射光子导入特定的空间模。与光学微腔耦合后，缺陷中心的性能能够获得很大的提高。通过与微腔的高度局域光场相互作用，能够实现 NV 中心的光子发射率及光子不可分辨性的提高[140]。得益于光学加工方法的成熟，混合共振方案方面已经取得很多重要进展。其中包括 NV 中心与中等 Q 值氮化硅微腔，单片的微腔及高 Q 值微腔的耦合[138,141]。理论研究表明，在金刚石上制备狭槽型波导能在一个极小的腔模体积内高度限制并传导光，这给金刚石缺陷中心腔量子电动力学应用提供了一种富有挑战性的可能选项[142]。

相比于各种混合方案，完整金刚石从根本上而言更让人满意，人们已经设计了基于金刚石的高 Q 值微腔[143-146]。最早的微盘共振及光子晶体腔结构实验由于使用了多晶金刚石材料，存在很大的散射损失[147,148]。由于金刚石内垂直方向的光限制需要三维刻蚀或者制备薄单晶金刚石膜的工艺，在单晶金刚石内制备高 Q 值的微腔变得相当困难[149]。图 1-14(b) 是多晶膜上制备的金刚石光子晶体结构。为了解决这个问题，人们发展了多种制备金刚石单晶膜的方法，其中包括同质外延生长方法，将较厚的金刚石材料通过干法刻蚀减薄，以及利用离子注入在金刚石块材的一定深度形成牺牲层，然后用化学腐蚀去除牺牲层，剥离出高质量单晶金刚石膜等方案。在此基础上，研究人员制备了高 Q 金刚石腔结构

[150,151]。

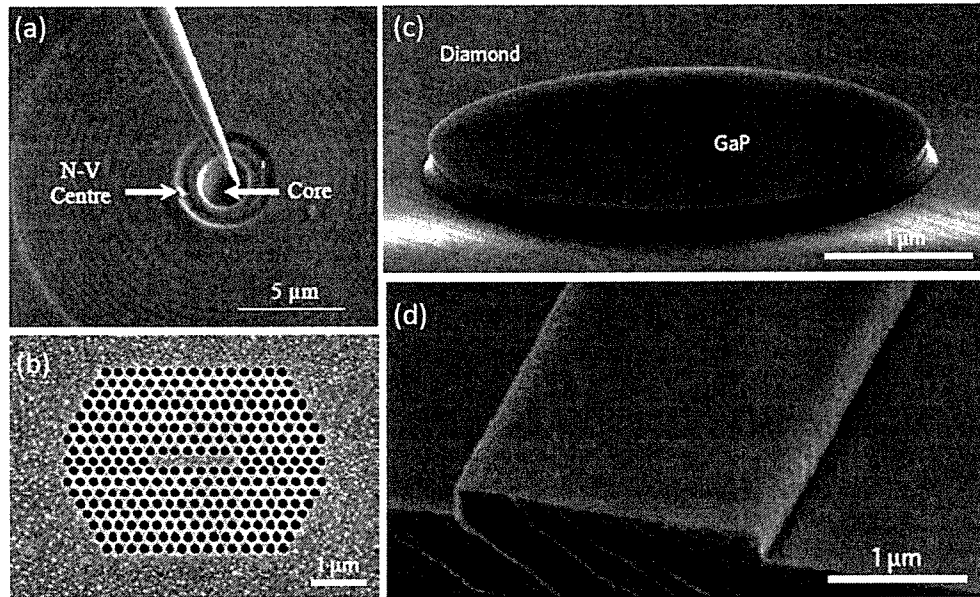


图 1-14 (a)通过微纳操纵将内有 NV 中心的纳米金刚石置于光纤端口[135]; (b)纳米金刚石膜上制备的二维光子晶体微腔[152]; (c)金刚石上沉积的 GaP 微盘, 系统 Q 值高达 25,000; (d) 金刚石上沉积的 GaP 波导管, Q 值小于 1000 [153]

光耦合中的非共振收集结构主要有金刚石波导结构、固态浸没透镜结构(SIL)等。波导结构能够引导 NV 中心辐射单光子的传播, SIL 等结构能够大幅提高光子收集利用效率, 这两点正是实现远距量子位-量子位之间相互作用所需要的。

波导结构的制备一般首先通过氮离子注入并进行 800 °C 退火在金刚石表面下某一深度位置形成 100-300 nm 厚的类石墨层作为牺牲层, 然后从样品表面往下利用 FIB 打孔或 RIE 刻蚀波导结构暴露牺牲层, 再用酸腐蚀的方法去除牺牲层, 形成波导结构所需的悬空结构。图 1-15(a)为不同能量氮离子注入产生不同深度的损伤层的 TEM 图, 两个损伤层与中间的薄单晶层形成三明治结构。图 1-15(b)与(c)中分别给出了由 FIB 和 RIE 刻蚀所制备金刚石波导结构的示例。为了实现光的出入耦合, 波导的两端为 45° 斜切面结构, 在入口处将入射光反射到波导结构中, 再在出口处将波导模式允许通过的光垂直反射出样品表面。

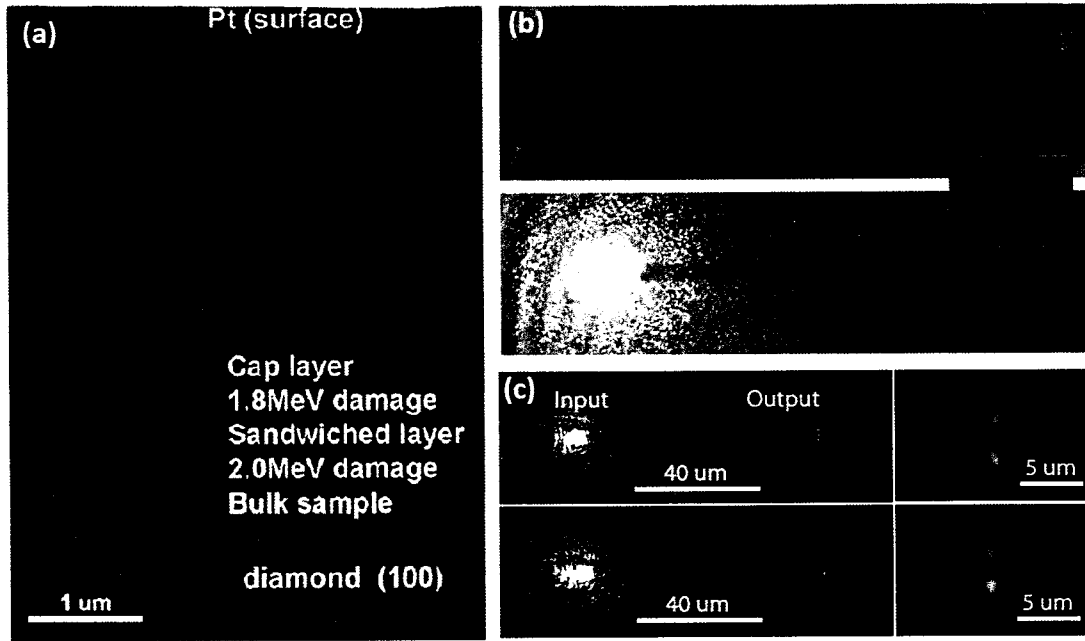


图 1-15 (a)不同能量氦离子注入形成三明治金刚石单晶薄夹层的 TEM 图，夹层两侧为离子注入形成的多晶碳损伤区[149]；(b) FIB 刻蚀制备金刚石波导结构，下图中局域放大图显示多模输出[131]；(c) RIE 刻蚀制备金刚石波导结构，左为入射光，右为出射光，入射光位置改变导致了上下图中所显示的不同模式的出现[153]

光耦合中的非共振收集结构还包括半球形的固态浸没透镜（SIL）与纳米柱等结构形态[154, 155]。人们对这两种结构进行了光学模拟，在实验上也已经成功制备。测量表明，SIL 与纳米柱结构是非常有效的 NV 中心辐射光子收集增强结构，但是目前对其加工制备并没有充足的讨论，加工过程对器件性能的影响及相关影响的表征与去除也还有待进一步研究。另一方面，SIL 的加工普遍采用 FIB 工艺，每次仅能得到单个器件，效率较低并且难以满足可扩展应用的需求。而文献中已报道的纳米柱结构加工大多基于模拟计算的最优结果，并未从实验上对此进行验证，柱内 NV 中心的光学与自旋特性也未见充分讨论。

1.7 论文的研究目的与内容

综上所述，设计能改善 NV 中心发光特性、具有理想高效的光收集增强功能、可实现 NV 之间或 NV 与其他体系之间有效耦合的结构或器件，并实现高精度、高品质的金刚石微纳加工是优化 NV 中心作为单光子源的性能，提高量子应用所

依赖的单自旋读取效率, 为 NV 量子器件提供可扩展平台以及实现 NV 之间或与其他体系的耦合等重要问题得以解决的关键。

在对金刚石的精细加工上, 虽有不少相关实验结果的报道, 仍有许多问题有待解决。首先, 人们已经证明了半球 SIL 及纳米柱结构对光子收集效率增强的有效性, 而对半球 SIL 结构的 FIB 刻蚀加工过程并未进行详细讨论。同时, FIB 作为一种常用的微纳加工手段, 更适合单个原型实验, 难以胜任大批量制样或可扩展要求。目前用干法刻蚀手段所得大批量金刚石微透镜结构则与理想半球 SIL 结构相差太大。另一方面, 人们对金刚石纳米柱内 NV 中心光学与自旋性质的研究多是在单晶材料上, 基于模拟计算进行优化后, 在特定直径上取得的实验结果, 还没有系统的实验与理论模拟的各种情况相对应。而载能离子刻蚀过程对样品表面造成的污染与损伤给所加工结构器件带来的多方面不利影响还未引起人们的足够重视。实际上, 在污染损伤层被有效清除前, 金刚石光学器件无法高效工作。

基于上述在推进 NV 中心进一步应用的相关研究中仍存在的包括金刚石的精细加工、加工过程对器件表面造成的污染与损伤的表征与处理、对加工器件内 NV 中心光学与自旋性质的进一步研究等问题, 本文选择了金刚石微纳结构的加工与氮-空位 (NV) 中心研究这一课题。

本文的研究目的在于对增强 NV 中心单光子收集利用效率非常有效并且很常用的半球浸没透镜 (SIL) 以及金刚石柱两种结构进行加工与器件性能方面的全面探究, 同时探讨加工对结构表面与器件性能的影响以及有效的表征与处理手段, 最后讨论加工结构对器件中 NV 中心光学与自旋特性的影响。

除本章做为绪论介绍相关的研究背景外, 后面各章包括:

第二章, 金刚石半球结构的加工与表征。

本章中, 我们在聚焦电子-离子双束系统中采用 FIB 刻蚀或气体辅助沉积制备了定位标记, 标定特定 NV 中心的位置, 再进行半球 SIL 结构加工。我们对环心错开圆环叠加刻蚀方案及位图叠加刻蚀方案进行了详细的讨论, 并且成功实现了反应离子刻蚀 (RIE) 大批量制备金刚石半球 SIL 结构。

第三章, FIB 加工金刚石表面污染的去除。

本章采用了湿法腐蚀及干法刻蚀的清洁方案, 以拉曼光谱作为表征手段, 对 FIB 加工金刚石结构的样品表面进行了污染与损伤层的去除研究。实验对两种清

洁方案在处理不同形貌结构时的有效性进行了对比与分析。

第四章，金刚石纳米柱的制备及 NV 中心的光学与自旋特性。

本章结合 EBL 曝光与干法刻蚀手段，在单晶金刚石及多晶金刚石膜上制备了不同直径与周期的金刚石纳米柱阵列，通过优化实验条件，制备了高长径比的纳米柱结构。在成功制备不同直径金刚石纳米柱的基础上，进一步研究了不同直径的柱子内单个 NV 中心的光学性质与 NV 集群的自旋特性及自旋特性随温度的变化情况，并对多晶金刚石纳米柱进行了 PL 谱光学表征，探讨了多晶金刚石材料用于基于 NV 中心的相关应用中的可能性。

第五章是全文总结。

第二章 金刚石半球结构的加工与表征

2.1 引言

由于金刚石的高折射率特性,位于金刚石体内的氮-空位中心辐射光子大部分在金刚石-空气界面被反射回体内,收集利用效率很低。为了克服辐射光子到达金刚石表面时的全反射问题, Hadden 等人的模拟计算与实验结果都表明,加工半球 SIL 结构是一种理想选择[154]。在平整金刚石表面下,如图 2-1(a)所示 NV 中心的辐射光线分布如(d)中所示。由于全反射现象,未考虑球差现象所作时域有限差分(FDTD)模拟结果显示,仅有约 5.6%的辐射光子被收集。当点光源位于半球球心位置时,光源辐射光子将垂直于半球表面射出,从而避免了全反射现象。以 NV 中心位置为球心加工半球 SIL 结构(见图 2-1(b)),模拟得到的光子收集比率为 29.8%。考虑到加工所需的时间成本,为了减少刻蚀量,可将半球周边缩减为同半球半径宽的陡直沟槽(见图 2-1(c)),对比(e)与(f)可以看出,辐射出样品表面的光子比率没有明显变化,FDTD 模拟给出的值为 28.6%。Hadden 等人接着在有天然 NV 中心分布的 IIa 型金刚石上利用 30 keV 镓离子聚焦离子束(FIB)加工了近似半球结构,激光扫描共聚焦显微系统下的光子计数率测量结果显示,光子收集效率最高有约 10 倍的增强,充分表明了半球 SIL 结构的有效性。

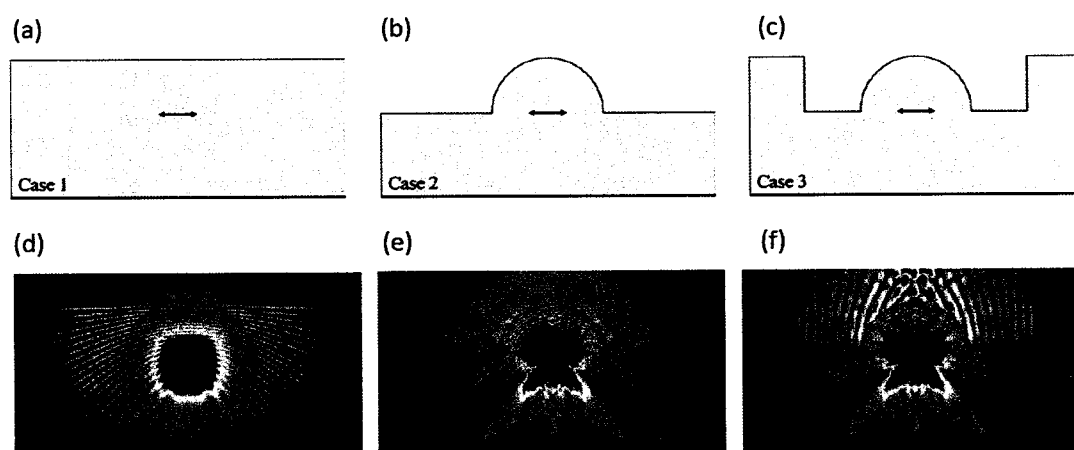


图 2-1 半球 SIL 结构与 FDTD 模拟计算所得单频辐射在 YZ 面内电磁场强度示意图。(a),(d) 金刚石表面 $2.5\ \mu\text{m}$ 下的偶极子; (b),(e)半径 $2.5\ \mu\text{m}$ 的半球 SIL 中心位置的偶极子; (c),(f)

带有 $2.66\ \mu\text{m}$ 宽沟槽的半径 $2.5\ \mu\text{m}$ 的半球 SIL 中心位置的偶极子[154]

由于金刚石的高硬度与绝缘特性，金刚石的精细加工一直是个难点。而 Hadden 等人以及后来出现的相关文献中，对半球 SIL 结构的 FIB 刻蚀加工过程并未进行详细讨论。另一方面，FIB 作为一种常用的微纳加工手段，具有高精度、可定位、灵活并且使用范围广泛的特点，适合单个原型实验，在大批量制样或可扩展性方面则难以胜任。C.L. Lee 等人曾报道了在电感耦合等离子体(inductively-coupled plasma)刻蚀系统中以氯气为主要工艺气体加工了金刚石微透镜结构，不过所得结构宽度大于 $20\ \mu\text{m}$ 而高度仅有几百 nm，与理想的半球 SIL 结构差距很大[156]。

由于实际研究往往要用到具有某些特殊性的 NV 中心，比如要求在中心附近存在临近的 ^{13}C 原子，所以本章中，我们首先在聚焦电子-离子双束系统中采用 FIB 刻蚀或气体辅助沉积制备定位标记，再标定特定 NV 中心的位置，最后进行半球 SIL 结构加工。我们对环心错开圆环叠加刻蚀方案及位图叠加刻蚀方案进行了详细的讨论，并且成功实现了反应离子刻蚀 (RIE) 大批量制备金刚石半球 SIL 结构。

2.2 实验流程与设备简介

2.2.1 实验流程

实验所用样品为已经用电子注入后退火的方案制备了 NV 中心的 5 ppb 高纯单晶金刚石 (E6 element)。图 2-2 是总体实验流程，图 2-2 (a)与(b)分别对应后文将详细介绍的 FIB 及 RIE 刻蚀半球 SIL 制备方案。做任何加工前首先将样品依次置于丙酮、酒精、去离子水中各超声 5 分钟，对样品表面进行清洗，并用氮气吹干。由于金刚石导电性弱，为了防止 FIB 刻蚀过程中电荷积累造成离子束偏转降低加工精度，刻蚀前，我们在金刚石表面蒸镀一层导电金属层，在具体实验中选用的是热蒸发蒸镀的 30 nm 厚金层。然后我们在 FIB 系统中按准备好的图形方案做刻蚀加工。

对于基于单个 NV 中心制备的光子收集效率增强器件的制备，在蒸镀导电金属层之前需要通过 FIB 刻蚀或沉积制备 NV 中心定位标记，并在激光扫描共聚焦

显微系统中标定 NV 中心的位置。本文实验中沉积了边长 10 μm ，宽 500 nm 的十字形标记，材料为 Pt，如图 2-3(a)所示。在激光扫描共聚焦显微系统中，进一步以垂直相交十字标记的两条边为基准标定目标 NV 中心的平面位置。同时以表面为基准通过聚焦深度的改变量标定中心的深度。NV 中心位置标定的荧光扫描图如图 2-3(b)所示。在半球 SIL 刻蚀完成后，可根据需要选择是否去除导电层金属，再对 FIB 加工器件表面污染与损伤进行处理并表征器件。其中 FIB 加工器件表面的污染与损伤处理我们将在下一章中进行详细讨论。

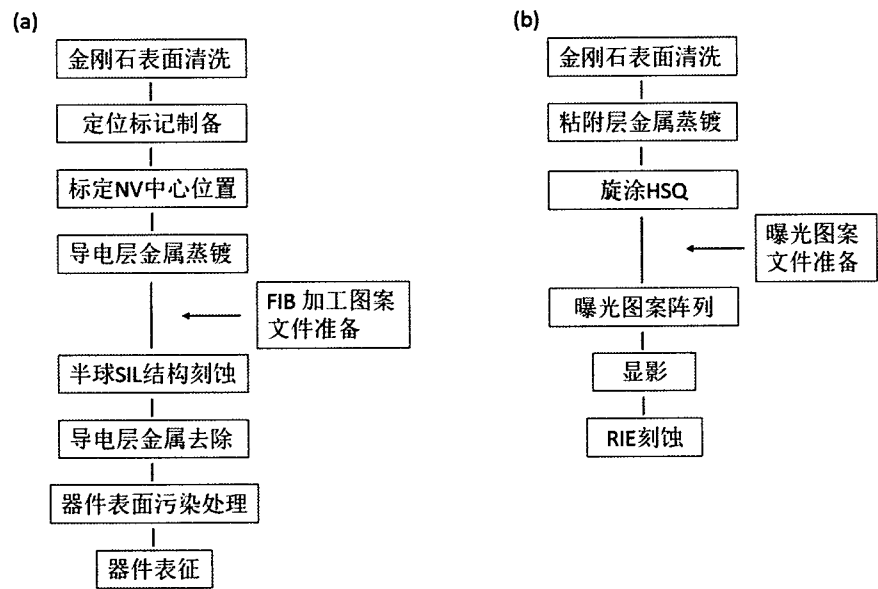


图 2-2 实验流程图。(a) FIB 加工半球 SIL 结构流程示意图；(b) RIE 刻蚀制备半球 SIL 结构周期阵列流程示意图

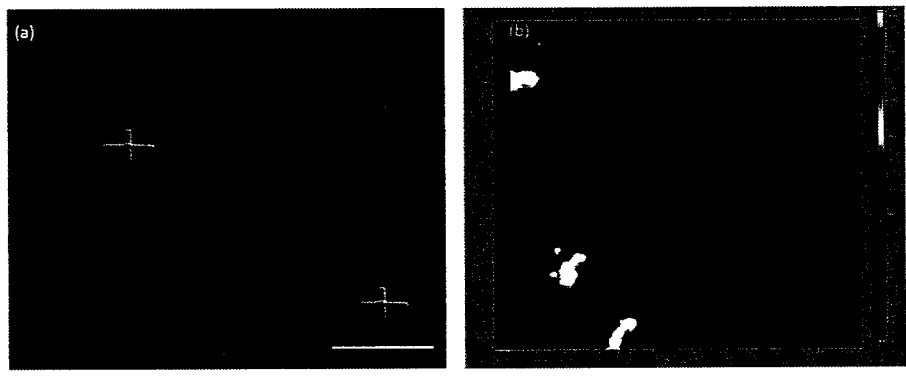


图 2-3 聚焦离子束沉积的十字标记。(a) SEM 图；(b)荧光扫描图

在 RIE 刻蚀加工大面积金刚石半球 SIL 透镜工艺中，清洗样品表面后，需要

在样品表面蒸镀一层粘附层金属, 本文实验选用的是热蒸发蒸镀 5 nm 钛层。然后旋涂合适厚度的负性电子束光刻胶 HSQ, 并在电子束曝光 (EBL) 系统中曝光预先准备好的圆形图案文件, 再显影得到硅氧化物掩膜, 进行 RIE 刻蚀。

2.2.2 设备简介

我们在实验中主要用到了激光扫描共聚焦显微系统、热蒸发系统、电子束曝光 (EBL) 系统、反应离子刻蚀 (RIE) 系统及聚焦离子束 (FIB) 系统。其中, 激光扫描共聚焦显微系统在绪论中已有介绍, 此处不再赘述。下面将对其他几种加工设备做简要介绍。

热蒸发镀膜的原理是在真空条件下, 用蒸发器对蒸发物质进行加热, 使物质气化, 当蒸气分子的平均自由程大于真空室的线性尺寸时, 膜材蒸气的原子和分子从蒸发源表面逸出后, 很少受到其他分子或原子的碰撞与阻碍, 可以直接到达基片表面, 由于基片表面温度较低, 蒸气粒子再次凝结成膜。我们所采用的系统是沈科仪的 RZF400 型热蒸发设备, 如图 2-4(a)所示。该系统具有约 10^{-7} Torr 的高真空, 低于 90 °C 的低腔温, 可装载标准 2 英寸和 4 英寸晶片以及不规则大小的样品, 可沉积常见金属材料的薄膜样品, 设置有 3 个坩埚, 可以完成最多 3 层的薄膜沉积, 所配置的膜厚仪能够实时检测薄膜厚度, 实现对膜厚的精确控制。

电子束曝光 (Electron beam lithography, EBL) 技术就是利用扫描电子束将聚合物 (电子束抗蚀剂) 加工成精细掩膜图形的工艺技术。电子束抗蚀剂在受到电子束辐照后, 理化性能将发生变化, 在特定的显影剂中表现出良溶或非良溶特性, 从而形成所需的图形, 前者为正性电子束抗蚀剂, 后者为负性电子束抗蚀剂。在后文实验中, 所用为日本电子的 JBX-6300FS 型电子束曝光系统, 如图 2-4(b)所示。该系统工作电压 100 kV, SEM 分辨率 2 nm, 最小线宽 8 nm, 拼接精度 20 nm, 可曝光 2 mm~4 cm 方片、2 英寸~6 英寸圆晶片及 2 英寸和 5 英寸掩膜版。

反应离子刻蚀 (Reactive ion etching, RIE) 是当前应用最广泛的干法刻蚀技术之一, 具有刻蚀速率高, 选择比高, 各向异性好及均匀性好的特点, 能制备高质量精细线条。其工作原理是在低压强 (0.1~10 Pa) 下, 反应气体在射频电场作用下辉光放电产生等离子体, 等离子体再形成直流偏压驱动离子轰击阴极上的目标材料, 实现离子的物理轰击溅射以及活性离子的化学反应。影响刻蚀效果的主

要因素有反应气体的选择、气体流速、反应室压强、射频功率及材料表面的温度等。实验中所用为英国 Oxford Instruments 公司的 PlasmaPro NGP80 型刻蚀设备，如图 2-4(c)所示。反应气体包括 O_2 、Ar、 CF_4 、 CHF_3 和 SF_6 ，RF 最大功率为 600 W，可刻蚀最大晶片尺寸为 4 英寸。

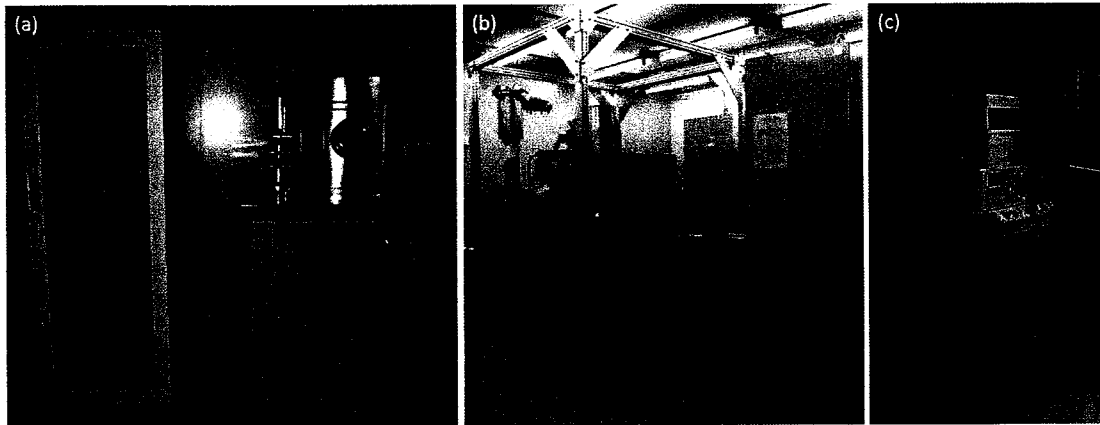


图 2-4 (a) RZF400 热蒸发系统；(b) JBX-6300FS 电子束曝光系统；(c) PlasmaPro NGP80 反应离子刻蚀系统

聚焦离子束 (Focused ion beam, FIB) 技术的基本原理与扫描电子显微镜 (SEM) 相类似，是在电场和磁场的作用下，将离子束聚焦到亚微米至纳米量级，再通过偏转系统和加速系统来控制离子束扫描运动，以实现微纳米图形的监测分析以及微纳米结构的无掩膜加工。FIB 最主要的功能是作为一种直接加工纳米结构的工具。在我们的实验中所用的是如图 2-5 所示的 FEI DB235 及 FEI Helios 600i 双束系统中进行，两套系统均采用液态镓离子源。DB235 的电子束分辨率为 2 nm，离子束分辨率为 6 nm，可沉积 Pt、W 等材料，能对 Si、 SiO_2 等材料进行化学增强刻蚀，可加工样品的最大尺寸为 2 英寸。而 Helios 600i 系统的电子束最高分辨率在 0.9 nm 以下，离子束分辨率优于 4.5 nm，可直接导入 Bitmap/CAD 文件，按设定进行离子束加工。

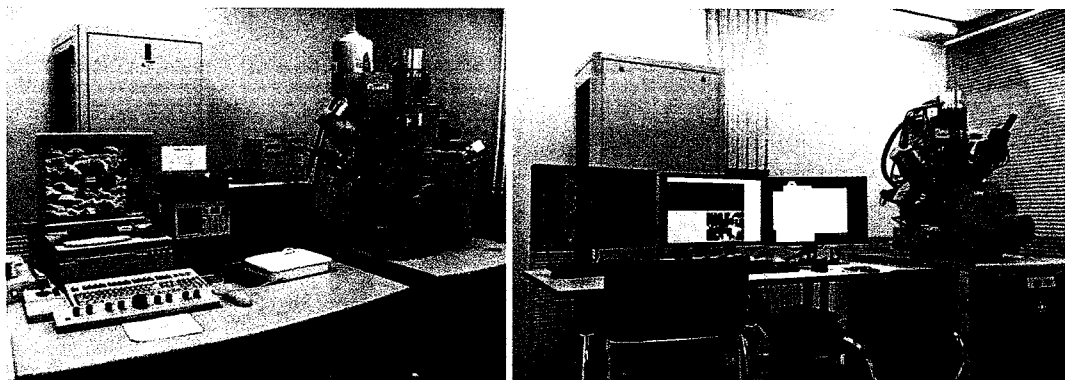


图 2-5 FEI 公司聚焦电子-离子双束系统。(a)FEI DB 235; (b)FEI Helios 600i

2.3 圆环叠加刻蚀金刚石半球 SIL 结构

2.3.1 圆环叠加刻蚀半球 SIL 结构的步骤与原理

为了进一步减小刻蚀量，减少单个结构所需加工时间，我们将图 2-1(c)中的陡直侧壁进一步改进为倾斜侧壁结构。用圆环叠加方案刻蚀这种带有倾斜外侧壁，半径为 r 的半球 SIL 结构主要包括两大步骤：首先，以 r 为内半径， $r+1$ 为外半径刻蚀高度为 $2r/3$ 的圆柱体结构，如图 2-6(b)中右上图所示；然后用 4 个一组外半径为 $2r$ ，内半径由 $2r$ 开始逐步增大的圆环对称叠加进行修饰刻蚀。刻蚀所用图形如图 2-6(a)所示。在第一个圆环刻得圆柱结构后，用第二个环稍微错开形成一个新月形状（浅红色部分）刻蚀区域，进行表面球面化刻蚀。依次以圆柱中心为轴心旋转新月形刻蚀区域 90° ，如图中浅蓝、浅绿、浅紫色区域所示，得到一个对称的修饰图案组合如图 2-6(a)橙色框中所示。如此，在前一步刻蚀过程中所形成的结构边缘可以在后一步刻蚀中得到修正。完成一组修饰刻蚀后，减小叠加环的内外半径继续刻蚀，直到第一步刻蚀所得柱形结构上端逐渐变成曲面，最终形成表面没有明显台阶的半球结构，如图 2-6(b)中左下图所示。

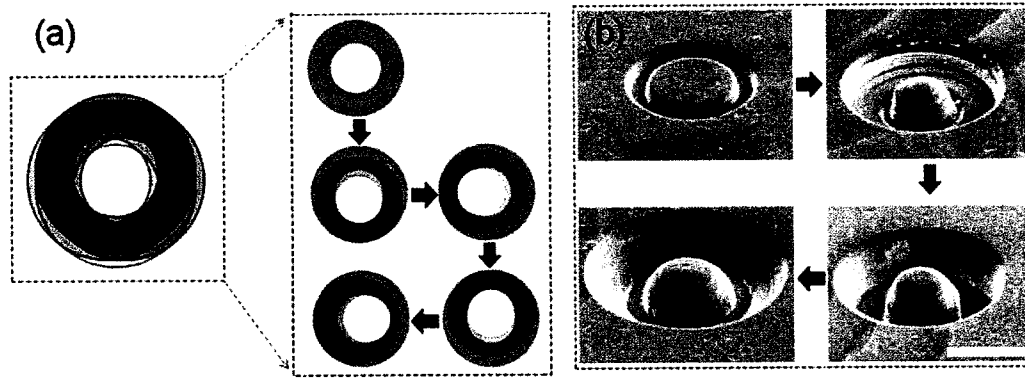


图 2-6 用环心错开叠加环方案刻蚀金刚石半球结构。(a)环心错开叠加圆环方案的示意图；

(b)聚焦离子束刻蚀金刚石半球结构典型形状演化的 SEM 图；图中比例尺为 5 微米

FIB 刻蚀材料的速率对入射离子及待刻蚀样品存在多方面依赖。撞击到固体上的离子通过与样品原子间的相互作用消耗动能，这种能量传递过程将导致离子散射与背散射、电子发射、电磁辐射、原子溅射与离子发射与样品损伤等多种现象的发生（见图 2-7(a)）。当晶体取向使得离子沿晶面间“通道”入射时，离子与样品近表面原子间相互作用减少，电子辐射及原子溅射都随之减少（见图 2-7(b)与(c)）。对于比较重的样品原子，离子入射会产生更多的表面电子辐射及原子溅射（图 2-7(d)）。在离子溅射刻蚀材料过程中，当离子束对待刻蚀表面的入射角增加时，离子束与样品表面的交叉级联碰撞随之增加，平均每个碰撞级联溅射的原子数目也由此增加，如图 2-7(e)所示。同时，反射或背散射离子比率增加，这两种效应结合导致在离子束入射角度在大约 75° 到 80° 之间时，有最大的溅射产率[157]。

实际上，在上述刻蚀方案中，当刻蚀在台阶状结构上进行时，突出边缘上的原子容易被离子轰击掉，这种依赖于离子穿透深度的刻蚀速率差异及快速侧壁刻蚀有助于磨去结构原有边角。随着刻蚀的进行，离子束对逐步成型的结构表面有一个变化的入射角，溅射速率随之呈现出在结构边缘区域较快而在近中间区域则较慢的分布，这种分布促进了半球形表面的形成。用环心错开叠加环图案加工的一个典型的金刚石半球结构如图 2-6(b)左下所示。从上面的观察与分析中可以得出结论，环心错开叠加环可以有效利用几何构型、原有形貌以及晶格取向对聚焦离子束刻蚀金刚石产率的影响，刻蚀得到形貌理想与表面光滑的结构。

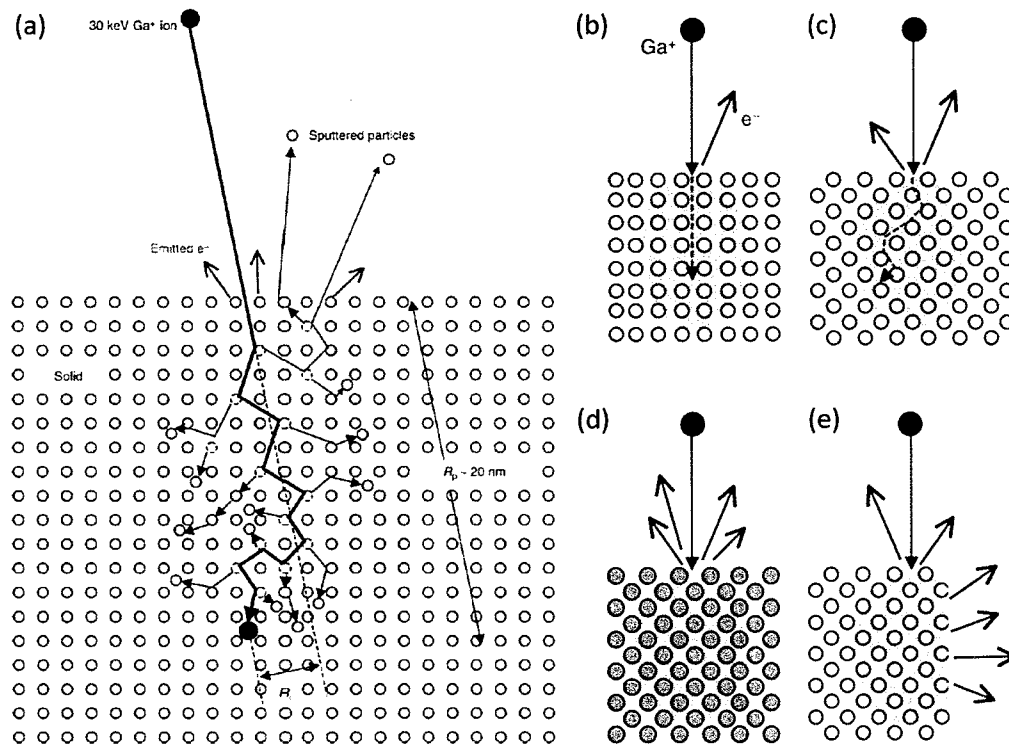


图 2-7 (a) 30 keV 镓离子入射到晶格中所产生的级联碰撞示意图, R_p : 离子入射的深度, R_f : 横向范围; (b),(c) 晶格取向, (d) 原子质量, (e) 表面形貌对离子诱导二次电子或溅射产率的影响[157]

2.3.2 基于 NV 中心的半球 SIL 器件的制备与表征

实验在 NV 中心随机分布的 5PPB 单晶金刚石 [100] 晶面上加工了以 NV 中心为球心的 SIL 器件, 工艺总流程如图 2-8(a) 所示, 包括如下步骤: (1) 聚焦离子束诱导化学气相沉积制备定标标记; (2) 激光扫描共聚焦显微镜系统中定位 NV 中心位置; (3) 热蒸发系统蒸镀 30 nm 金层抑制聚焦离子束加工过程中的电荷积累效应; (4) 用环心错开叠加环刻蚀半球结构; (5) 导电层及 (6) 污染层去除。图 2-8(b) 给出了结构加工前具有单个 NV 中心的金刚石已抛光表面及 SIL 器件的 SEM 图与聚焦到 NV 中心所在深度的荧光扫描图。图 2-8(c) 则给出了以标定 NV 中心为球心加工得到半球 SIL 结构后的 SEM 及聚焦到 NV 中心所在深度的荧光扫描图。在荧光扫描图中, 半球 SIL 结构的边界是一个亮白圆圈, NV 中心很好地定位在半球球心位置。这里需要注意的是, 图中色标是为了使得半球透镜及其周边尽可能清晰可见, 实际上, 半球 SIL 结构中的 NV 中心辐射的光子计数率约为 480

kc/s。单光子计数率测量结果显示在加工半球 SIL 结构后，NV 中心辐射光子的收集利用效率有了 10 倍的提高。

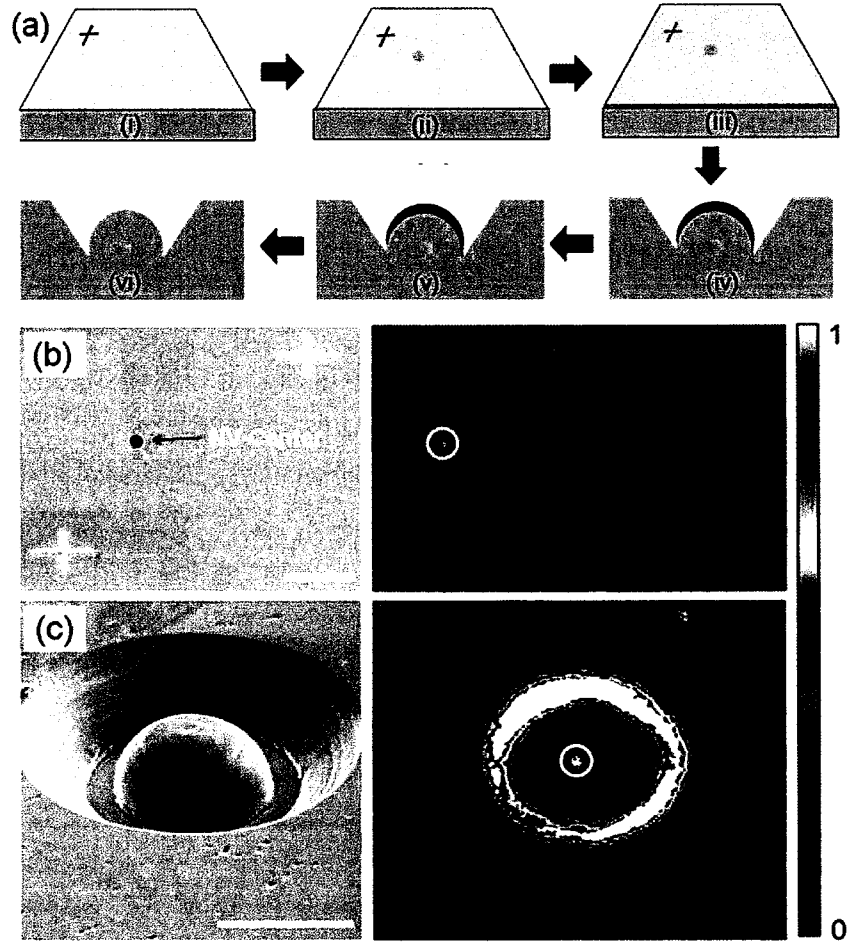


图 2-8 (a)以氮-空位中心为球心用环心错开叠加环方案加工金刚石半球透镜流程图。(i)沉积十字标记(黑色);(ii)氮-空位中心(粉色)位置标定;(iii)导电层(黄色)沉积;(iv)半球刻蚀;(v)导电层去除;(vi)污染层(暗红色)去除;(b)与(c),带有氮-空位中心的未加工金刚石及加工了半球透镜金刚石表面的 SEM 图(左)及荧光扫描图(右);比例尺为 5.0 微米

在随后的实验中,我们测量了所选定 NV 中心的二阶光子相关函数。图 2-9(a)给出了延迟时间 $\tau=0$ 光子反聚束现象,二阶强度相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 中的反聚束沉降表明,光子辐射来源是单个 NV 中心,辐射具有单光子特性。

用半球 SIL 结构大幅增强单光子收集利用效率并实现 NV 中心电子自旋状态的高效光读取是推进 NV 中心有效应用的重要一步。作为量子中继器、集群态

计算以及分布式量子计算的潜在构建模块, NV 中心的电子自旋不仅要求有足够高的单光子通量,同时需要很好的相干操纵界面。因此,我们用电子束曝光(EBL)与热蒸发系统在所加工半球 SIL 结构周围通过套刻工艺制备了共面微波波导进一步测量结构加工后 NV 中心的退相干性质。测量过程中,首先用 $\pi/2$ 微波脉冲将 NV 中心的电子自旋调制到 $1/\sqrt{2}(|m_s=0\rangle + |m_s=1\rangle)$ 叠加态,然后让其在波动的局域场环境下自由演化。在延迟时间 t 后,再对氮-空位中心施加第二个 $\pi/2$ 微波脉冲将积分相位信息转换为布局数信息并读出。由此,退相干时间的(T_2^*)可以从自由弛豫谱图(FID)中拟合得到。图 2-9(b)给出了所标定 NV 中心在半球 SIL 结构加工前后的自由弛豫衰减信号,从中可知,半球透镜中的 NV 中心电子自旋的相干特性没有受到聚焦离子束加工过程的影响。同时,由于信噪比有了大约 10 倍的提高,谱图中的数据点更为集中。这些实验结果确保了半球 SIL 结构可在量子科学技术研究中加以应用。

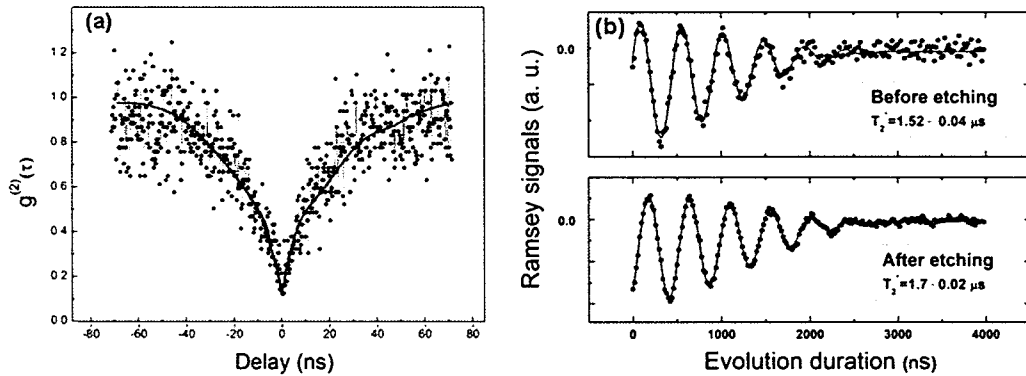


图 2-9 位于金刚石半球 SIL 结构球心位置的 NV 中心的光学及电子自旋相干特性。(a)二阶光子相关函数; (b) Ramsey 条纹与拟合所得退相干时间

2.4 位图叠加刻蚀半球 SIL 结构

为了进一步提高金刚石半球 SIL 结构的 FIB 加工速率并改进结构形貌,我们进一步利用位图叠加刻蚀的方式在 FIB 系统中加工了半球 SIL 结构。

2.4.1 位图 (Bitmap Pattern) 图组的设计

在位图叠加刻蚀半球 SIL 结构方案中,我们直接向 Helios 600i FIB 系统中载

入位图作为刻蚀图形文件。这种 24 位 RGB 位图的每个像素包括：

红色分量 – 实际中并未用到；

绿色分量 – 决定是否屏蔽离子束，0 以外的任何值为启用离子束；

蓝色分量 – 决定在各个像素点的停留时间。如果蓝色分量设置为 0，单像素停留时间为 100 纳秒，如果蓝色分量设置为 255，则设置单像素停留时间为系统中停留时间的最大值。两者之间的单像素停留时间为线性插入值。

根据以上描述的系统识别位图的方式，在蓝色分量中，我们仅选择 0 与 255 两个值区分单个位图中的刻蚀区域与保留区域。

为了用多个叠加的位图来表示半球 SIL 结构，我们沿表面向里将所需刻蚀的半球-倾斜侧壁结构做等厚分层，并按各层截面的轮廓来描绘刻蚀图案，即以横截面与半球-倾斜侧壁结构的交点划分任意单层的刻蚀与保留区域。如图 2-10(a) 所示，C 点是半球的球心，圆 A1B1 位于半球-倾斜侧壁结构的表面位置，属于第一层截面，沿深度方向将半球-倾斜侧壁结构等分为 i_h 层。在图 2-10(b) 中，圆环 C2 代表点 A2、B2 所在截面层在半球-倾斜侧壁结构上所截取的圆环。图 2-10(a) 中点 A2、点 B2 分别对应圆环 C2 外圈与内圈上的点。点 A2 与点 B2 之间的区域对应圆环 C2 的灰色环形区域，是需要聚焦离子束进行刻蚀加工的区域。圆 A1B1 是半球-倾斜侧壁结构加工的最大刻蚀轮廓，圆 A1B1 的半径值是各层圆环外半径的最大值。点 A_{i_h} 与点 B_{i_h} 位于最后一层截面，最后一层截面在半球-倾斜侧壁结构上所截取的圆环内外半径同为半球半径，实际需要进行 FIB 刻蚀的面积 为 0。

在做好分层后，我们再用单个位图来描述各层截面圆环。将圆 A1B1 在第 i 层截面上的垂直投影记为 A_iB_i ，从投影圆 A_iB_i 的圆心沿半径向外将整个投影圆区域划分为多层同心环结构并以此借助 Matlab 软件构建数组，需要刻蚀部分所对应的所有同心环的环形区域赋值为 255，其余则赋值为 0，输出位深为 8 的数组。具体操作如图 2-11 所示，第 i 层截面在半球-倾斜侧壁结构上所截取的圆环 C_i 的俯视图中，由环心 C_i 沿半径方向向外将半球-倾斜侧壁结构最大刻蚀轮廓(圆 A1B1) 在第 i 层的投影，即圆 A_iB_i ，等半径间隔分割为 k 个层次，圆的离散半径值表示为 k_j ，图中点 k_2 位于第 i 层中需要刻蚀的圆环区域，点 k_1 与点 k_3 分别位于圆环区域内外两侧不需要刻蚀的部分，对应的是半球-倾斜侧壁结构中半球

内与倾斜侧壁外的点。第 i 层截面所对应的位图需要描述该层中待刻蚀点的集合。由图 2-10(a) 直观可得, 各层需要刻蚀的圆环区域的外半径随着层数的增加线性减小, 内半径则随着层数的增加沿半球表面增大, 计算可得, 任意圆环 C_i 内外半径对应的 k_j 值分别为: $R_{ii}=[(2i_h-i)*i]^{1/2}$, $R_{io}=2i_h+1-i$ 。由此, 我们在 Matlab 软件中编写代码, 将第 i 层截面所对应的位图输出为 $R_{ii}<k_j<R_{io}$ 范围内取值为 255, 在 k_j 小于 k 范围内的其他区域, 取值为 0, 得到位图图组。

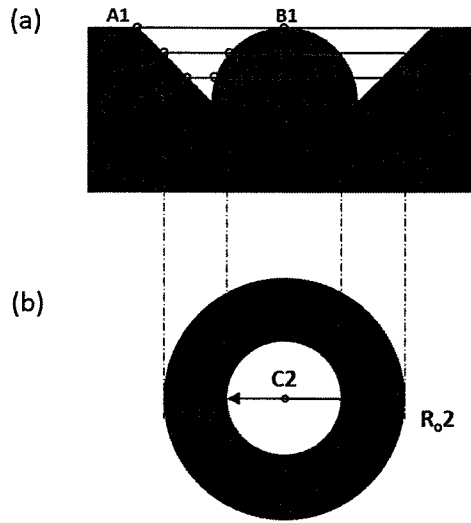


图 2-10 半球-倾斜侧壁结构分层位图图组的设计方案

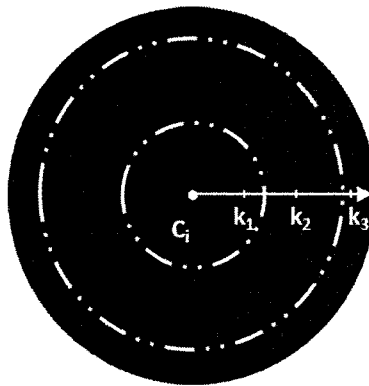


图 2-11 半球-倾斜侧壁结构分层单个位图的设定

实验用位图叠加的方式加工了不同尺寸的半球 SIL 结构。在加工半径为 $5\mu\text{m}$ 半球与宽度 $5\mu\text{m}$ 倾斜侧壁结构的过程中, i_h 选值为 200, k 值为 200, 所对应圆 A1B1 半径值为 $10\mu\text{m}$ 。按前面所述的设计方式编码并执行 Matlab 程序, 输出得到 200 张位深为 8 的位图图组。

2.4.2 半球-倾斜侧壁结构刻蚀

在成功构建位图图组后，我们在 Helios 600i FIB 系统的图形控制单元中，创建位图文件图框，图框的边长与所需刻蚀半球-倾斜侧壁结构的最大刻蚀轮廓直径相匹配，将图框加工属性选为与金刚石接近的 SiN 材料，然后构建间距为 0、数目等于 i_h 的图框阵列。在加工半径与宽度均为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的半球-倾斜侧壁结构时，位图文件图框边长为 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，位图文件图框阵列中图框数目与图组中位图数目一致，为 200。

将位图图组按半球-倾斜侧壁结构从表面往里的截面顺序逐层导入位图文件的图框阵列中（如图 2-12），将半球半径平均分到各位图层，各个图层的加工深度设置为半球半径与半球-倾斜侧面结构垂直分层层数的比值，用 200 层刻蚀 $5\text{ }\mu\text{m}$ 半径半球-倾斜侧壁结构时，每层刻蚀深度为 25 nm 。按导入顺序逐层进行刻蚀，在已镀有金导电层的金刚石样品表面加工半球 SIL 结构，图 2-13 给出了加工所得结构的 SEM 图。

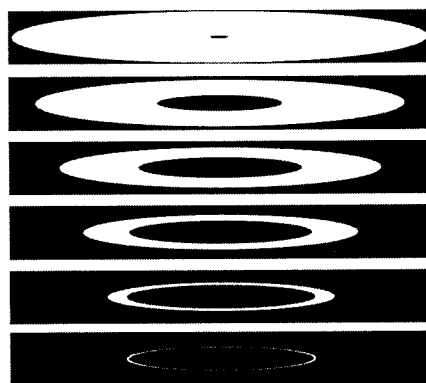


图 2-12 加工半球-倾斜侧壁结构对应的叠加位图图组示意图

从 SEM 图中可以看到，半球与倾斜侧壁表面光滑。经过球心做半球-倾斜侧壁结构的剖面，如图 2-13(b)所示为经过倾斜角度修正后的 SEM 图像，可以看到理想的倾斜侧壁与半球结构。从球心位置向截面圆周量取半球半径值，在圆周上的不同位置取点测量，得到一致的半径值，可知所刻蚀半球为符合设计的理想半球结构。

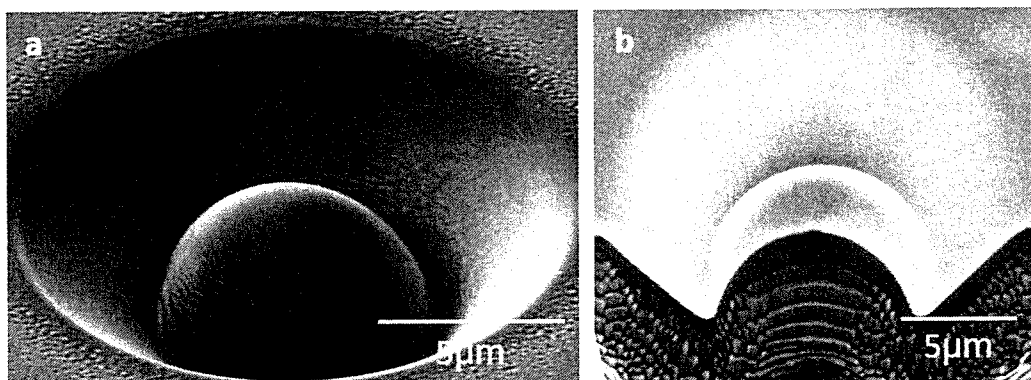


图 2-13 扫描电镜图像。(a)半球-倾斜侧壁结构；(b)半球-倾斜侧壁结构过球心剖面；
(图片已经过倾斜角度修正)

2.4.3 半球-倾斜侧壁结构表征

以预先定位好的 NV 中心为球心，参考图 2-8(a)的流程，用位图叠加的方式刻蚀半球结构。在进行表面清洁处理后，对 NV 中心辐射光子计数率进行测量，实验结果表明，半球-倾斜侧壁结构对光子计数率有 10 倍左右提高。后续 NV 中心电子自旋相干特性测量表明，加工过程对 NV 中心电子自旋特性未造成影响，样品加工方案适用于 NV 中心的相关应用。

与圆环叠加刻蚀方案相比较，位图叠加刻蚀半球 SIL 方案在对 NV 中心辐射光子收集利用效率增强及保持电子自旋相干特性方面效果相近。器件加工效率则有大幅提高，以 5 μm 半球结构刻蚀为例，所需加工时间从 3 小时减少为 40 分钟左右。从 SEM 图的直观对比中，可以看出结构表面更为光滑，表面条纹明显减少，半球形状，特别是顶部位置，更接近理想球状。由于避免了加工过程中对刻蚀图案的尺寸调整，整个刻蚀过程也更为简便。在形貌优化的基础上，器件光学性能没有得到明显提高，主要原因在于实验中我们进行 NV 中心定位的精度还不够高，仅能达到微米量级，NV 中心偏离半球球心对光子收集增强效果的影响大于形貌优化的作用。为了实现形貌优化带来的积极效果，下一步我们需要对 NV 中心的位置标定方案进行改进。

2.5 大面积半球结构阵列的制备

无论是圆环叠加刻蚀半球 SIL 方案还是位图叠加刻蚀半球 SIL 方案都适用

于单个原型实验，加工效率较低。为了最终实现对 NV 中心的实际应用，大规模的金刚石光学结构加工手段是必须的。研究人员一直在探讨金刚石半球结构阵列的加工，已经报道的有灰度曝光等方案，加工效果并不理想。在本文中，我们实现了一种用反应离子刻蚀（RIE）制备大面积半球阵列的方案。

2.5.1 凸球阵列的制备

整个加工流程示意图如图 2-14 所示。首先在单晶金刚石块材表面蒸镀粘附层金属，然后旋涂 HSQ，再用 EBL 系统按圆形阵列图案进行电子束曝光。显影得到圆形氧化硅阵列掩膜后，进行 RIE 刻蚀。在优化各项参数后，可由此刻蚀得到金刚石半球阵列。

具体实验中，我们在 E6 公司生产的杂质水平在 1ppm 的单晶块材样品上进行凸球阵列制备。在清洁金刚石样品后，利用热蒸发手段在其抛光表面蒸镀了 5 纳米厚的 Ti 金属层作为粘附层（图 2-14(a)）。然后用 3000 转/分钟的转速旋涂 1 分钟，在 Ti 金属表面均匀覆盖上厚度约为 150 nm 的 HSQ 层（图 2-14(b)），并置于 180℃ 的热板上烘烤 1 分钟。在 EBL 系统（所用为 JBX6300）中以圆形阵列图案对 HSQ 进行曝光（图 2-14(c)）。实验设置阵列大小为 (20, 20)，曝光剂量为 $2500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，以半径 300 nm、400 nm、500 nm，周期 1.5 μm 曝光圆形阵列。曝光后将样品置于 10% 的四甲基氢氧化铵试剂中显影 60 s，随后在去离子水中定影 60 s，得到圆形硅氧化物掩膜阵列如图 2-14(d)所示。再在 RIE 系统中刻蚀去除硅氧化物柱形阵列周围的粘附层金属。针对粘附层金属 Ti，所用刻蚀气体为 Ar，气体流量为 30 sccm，腔体压强 10 mTorr，射频功率 100 W，刻蚀时间 2 min。得到 Ti 层与硅氧化物复合柱形阵列掩膜如图 2-14(e)所示。继续用 $\text{CHF}_3:\text{O}_2=4.2:30$ sccm 混合气体刻蚀样品，腔体压强 10 mTorr，射频功率 100 W，刻蚀时间 50 min，得到图 2-14(f)所示的凸球周期阵列结构。

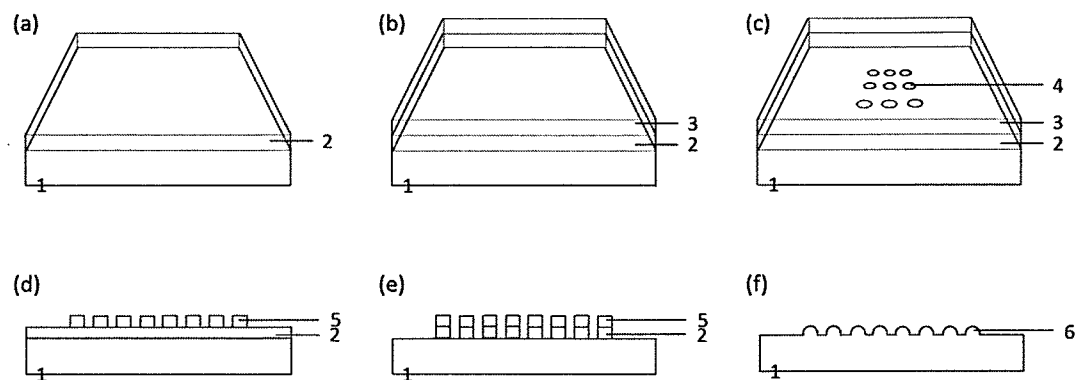


图 2-14 在金刚石表面用 RIE 制备大面积半球阵列不同阶段示意图。(a)蒸镀粘附层金属，其中 1 为单晶金刚石块材，2 为粘附层金属；(b)旋涂 HSQ，其中 3 为 HSQ 光刻胶；(c)曝光圆形图案阵列 4；(d)显影定影得到掩膜阵列 5；(e)刻蚀得到 Ti 层与硅氧化物复合柱形掩膜阵列；(f) RIE 刻蚀得到凸球阵列 6

2.5.2 凸球形成机制与半球刻蚀

CHF_3 气体的掺入与粘附层金属的存在是 RIE 刻蚀形成凸球周期阵列结构的关键。少量的 CHF_3 气体对硅氧化物掩膜有缓慢刻蚀作用。如图 2-15(a)所示，在反应离子刻蚀中，金属粘附层会导致电子富集，由此，掩膜周围微区的电场线分布有指向掩膜侧壁的分量。反应离子在这个微区电场的作用下，会对掩膜侧壁进行刻蚀。随着刻蚀的进行，柱形掩膜在横向尺寸及厚度上都缓慢减小，所刻蚀金刚石结构也随之偏离柱形而向上收缩（图 2-15(b)）。当掩膜逐渐被完全消耗时，可形成图 2-15(c)所示的凸球结构。当掩膜正好完全消耗或在掩膜消耗完后作进一步刻蚀，最终可得图 2-15(d)中所示凸球结构。由于 RIE 系统对金刚石材料的刻蚀速率很低，整个过程进行较为缓慢。

在刻蚀过程中，柱形掩膜的横向收缩速度与曝光圆形的半径、曝光图形阵列的周期、旋涂 HSQ 的厚度、EBL 曝光剂量等因素相关。调整优化各项参数，可以通过 RIE 刻蚀的方法制备得到形貌理想的金刚石半球周期阵列结构。按上一小节中所给出的各项参数，最终刻蚀得到半径 300 nm 凸球结构阵列如图 2-16(a)所示，半径 500 nm 的半球 SIL 结构阵列如图 2-16(b)与(c)所示，其中，(b)是(c)中的俯视图。

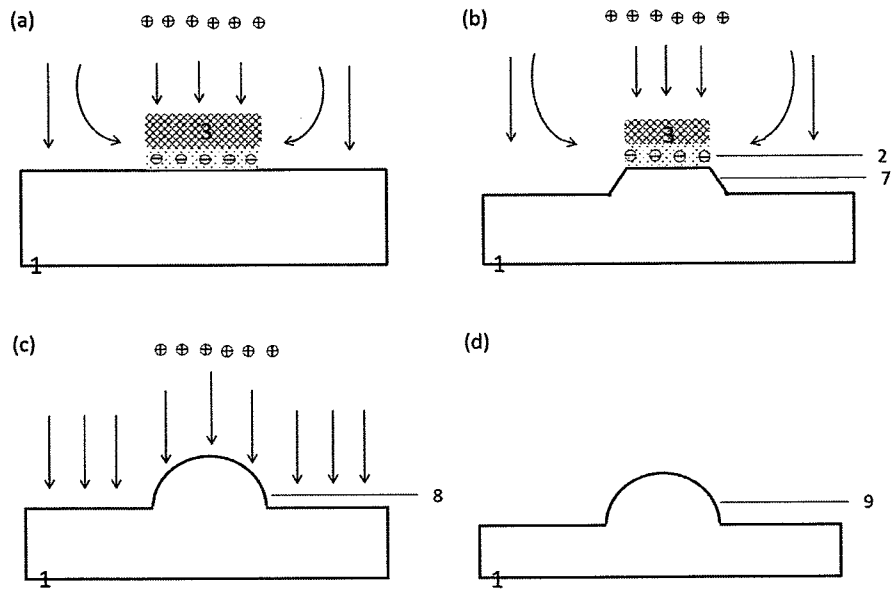


图 2-15 在金刚石表面用 RIE 刻蚀大面积凸球阵列中单个凸球形成的各阶段示意图。(a)有金属粘附层作用下的微区电场分布，电场线有指向掩膜侧壁的分量；(b)刻蚀过程中，掩膜侧向消耗，结构向上收缩；(c)掩膜消耗完毕，形成凸球结构；(d)进一步刻蚀完成结构加工

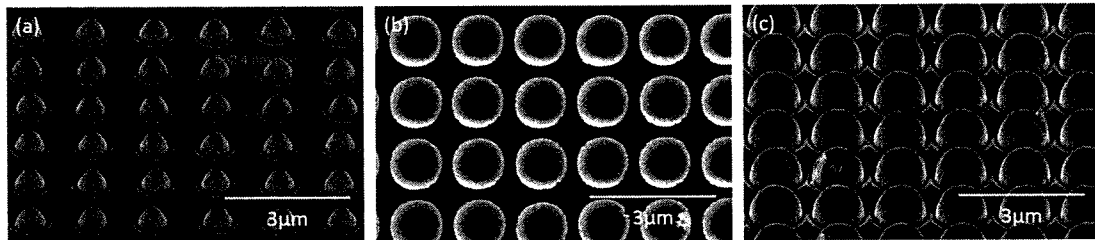


图 2-16 金刚石表面 RIE 刻蚀所得凸球及半球结构阵列，周期均为 $1.5\ \mu\text{m}$ 。半径为(a) 300 nm；(b) 500 nm（俯视图）；(c) 500 nm（侧视图）

由于所用 1 ppm 样品中没有合适深度的 NV 中心单点分布，实验中，我们未能对所加工的凸球及半球 SIL 阵列进行 NV 中心相关的光学及自旋特性表征。接下来，我们可以在人为注入或本身具有合适深度 NV 中心单点分布的金刚石样品上加工凸球及半球 SIL 阵列，完成进一步的表征工作。

2.6 本章小结

本章首先以聚焦离子束为加工工具，用环心错开的叠加圆环方案成功制备了金刚石半球结构。在标定特定 NV 中心的基础上，加工了以 NV 中心为球心的固态浸没透镜（SIL）器件，器件对 NV 中心辐射单光子的收集利用效率有 10 倍的

提高,同时中心电子自旋特性保持完好。进一步地,实验实现了在 FIB 系统中,以位图图组叠加刻蚀半球结构,结构形貌与加工效率都得到了很大提升。

为了满足实际应用的需要,我们结合 EBL 曝光与 RIE 刻蚀工艺成功制备了大面积半球结构阵列,并依据工艺气体 CHF_3 对掩膜的消耗过程分析了 RIE 刻蚀中半球的形成机制。为半球 SIL 结构在基于 NV 中心的进一步应用上做好了准备。

第三章 FIB 加工金刚石表面污染的去除

3.1 引言

3.1.1 能量粒子轰击对材料表面的污染与损伤

本文在前面的章节中讨论了利用载能粒子束刻蚀加工金刚石半球 SIL 结构的工艺。当一束能量粒子入射到固体表面时，入射粒子与被辐照衬底材料之间将发生一系列复杂的相互作用。入射粒子一部分被样品表面层反射，其余部分则在固体中被减速。这种碰撞过程将导致结构原子的反弹与溅射，以及缺陷的形成，电子的激发与辐射，光子的辐射等。热与辐射诱导的扩散将导致成分元素的混合、相变、无定形化、结晶化、留下痕迹或永久损伤等。离子注入与溅射会改变样品的表面形貌，能够在样品表面形成坑洼、小平面、沟槽、隆起、锥体结构，或者出现起泡、表皮剥落、表面海绵化等现象。这些过程之间有着复杂的相关性，为了理解一个单独的现象需要同时考虑多种过程。

以载能聚焦镓离子束作为工作粒子的 FIB 在刻蚀样品过程中，主要存在的表面污染损伤形式包括镓离子的注入，离子轰击造成的损伤以及再沉积效应、表面粗糙化、阴影效应等。在离子束辐照区域，样品表面刻蚀速率与溅射产率和离子通量成正比，而镓离子则注入到样品更深处，并且达到稳定的分布。在刻蚀完成后，最大镓离子浓度稳定存在于约等于离子穿透深度的位置，同时在一个约等于离子穿透深度的范围内保持浓度值稳定[157]。离子损伤是 FIB 成像或加工的主要弊端之一。当离子剂量增加，级联碰撞区域相互叠加，形成一个表面损伤层。依赖于样品材料以及温度，离子束损伤的形式可能是样品表面非晶化、生成点缺陷、形成位错、形成新相、晶粒改变或者其他特殊现象[158]。再沉积现象不仅降低了有效溅射产率，同时改变了溅射剖面。已溅射的材料再次沉积在已经刻蚀过的区域，需要经过第二次溅射加以去除，这就造成了产率的降低。再沉积是 FIB 在不对样品过倾（over-tilting）的情况下无法刻蚀得到完全陡直侧壁的原因之一[159,160]。除了再沉积，表面粗糙化和阴影效应也是普遍存在的[159,161]。尽管更多的特殊现象仍在被陆续发现，人们正在努力建立能够预测溅射过程中表面形

貌演化的模型。

FIB 刻蚀过程对样品表面造成的污染与损伤给所加工结构器件带来了多方面不利影响。首先, 对 TEM 样品而言, 损伤层将明显降低样品最终的 TEM 成像质量。用镱离子源 FIB 手段加工的石墨烯、 MoS_2 二维电子器件则由于污染与损伤的存在导致电子迁移率大幅下降, 甚至使得器件失去原有材料特性。而对于金刚石光学结构, FIB 加工引入的污染与损伤层也有很大的负面作用。在前面章节中我们以 NV 中心为球心, 借助 FIB 刻蚀所得半球 SIL 器件由于表面污染层的覆盖, 无法透出 NV 中心辐射的光子, 在污染清除前, 器件无法正常工作。

为了更好地利用 FIB 作为 TEM 制样及器件加工手段, 目前已经发展的减轻污染与损伤的方法包括气体辅助刻蚀、低能 FIB 刻蚀以及通过湿法或干法刻蚀清洁 FIB 加工表面等[158]。本章采用的即是用湿法或干法刻蚀的方案对 FIB 加工金刚石器件表面进行清洁。

3.1.2 拉曼散射光谱的基本概念

拉曼光谱是散射光谱。当一束频率为 ν_0 的入射光照射到气体、液体或透明晶体样品上时, 绝大部分可以透过, 大约有 0.1% 的入射光与样品分子之间发生有能量交换的非弹性碰撞, 这种光散射为拉曼散射; 若所发生的是没有能量交换的弹性散射, 则为瑞利散射。图 3-1 所示即为入射光与碰撞分子通过分子虚态发生瑞利散射及拉曼散射的原理图。在拉曼散射中, 若光子把一部分能量转移给样品分子, 所得到的散射光能量减小, 在垂直方向检测散射光, 可以得到频率为 $(\nu_0 - \Delta E/h)$ 的谱线, 称为斯托克斯 (Stokes) 线, 对应基态分子跃迁到激发态。相反, 当光子从样品分子中获取能量, 则在大于入射光频率处检测到散射光线, 称为反斯托克斯线, 对应激发态分子释放能量回到基态。

斯托克斯线或反斯托克斯线统称拉曼谱线, 两者各自与入射光频率之差即为拉曼位移。拉曼位移的大小和分子的跃迁能级差相等。因此, 对应于同一分子能级, 斯托克斯线与反斯托克斯线的拉曼位移应该相等, 并且跃迁的几率也应相等。但一般情况下, 分子大多数是处于基态, 所测到的斯托克斯线强度比反斯托克斯线强很多, 所以在拉曼光谱分析中, 多采用斯托克斯线来研究拉曼位移。同一物质, 如果用不同频率入射光照射, 所产生的拉曼散射光频率不同, 但频率的改变

量,即拉曼位移,是确定值。拉曼位移决定于分子自身的振动与转动能级的变化,利用拉曼位移可以确定分子中原子团和化学键的特性,从而确定分子结构。

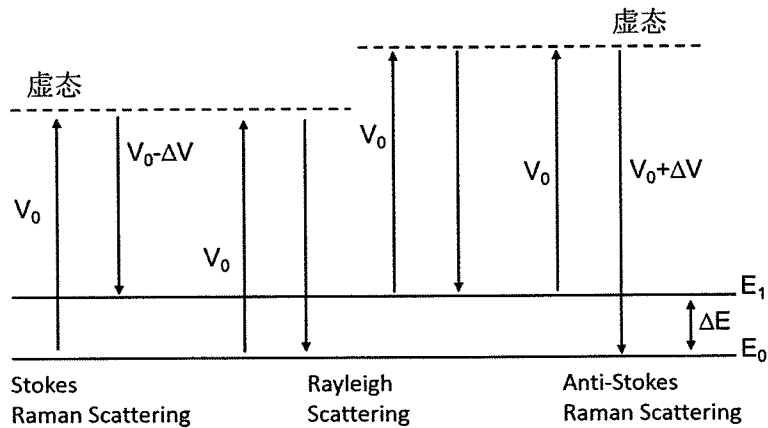


图 3-1 瑞利散射和拉曼散射原理

按拉曼散射光随频移分散开的方式,可将拉曼光谱仪分为滤光器型、光栅分光色散型和傅里叶变换型。作为最早、最简单的拉曼光谱仪,滤光型拉曼光谱仪只有很狭窄的光谱段进入检测器,来自试样的绝大部分拉曼散射被阻挡。色散型和傅里叶变换型光谱仪则能克服这个缺点:色散型光谱仪具有更高的灵敏度,适用于各种样品;而傅里叶变换型光谱仪对样品破坏性小,可消除荧光背景,更适合生物样品的测试。色散型拉曼光谱仪大多带有显微镜,用来实现高灵敏度和高空间分辨率。共聚焦显微拉曼谱仪是目前的主流机型,一台共聚焦显微拉曼谱仪由光源、显微系统、色散系统和数据处理系统组成,其工作原理如图 3-2 所示。以样品特定深度层为检测目标,当激光聚焦于该层,来自该层的信号能够完全通过“共焦孔”到达检测器,非焦面层上的信号则无法通过针孔。可以达到 $1\ \mu\text{m}$ 以上的空间分辨。

本章以拉曼光谱作为表征手段,对 FIB 加工金刚石结构的样品表面进行去污染研究。

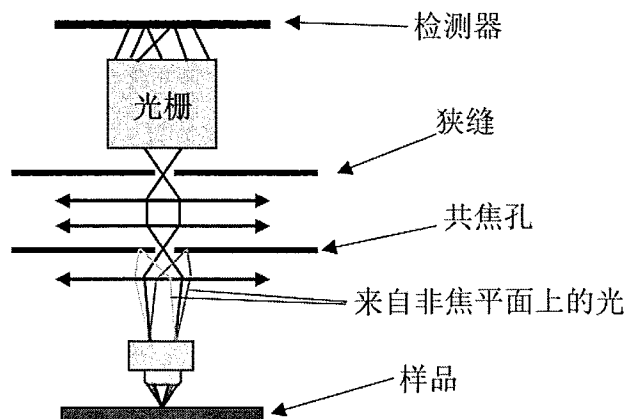


图 3-2 共聚焦显微拉曼谱仪工作原理

3.2 实验方案与流程

3.2.1 实验流程

实验所用样品为 5 ppb 单晶金刚石，图 3-3 给出了实验的总体流程。在 FIB 刻蚀加工金刚石结构后，首先用拉曼光谱表征结构的表面状况。实验所用为激光共聚焦显微拉曼系统，入射激光波长 532 nm，分辨率约 1 μm 。测得谱线表明结构表面有明显的非晶碳层。我们采取两个方案尝试对表面污染层进行清除，第一个方案是用 RIE 或 RIE-ICP 干法刻蚀方法对结构表面进行二次刻蚀，第二个方案是用高氯酸、浓硫酸、浓硝酸以 1:1:1 的体积比混合煮沸，对 FIB 刻蚀后的金刚石样品进行湿法腐蚀。在清洁处理后的结构表面上，我们再次用拉曼光谱进行表征。实验结果表明，这两种表面清洁方案都在一定范围内有良好的清洁效果。对于标定 NV 中心后刻蚀得到的金刚石光学结构，我们进一步通过对中心的荧光测量验证了表面清洁处理方案的有效性。

3.2.2 干法刻蚀清洁

本论文前面的章节已经对 RIE 工艺原理作了必要的介绍，这里不再赘述。在干法刻蚀清洁方案实验中所采用的刻蚀参数为 $\text{CHF}_3 : \text{O}_2 = 4.2 : 30$ sccm 混合气体，腔体压力为 10 mTorr，射频功率 100 W，刻蚀中形成直流偏压为 200 V，刻蚀速率约为 15 nm/min。

对于 ICP-RIE 清洁, 所选用工艺参数为: $O_2 = 30 \text{ sccm}$; $RIE \text{ power} = 100 \text{ W}$; $\text{Chamber pressure} = 10 \text{ mTorr}$; $ICP \text{ power} = 600 \text{ W}$, 刻蚀速率约为 140 nm/min 。

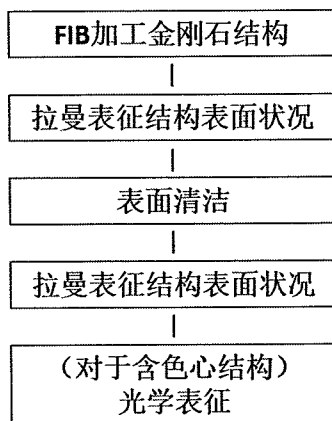


图 3-3 FIB 加工金刚石结构表面清洁及表征流程

3.2.3 湿法煮蚀

实验需要在通风橱里进行。选用体积比为 1:1:1 的浓硫酸、浓硝酸、高氯酸混合液作为腐蚀液。按分子量从小到大的顺序依次量取浓硝酸、浓硫酸、高氯酸 30 mL 倒入烧杯中搅拌混合, 然后装入圆底烧瓶, 放入待煮蚀的金刚石样品。将圆底烧瓶部分没入油浴锅中的硅油里并固定, 然后安装冷凝管并接通冷凝水, 借助冷凝管将挥发的酸液再次冷凝利用。实验所用装置如图 3-4 所示。

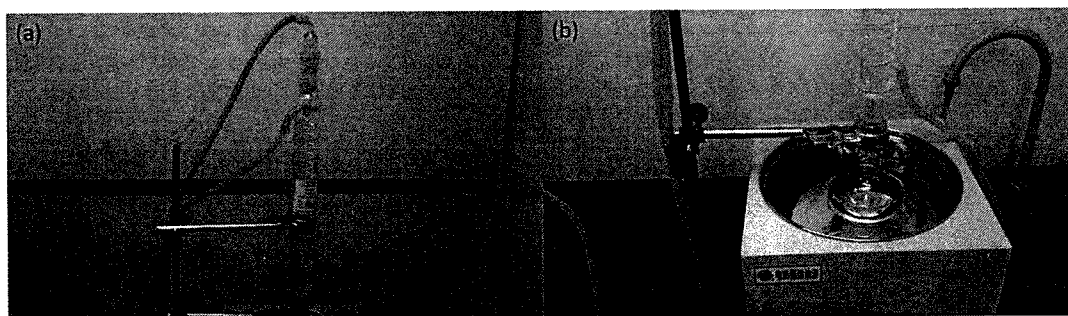


图 3-4 油浴酸煮样品装置。(a)冷凝管部分; (b)油浴部分

逐步将硅油温度加热到 200°C , 圆底烧瓶中的混合酸溶液保持沸腾, 在冷凝管的回旋管道中可以看到一段液柱, 有效防止了沸腾酸液的过快挥发。时时关注冷却水流通及加热硅油、沸腾混合酸的状态, 根据实验需要, 保持 5 到 20 小时。实验结束时, 先关闭油浴锅加热, 待硅油及混合酸冷却到室温后, 关掉冷却水,

取下冷凝管，再倒出混合酸。若金刚石样品随酸液倒出，则用防酸镊子夹取样品；若金刚石仍遗留在烧瓶内，则需反复加蒸馏水冲洗，直至将样品倒入干净烧杯中，或者直接用防酸镊子小心取出样品。取出样品后用去离子水超声清洗样品 3-5 次，稀释去除样品表面残留酸液，再用氮气吹干样品。

3.3 污染的表征与去除

3.3.1 金刚石柱表面的拉曼表征

为了说明 FIB 刻蚀金刚石结构对表面所带来的损伤与污染，我们用 30 keV，7 pA 的镓离子束流，用外径 5 μm 、内径 1 μm 的环形图案加工柱形结构。在小束流下，刻蚀速率很低，最后刻蚀深度约为 400 nm，如图 3-5(a)所示。刻蚀完成后，直接用拉曼光谱表征了柱形结构中心区域，环形区域，以及近距离环外区域的背底。图 3-5(b)所示为在环外附近区域采集所得的拉曼谱图，有很强的金刚石拉曼峰，金刚石峰右侧可以看到比较弱的鼓起。对拉曼谱进行多峰拟合，再调整纵轴的显示区域，可得图 3-5(c)。图中显示了除金刚石拉曼峰外有明显的非晶碳峰，峰位在 1540 cm^{-1} 左右，是 SP^2 无定型碳。需要注意的是，所测得金刚石拉曼峰在 1334 cm^{-1} ，表明样品中存在一定的残余应力，导致了拉曼峰两个波数的偏移。计算得到非晶碳峰与金刚石峰的强度比值为 0.42，可知 FIB 刻蚀所得圆环外侧附近区域有比较明显的非晶化污染。用同样的方法对柱形顶端及圆环区域进行计算，得到非晶碳峰与金刚石峰强度比值分别为 0.86、3.49。由此可知，圆环区域承受长时间聚焦离子束刻蚀，有严重的污染存在。从进一步纵向放大的拉曼谱图上，可以看到 600 cm^{-1} 到 900 cm^{-1} 之间，存在比非晶碳峰更弱的鼓包，经分析确定是由镓注入样品表层形成的氧化物所得。

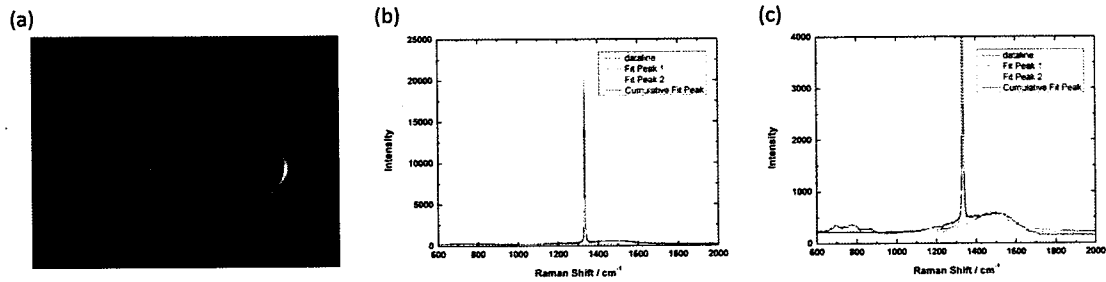


图 3-5 (a)在 7pA 束流下 FIB 刻蚀金刚石纳米柱的 SEM 图；(b)FIB 刻蚀柱子表面直接表征所得拉曼谱图；(c)拉曼谱线纵轴放大显示图，可以看到明显的非晶碳层信号；谱线测量积分时间统一为 10 s

3.3.2 金刚石柱表面污染的去除

实验中用更大的聚焦离子束电流 2.5 nA (30 keV)，在 E6 IB 样品表面加工了金刚石柱阵列，柱顶直径 400 nm，柱底直径 800 nm，柱高约 1.5 μm ，如图 3-6 所示。直接用拉曼光谱表征纳米柱阵列中单个纳米柱的表面，如图 3-7(a)(b)所示，可以看到柱表面在金刚石拉曼峰附近有明显的非晶碳拉曼峰。分别对背底、柱子 1 和柱子 2 三条谱线进行拟合计算，非晶碳峰与金刚石峰的强度比值依次为：0.076、4.87、4.28。由此可见，金刚石未加工表面存在轻微污染（实验验证不影响表面下方的 NV 中心发光探测），而利用 FIB 所刻蚀的柱子则存在严重的表面非晶化。调整横轴显示范围为 1300 cm^{-1} 到 1370 cm^{-1} ，可以看到柱子上所测金刚石拉曼峰高远低于背底。

我们首先尝试用 RIE/RIE-ICP 干法刻蚀快速去除纳米柱表面污染。再次刻蚀后的拉曼光谱表征显示，纳米柱表面仍有很强的非晶层污染。在 RIE 刻蚀 8 分钟后，金刚石柱拉曼谱线如图 3-7(c)(d)中所示，柱子上所测非晶碳与金刚石拉曼峰强度比值约为 2.5。再用 ICP 继续刻蚀 2 分钟后，拉曼谱线如图 3-7(e)(f)中所示，比值变为 3.6 左右。从拉曼表征可看出，在干法刻蚀过程中，金刚石柱表面的非晶碳层没有得到有效去除。同时，拉曼谱线上镓氧化物的弱鼓包依然存在。

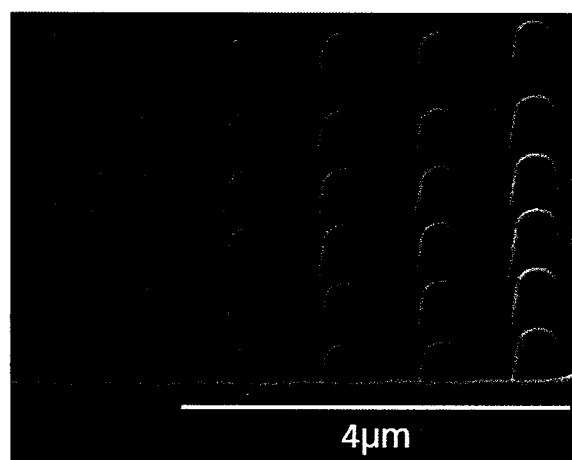


图 3-6 FIB 在 2.5 nA (30 keV) 束流刻蚀所得纳米柱阵列

考虑到柱子长径比较大,用干法刻蚀不易清除侧壁污染,新做一组纳米柱后,采用湿法腐蚀进行污染去除。为了在去除非晶碳的同时去除镓氧化物污染,实验采用了混合酸煮与氢氟酸煮交替进行的方式。首先油浴 208℃ 混合酸煮沸 6 小时后,在油浴 60℃ 40%氢氟酸中保温 20 小时,再油浴 208℃ 混合酸煮沸 20 小时,油浴 60℃ 氢氟酸中保温 12 小时,用去离子水反复清洗煮后样品,并用氮气吹干。图 3-7(g)(h)给出了反复酸煮处理后,金刚石柱结构表面的拉曼谱。从图(g)中可以看到,拉曼谱线除金刚石峰外没有明显的非晶碳鼓包。调整横轴显示范围从 1300 cm^{-1} 到 1370 cm^{-1} (如图 3-7(h)),柱子、柱子间隙与背底有接近的金刚石拉曼峰高。柱子与柱子间隙所测非晶碳峰与金刚石拉曼峰的强度比值分别为 0.13、0.14。非晶碳层得到了有效清除。并且,从放大图中可以看到,镓氧化物峰完全消失。

天津大学兀伟、徐宗伟等提出了基于拉曼光谱计算金刚石非晶层厚度的办法,首先计算未经轰击的金刚石表面在 1332 cm^{-1} 处的拉曼散射强度 I_0 与已轰击表面散射强度 I_t 的比值 r , $r = I_0/I_t$,再将比值 r 与透射电镜测试结果对应,拟合可得非晶层厚度 $y = 0.7694 * e^{0.0582r}$ [162]。由此计算混合酸煮后金刚石柱表面的非晶层厚度约为 0.8 nm,在单原子层量级,同时考虑到计算中存在一定误差,可以确认,金刚石柱表面非晶碳层在经过混合酸煮后已经去除干净。

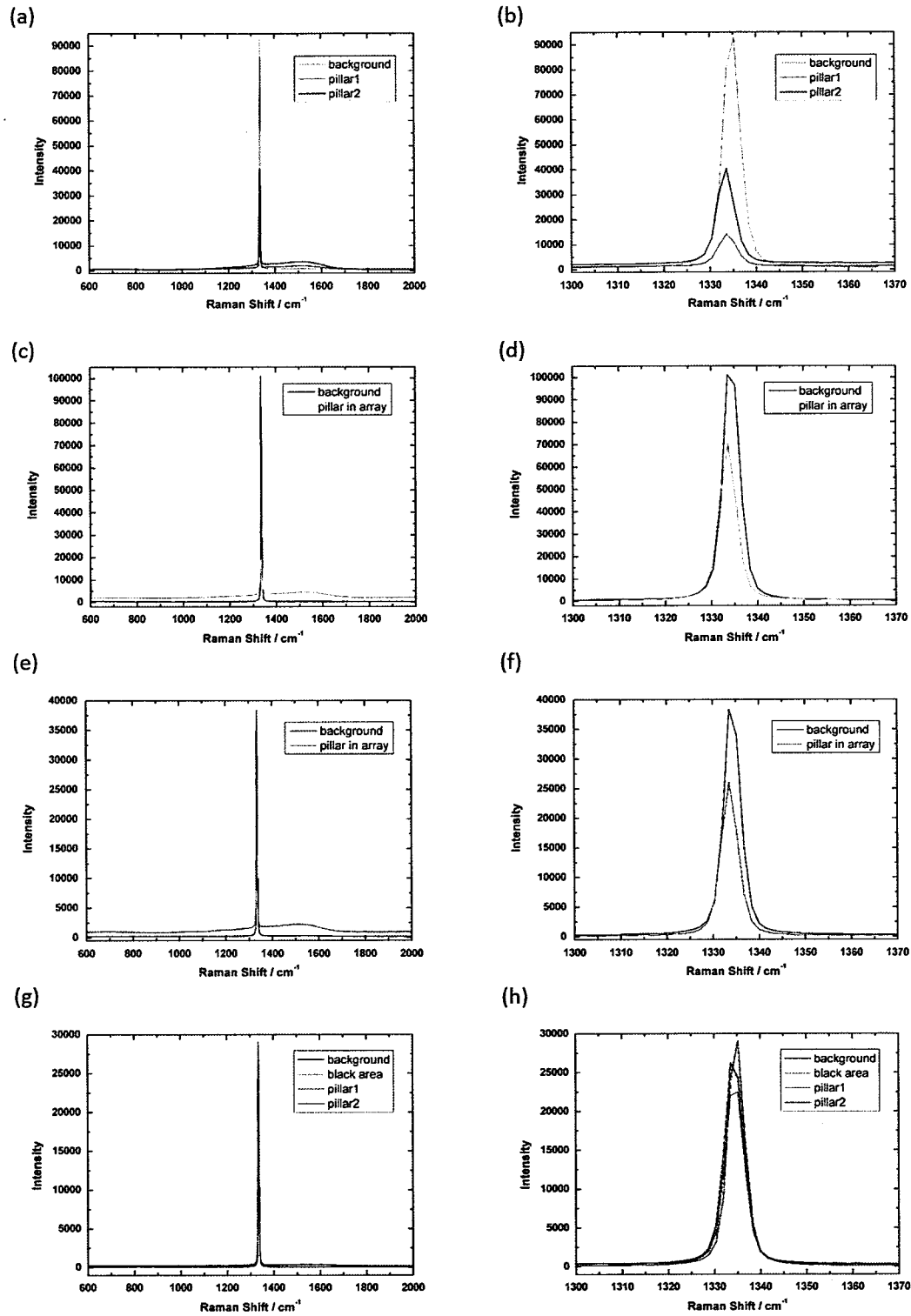


图 3-7 金刚石样品上 FIB 刻蚀纳米柱阵列的表面清洁效果拉曼表征图，其中，右侧各图是将左侧对应谱图调整横轴显示范围后所得，目的是清晰呈现各条谱线中金刚石拉曼峰的峰高关系。(a)-(b)清洁处理之前的结构表面；(c)-(d)RIE 刻蚀 8 分钟；(e)-(f)在 RIE 刻蚀基础上再进行 ICP 刻蚀 2 分钟；(g)-(h)氢氟酸与混合酸反复交替煮蚀；谱线测量积分时间统一为 10 s

3.3.3 湿法煮蚀表面清洁的效果与结构形貌的关系

为了研究单个柱结构刻蚀形貌对酸煮表面清洁效果的影响,实验用 FIB 刻蚀了柱子到外围侧壁距离不同以及外围侧壁为曲面的金刚石柱结构,如图 3-8(a)、(b)、(c)所示。图中标注金刚石柱为实验测量对象,对应尺寸表 3-1 给出。

混合酸煮 24 小时后,对各类型金刚石柱表面进行拉曼表征,所得谱线如图 3-8(d)、(e)所示。谱线命名与 SEM 图中标注相对应。从纵轴放大的谱线中,柱结构表面的非晶碳层已经被有效清除,但在 700 cm^{-1} 左右有明显的镓氧化物峰,可见单纯的混合酸煮过程难以去除结构表面的镓氧化物污染。计算得到镓氧化物峰与金刚石峰的强度比值从 Pillar1, Pillar2 到 Single 依次为: 0.14, 0.20, 0.07。对比 Pillar1 与 Single 可知,加大柱子侧壁与外围侧壁间的距离,可以有效降低镓氧化物污染的程度。Pillar2 相比于 Pillar1 刻蚀深度高出一半,在柱侧壁与外侧壁距离略有加大的情况下,柱子还是受到了更为严重的镓氧化物污染。

从上面的对比分析可以知道,为了减少镓氧化物污染,需要为纳米柱制备开口较大的周边环境,同时,刻蚀量的增加,也意味着污染的增加。为了以较小的刻蚀量制备开口较大的周边环境,实验中尝试制备了如图 3-8(c)所示具有花型周边的金刚石柱结构。在混合酸煮清洁表面 24 小时后,谱线显示镓氧化物污染得到有效去除,没有残留。

表 3-1 金刚石柱形貌参数,柱子名称与图 3-8 中标注相对应

	直径/ μm	高度/ μm	柱壁与外侧壁距离/ μm
Pillar1	2.3	4	1.3
Pillar2	4.0	6	2.3
Single	2.0	4.5	7.9
Flosingle	2.0	4	~

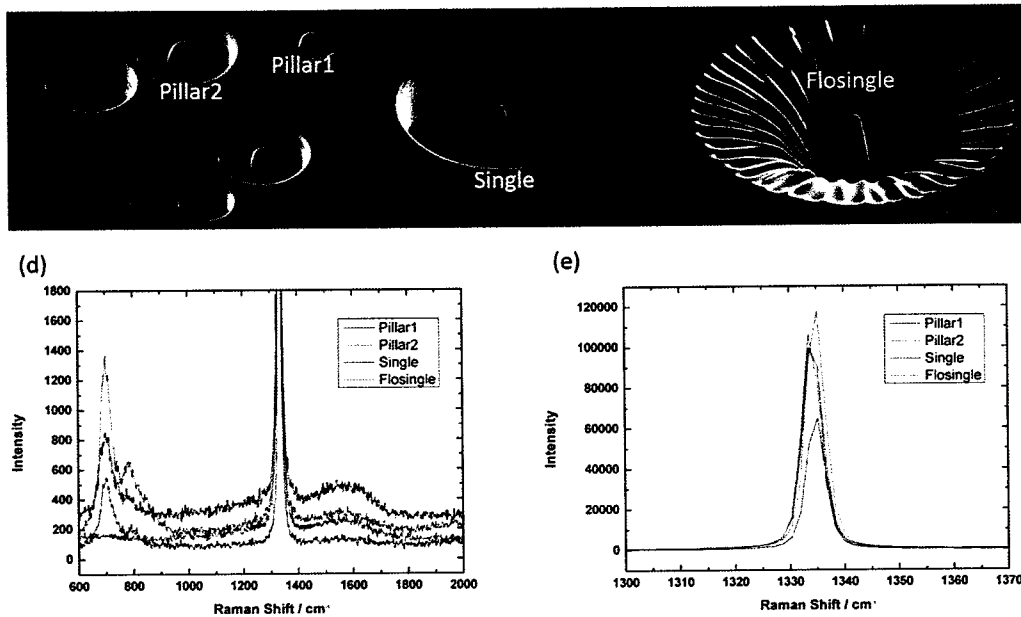


图 3-8 FIB 刻蚀不同形貌单根金刚石柱子的 SEM 图及酸煮清洁后的拉曼谱图。(a)近距离外围侧壁；(b)远距离外围侧壁；(c)曲面外围侧壁；(d)纵轴放大显示的拉曼谱图；(e)横轴放大显示的拉曼谱图；图中比例尺为 5 μm ，谱线测量积分时间统一为 10 s

3.3.4 干法刻蚀表面清洁的效果与结构形貌的关系

为了说明干法刻蚀对已加工金刚石结构的清洁效果，实验在 FIB 加工的柱形及半球形结构（SIL）上分别进行了 RIE 及 ICP 刻蚀实验，清洁效果如图 3-9 所示，其中(a)所示结果为 RIE 刻蚀 10 分钟后进行拉曼散射测量所得，(b)为 ICP 刻蚀 30 秒后拉曼散射测量所得。

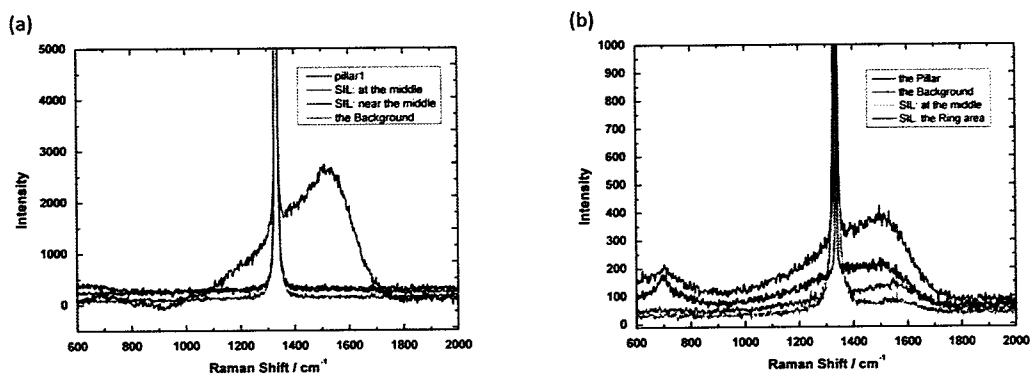


图 3-9 不同结构上进行干法刻蚀的清洁效果对比。(a)RIE 刻蚀 10 分钟；(b)ICP 刻蚀 30 秒；谱线测量积分时间均为 10 s

实验对 RIE 清洁后的半球结构表面最顶端中心位置及偏离顶端的附近位置进行了拉曼表征, 从图 3-9(a) 可以看到, 除了金刚石峰外谱线非常平整, 与在未经加工位置所测的背底谱线相近。而与此形成鲜明对比的是 RIE 刻蚀后的柱结构, 黑色谱线显示了明显的非晶碳鼓包, 柱表面的非晶层污染非常明显。同时在 700 波数位置出现小鼓包, 表明柱表面有轻微的镓氧化物污染存在。

对 ICP 刻蚀清洁后的金刚石半球结构与柱形结构进行了类似表征, 所得数据如图 3-9(b) 所示。半球表面的拉曼谱线基本平整, 显示了良好的污染去除效果 (图中绿色谱线所示), 而在半球与外侧壁相接的环形区域, 仍有镓氧化物与非晶层同时存在的较弱的污染现象 (图中蓝色谱线所示)。ICP 刻蚀处理后的金刚石柱表面则存在明显的非晶层与镓氧化物污染。

对于以 NV 中心为球心刻蚀所得的金刚石半球 SIL 结构, 我们在污染层处理前后进行了荧光扫描。在处理前, NV 中心辐射光子被污染层遮挡, 无法进行收集, 从样品表面逐层聚焦进行扫描, 没有 NV 中心亮点的出现 (图 3-10(a))。在有效清洁处理了表面污染层后, 荧光扫描图中能找到预先标定的 NV 中心所对应的亮点 (图 3-10(b)), 辐射光子能被有效收集利用, 半球 SIL 结构增强光子收集利用效率的功能得以实现。在确保表面足够洁净的条件下, 半球 SIL 结构对 NV 中心辐射光子收集增强效果很大程度上依赖于 NV 中心定位的准确性, 当横向面内偏离达 $1\text{ }\mu\text{m}$ 时, 增强效果减弱为最大值的一半左右。从我们所进行的大量结构刻蚀并在清理后进行表征的实验结果来看, 在不同的半球结构中, 增强效果从 3 倍到 10 倍不等, 当 NV 中心偏离半球球心越远时, 增强效果越小。图 3-10(b) 中所示的 NV 中心相对半球球心在 XY 面内存在一定的偏离量 (由于金刚石折射率为 2.4, NV 中心实际偏离量为荧光扫描图中视觉偏离量的 $1/2.4$), 在 $800\text{ }\mu\text{W}$ 激光激发下, 所测得单光子计数率为 18 万/秒, 相比于结构加工前每秒约 4 万的光子记数率, 有 4.5 倍的增强。

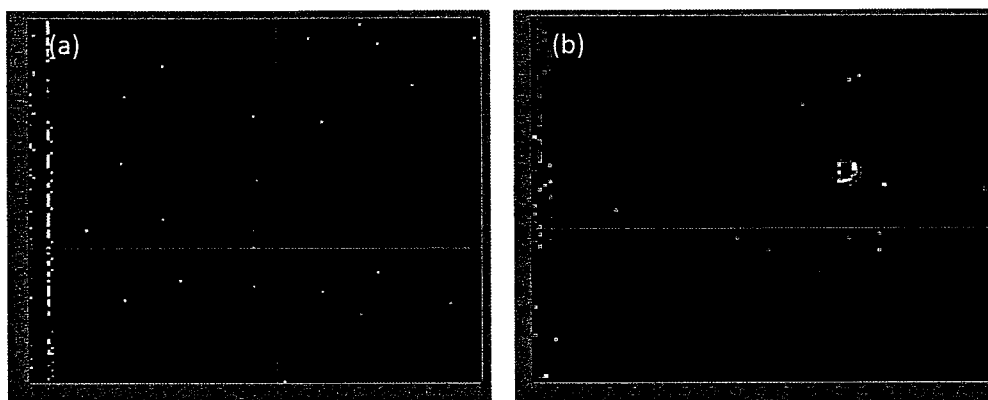


图 3-10 FIB 加工的半径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 半球 SIL 结构在表面污染层去除前后的荧光扫描图。(a)表面处理前,多次在不同聚焦深度扫描,没有找到预先标定的 NV 中心;(b)采用 RIE 刻蚀方案清洁表面后扫得的荧光图,图中红色亮点为原标定 NV 中心

总结上述实验结果可知,干法刻蚀对 FIB 加工金刚石结构表面污染的去除能力与结构自身形貌密切相关。对于有一定长径比的柱形结构,干法刻蚀基本无效;对于表面坡度较缓的半球结构,干法刻蚀能有效去除非晶层与镓氧化物等污染,并且由于刻蚀缓慢,二次损伤更小,RIE 刻蚀对半球结构体现了更为有效的污染去除效果。而在柱形结构上的刻蚀效果则表明,对于陡直结构,RIE 在慢速刻蚀中可能会引入更多侧壁二次沉积而导致强的非晶层污染。

3.4 本章小结

本章主要介绍了对 FIB 加工金刚石结构表面污染的拉曼光谱表征与污染的干法刻蚀及混合酸煮去除。实验发现,在 FIB 加工所得金刚石结构表面,主要存在的污染为非晶碳层及一定量的镓氧化物。通过 RIE 及 ICP 干法刻蚀去除污染的实际效果与结构自身形貌密切相关。对于有陡直侧壁的柱形结构,两者基本没有去除效果;对于有较缓坡度的半球结构,则能有效去除表面污染。仅用高氯酸、浓硫酸、浓硝酸按 1:1:1 体积比混合后煮沸腐蚀结构表面,污染去除效果依赖于结构周边形貌,当刻蚀结构周边开口较大时,结构表面污染能被有效去除。作进一步的改进后,我们尝试用氢氟酸与混合酸交替煮蚀的方法来处理所加工的金刚石结构表面,实验表明,该方案可以有效去除结构表面的镓氧化物及非晶碳层污染,并且对样品结构没有明显依赖,最终能够得到光学洁净的器件表面。

第四章 金刚石纳米柱的制备及 NV 中心的光学与自旋特性

4.1 引言

为了克服金刚石的高折射率对 NV 中心辐射荧光收集效率的限制，制备金刚石纳米柱是其中快速高效的方案之一。柱形结构对 NV 中心发光有两方面作用。首先泵浦激光通过柱形结构更容易耦合到结构内部进而激发氮-空位中心；其次，柱形结构可以调节 NV 中心的远场辐射，使得辐射光子更容易被物镜所收集。具体而言，位于纳米柱中，具有 s 极化的偶极子的主要辐射通道是纳米柱的基模 HE_{11} （如图 4-1(b)所示），此时辐射光子能够垂直通过柱子顶端。另一方面，p 极化偶极子虽然由于对称性不匹配而无法辐射到纳米柱的波导模，但是可以通过垂直传播辐射模式辐射出光子（如图 4-1(c)所示）。由于 NV 中心在(100)取向金刚石纳米柱中沿 $\langle 111 \rangle$ 方向极化（参见图 4-1(a)），需要考虑 s 极化与 p 极化两种组分的贡献。综合各方面因素，纳米柱结构能够将 NV 中心辐射光子的收集利用效率从金刚石块材中的 3%提高到 40%左右[163]。

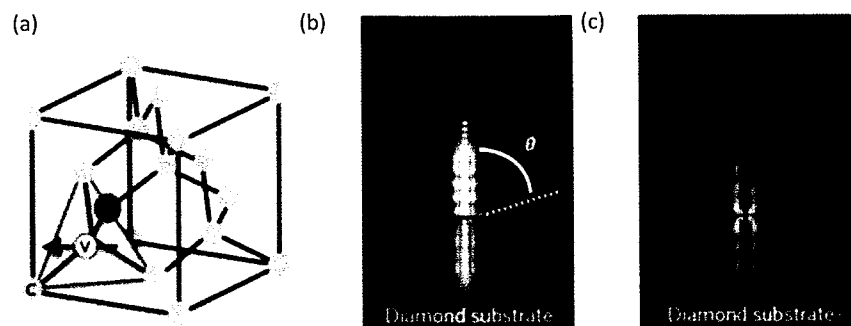


图 4-1 金刚石纳米柱中的氮-空位中心。(a)氮-空位中心的原子结构图，单光子辐射来源于沿(111)面（如阴影三角形所示）极化偶极子的跃迁；(b)长 $2\ \mu\text{m}$ ，直径 $200\ \text{nm}$ 金刚石纳米柱内中心位置处 s 极化偶极子辐射 $637\ \text{nm}$ 荧光的径向电场分布，纳米柱顶端上方的物镜 ($NA \approx 0.95$; $\theta \approx 72^\circ$) 可以收集垂直柱顶出射的近 100%光子；(c)同一器件内相同位置 p 极化偶极子的向上传播辐射模径向电场分布，辐射光子能被物镜有效收集[163]

基于柱形结构, 人们进行了多方面尝试。其中包括, 将离子注入与金刚石纳米柱加工进行结合。首先在 IIa 型高纯金刚石表面进行浅层氮-空位中心注入, 再通过曝光掩膜-RIE 刻蚀方案制备纳米柱; 或者先刻蚀纳米柱, 再向样品注入氮-空位中心, 实验所测光子计数率与理论值相匹配, 可达 4×10^5 次/秒[164]。为了进一步提高柱形结构对氮-空位中心辐射光子的收集利用效率, Elke Neu 等人在 CVD 生长有随机 NV 中心分布的 (111)取向高纯单晶金刚石上制备了柱形结构, 由于 NV 中心是<111>取向, 位于金刚石(111)取向纳米柱中的氮-空位中心偶极子是完全 s 极化的, 辐射光子耦合到纳米柱 HE_{11} 基模中, 能垂直透过纳米柱顶端被物镜收集。对柱内单个氮-空位中心测量表明, 光子计数率可达 10^6 次/秒[165]。S. Ali Momenzadeh 等人则通过优化纳米柱的形状, 在常用(100)取向金刚石内注入浅层氮-空位中心后通过曝光掩膜-RIE-ICP 刻蚀方案制备了顶端 400 nm, 底端 900 nm, 高约 1.2 μm 的锥形结构, 实验得到饱和光子计数率达 1.7×10^6 次/秒[166]。这也是目前报道的最优结果。

很多工作对金刚石纳米柱及相近结构的制备进行了探讨。其中大多数是在金刚石多晶膜上进行加工。无论加工衬底是单晶金刚石还是多晶金刚石膜, 工艺过程一般包括掩膜准备与干法刻蚀两个步骤。掩膜主要有自组装金颗粒、 SiO_2 小球、 Al_2O_3 、直接溅射金层、EBL 曝光后沉积金属掩膜、EBL 曝光负性光刻胶等。通过 EBL 曝光获取掩膜能制备周期排列纳米柱结构。干法刻蚀手段则主要是 RIE 或者 ICP-RIE。刻蚀工艺气体常用有 O_2 、 O_2/CF_4 、 O_2/CHF_3 、 H_2 等。所得形貌有陡直性良好的柱状、针尖状、纤维状、锥状等[167-171]。现有干法刻蚀工艺所得纳米柱直径局限在 100 nm 以上, 高长径比且直径低于 100 nm 的金刚石纳米柱的制备则需求助于化学合成等手段[172]。

另一方面, 人们对金刚石纳米柱内 NV 中心光学与自旋性质的研究多是在单晶金刚石上基于模拟计算进行优化所得纳米柱直径进行, 还没有系统的实验结果与理论模拟的各种情况相对应。

本章用 EBL 曝光 PMMA 正性光刻胶, 随后沉积 Cr 作为掩膜, 或者直接曝光负性光刻胶 HSQ 获得硅氧化物掩膜, 并借助干法刻蚀手段, 制备了不同直径与周期的金刚石纳米柱阵列, 同时在优化条件下得到了直径 45 nm, 长 900 nm, 高宽比达 20 的细长纳米柱结构。在成功制备不同直径金刚石纳米柱的基础上,

研究了不同直径的柱子内单个 NV 中心的光学性质与 NV 集群的自旋特性及自旋特性随温度的变化情况。并对多晶金刚石纳米柱进行了 PL 谱光学表征。

4.2 实验方案与流程

为了研究 NV 中心的光学与自旋特性,实验选择了三种样品,首先是 NV 浓度较低,在合适深度有适量天然 NV 单点分布的 1 ppm 样品,第二种是经过氮离子注入并退火后形成了高浓度 NV 集群分布的 1 ppm 样品。这两种样品在表面清理后,分别按 HSQ 工艺流程制备了纳米柱结构,并进行了光学或自旋特性表征。最后我们在多晶金刚石膜上制备了纳米柱结构并进行了初步的光学表征。

4.2.1 金刚石纳米柱的制备

如图 4-2 为实验中所采用的两种金刚石纳米柱制备流程。图 4-2(a)为通过曝光负胶 HSQ 制备掩膜再刻蚀纳米柱的实验流程。第一步,在已经清洗洁净的单晶金刚石(Ib 或 IIa 型,Element 6)(100)表面旋涂 HSQ。第二步,对金刚石表面的 HSQ 层进行 EBL 曝光(JEOL 6300L system)。实验所用工作电压为 100 keV,曝光剂量随曝光图形尺寸变化。对于直径 80 nm 以上的圆形,所用电子辐照剂量为 $1600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,对于更小的圆形,所用剂量则为 $2500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。显影得到硅氧化物掩膜。第三步,RIE 刻蚀金刚石纳米柱。所用刻蚀系统为 PlasmaLab 80 plus (Oxford Instruments Ltd),工艺气体为 $\text{CHF}_3:\text{O}_2=4.2:30$ sccm 混合气体,腔体压力为 10 mTorr,射频功率 100 W。第四步,在稀释 HF 溶液中清洗去除残余的硅氧化物掩膜。得到金刚石纳米柱结构。图 4-2(b)为通过曝光正胶后沉积 Cr 金属制备掩膜再刻蚀纳米柱的实验流程。第一步,在洁净单晶金刚石(100)表面旋涂 PMMA,厚度约为 300 nm。第二步,对金刚石表面的 PMMA 层进行 EBL 曝光,所用剂量为 $1600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,显影得到圆孔阵列。第三步,在曝光后的样品表面利用热蒸发沉积 Cr 金属,厚度为 90 nm,在丙酮中溶脱剥离多余部分得到成周期阵列的 Cr 掩膜。第四步,RIE 刻蚀金刚石纳米柱,所用系统及刻蚀条件与前述相同。第五步,去除 Cr 掩膜。得到金刚石纳米柱阵列。

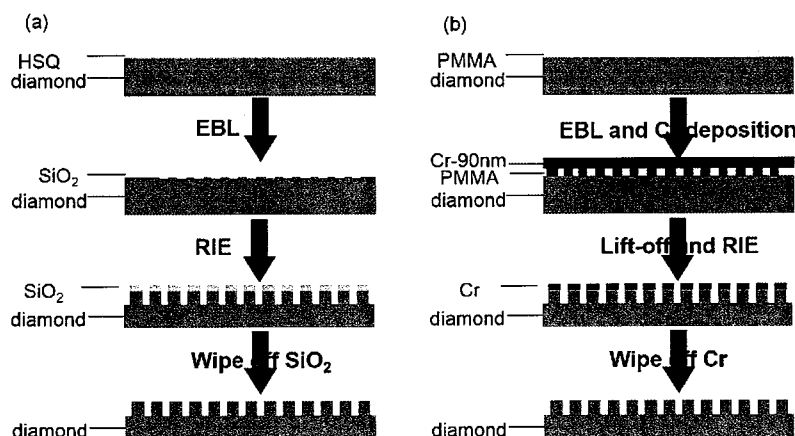


图 4-2 自上而下的纳米柱制备方案流程图。(a) EBL 曝光负性光刻胶 HSQ 获得硅氧化物掩膜，再进行刻蚀获得金刚石纳米柱；(b) EBL 曝光正性光刻胶 PMMA 后沉积金属 Cr 制备掩膜，再进行刻蚀获得金刚石纳米柱

4.2.2 极细金刚石纳米柱的 RIE 刻蚀

HSQ 是一种应用灵活的负性电子抗蚀剂，曝光 HSQ 可以在金刚石表面制备呈纳米柱状形貌理想的硅氧化物掩膜。由于硅氧化物掩膜在等离子体刻蚀过程中有不可避免的损耗，为了得到高度足够的纳米柱阵列，旋涂光刻胶厚度在 150 nm 左右。实验曝光了不同直径的柱形掩膜，同时针对同一直径设计了一系列周期值，分别是 2 倍直径、3 倍直径、5 倍直径、10 倍直径。图 4-3(a)即为直径 50 nm，周期是 2 倍直径，为 100 nm 的硅氧化物柱形掩膜阵列，图中(b)则为直径 300 nm，周期是 5 倍直径，为 1.5 μm 的掩膜阵列。

对于小直径柱形掩膜阵列，当柱形掩膜阵列周期较小，比如为两倍直径时，由于临近效应，每个掩膜柱子有轻微的相互牵连，能够支撑彼此而不至于倒下，掩膜可以保持直立状态。而当周期较大时，在开始刻蚀甚至刻蚀之前柱形掩膜就会倒下，从而无法刻蚀获得预设直径的金刚石柱形结构。图 4-4 (a)、(b)分别为 50 nm 直径与 80 nm 直径的 3 倍直径掩膜周期阵列在 RIE 刻蚀 5 分钟后的情况。从图中可看出刻蚀实际上是在柱形掩膜倒下后进行的，所得长条形金刚石结构高度对应 RIE 刻蚀金刚石深度，长度则对应原柱形掩膜高度。如果要制备更大周期的小直径金刚石纳米柱阵列，在旋涂 HSQ 前，往待加工金刚石表面添加粘附层是必不可少的。

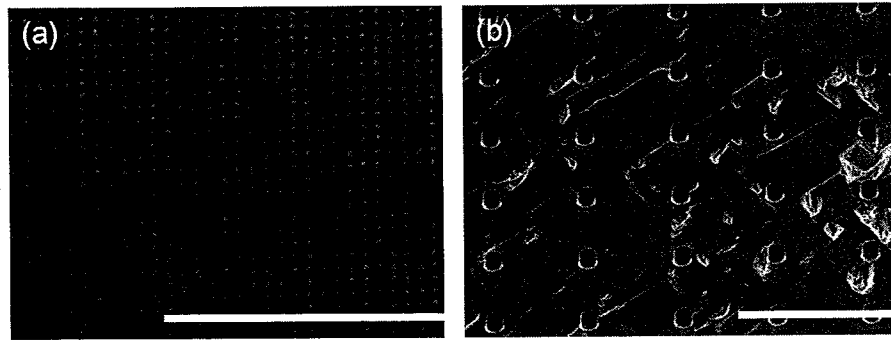


图 4-3 单晶金刚石表面曝光 HSQ 所得硅氧化物掩膜的 SEM 图像。(a)直径 50 nm，周期 100 nm 的纳米柱形掩膜阵列；(b)直径 300 nm，周期 1.5 μm 的纳米柱形掩膜阵列；图中比例尺为 2 μm

在制备了小周期下小直径的硅氧化物柱形掩膜后，我们对金刚石样品进行了 RIE 刻蚀加工。图 4-5(a)所示即为直径 50 nm，周期 100 nm 柱形阵列掩膜经过刻蚀所得的细长金刚石纳米柱阵列。纳米柱实际直径约为 45 nm，高约 900 nm，长径比高达 20。同时，利用 HSQ 曝光所得硅氧化物柱形周期阵列掩膜，实验成功制备了不同直径的周期变化的金刚石纳米柱阵列，如图 4-5(b)、(c)所示。值得注意的是，刻蚀所得纳米柱顶端呈现不同程度的锥状结构。

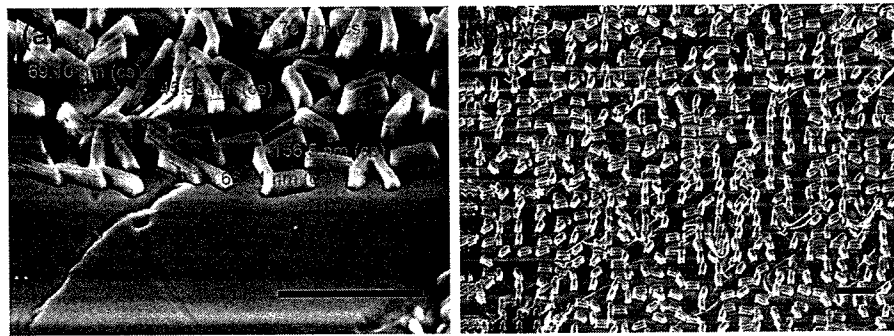


图 4-4 RIE 刻蚀 5min 后周期较大、直径较小掩膜阵列刻蚀效果 SEM 图。(a)直径 50 nm，周期 150 nm 掩膜阵列；(b)直径 80 nm，周期 240 nm 掩膜阵列

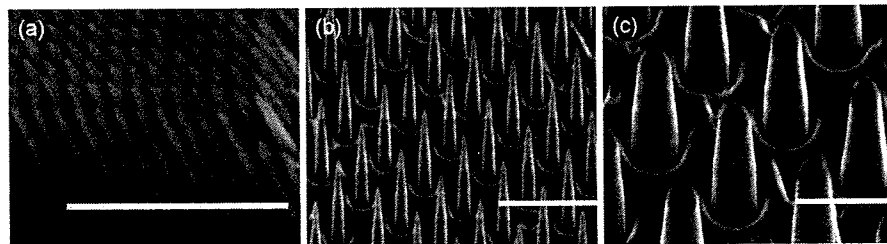


图 4-5 利用硅氧化物柱形周期阵列掩膜刻蚀制备金刚石纳米柱阵列的 SEM 图像。所用柱

状掩膜直径、周期分别为(a)50 nm, 100 nm; (b)100 nm, 500 nm; (c)500 nm; 1500 nm; 图中比例尺为 1 μm

4.2.3 多晶金刚石膜上纳米柱的 RIE 刻蚀

在(100)取向的多晶金刚石膜上, 我们用曝光 PMMA 沉积 Cr 掩膜方案通过 RIE 刻蚀制备了不同直径的纳米柱阵列(见图 4-6)。实验所用金刚石多晶膜大部分区域内, 各晶粒皆为(100)取向, 整体很平整, 而另一些区域则存在取向不规则的晶粒。从纳米柱阵列俯视 SEM 图(见图 4-6(a))可以看到, 多数纳米柱位于单个晶粒内, 还有一些纳米柱则横跨晶界。在图 4-6(b)与(c)所示不同直径纳米柱侧视图中, 也很明确地存在这种现象。而在有不规则取向晶粒的区域, 我们可以得到不同晶面上的纳米柱结构, 如图 4-6(d)所示。

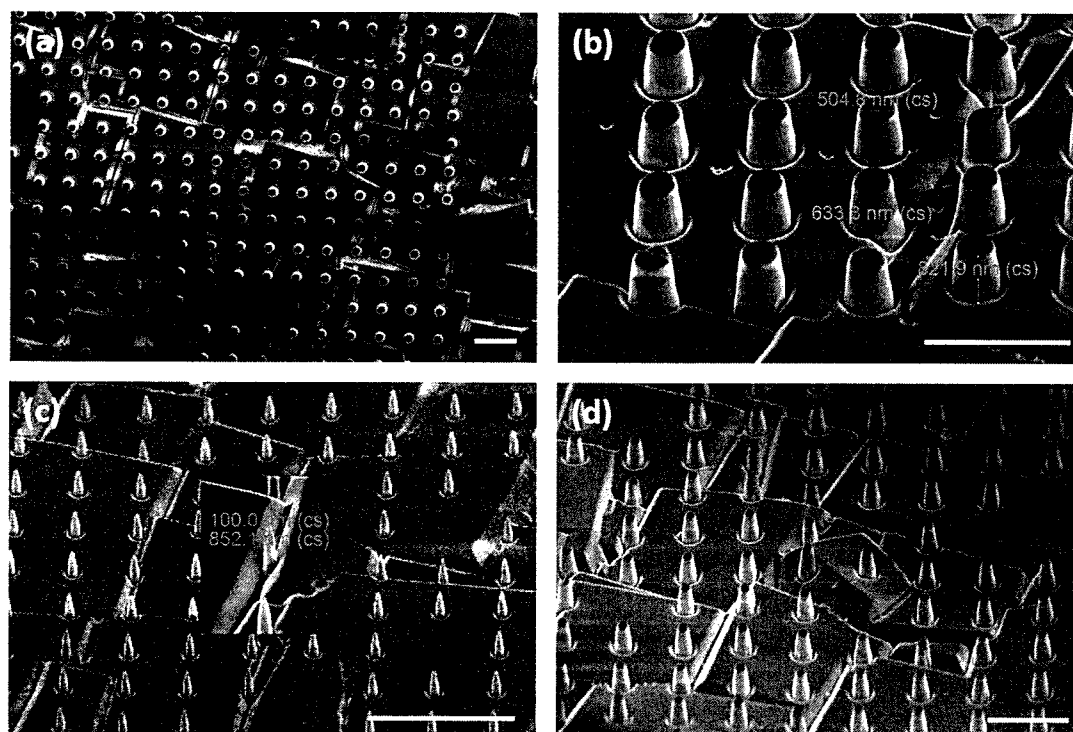


图 4-6 在(100)取向金刚石多晶膜上通过 RIE 刻蚀制备的纳米柱阵列。(a)阵列俯视图; (b)顶部直径 500 nm; (c)顶部直径 100 nm; (d)在非平整区域, 可得到不同晶面上的纳米柱;

图中比例尺为 2 μm

4.2.4 金刚石纳米柱的 RIE-ICP 刻蚀

前文介绍了不同直径纳米柱的 RIE 刻蚀制备工艺, RIE-ICP 是另一种常用的刻蚀方案。下面我们讨论单晶金刚石纳米柱结构的 RIE-ICP 刻蚀方案。并简单比较两种干法刻蚀工艺。

实验流程主要包括先曝光 HSQ, 再进行 RIE-ICP 刻蚀两大步骤。为了尽量保持纳米柱侧壁的陡直性, 避免纳米柱顶端锥状结构的形成, 实验选择曝光 HSQ 形成硅氧化物掩膜, 再进行纳米柱的刻蚀, 同时在所选用工艺气体中去除了对氧化硅掩膜有腐蚀作用的 CHF_3 成分, 改用纯 O_2 进行结构加工。实验所用工艺参数为: $\text{O}_2 = 30 \text{ sccm}$; RIE power = 100 W; Chamber pressure = 10 mTorr; ICP power = 600 W。实验制备了具有良好陡直性的金刚石纳米柱阵列如图 4-7 所示。图中 (a) 所示为较小直径 (测得直径为 220 nm, 周期 1 μm), (b) 所示为较大直径 (测得直径为 730 nm, 周期 2 μm)。从电子显微镜图片直观可知, 借鉴 RIE 刻蚀实验优化条件后刻蚀所得金刚石纳米柱在可加工直径范围内具有良好的侧壁陡直特性。

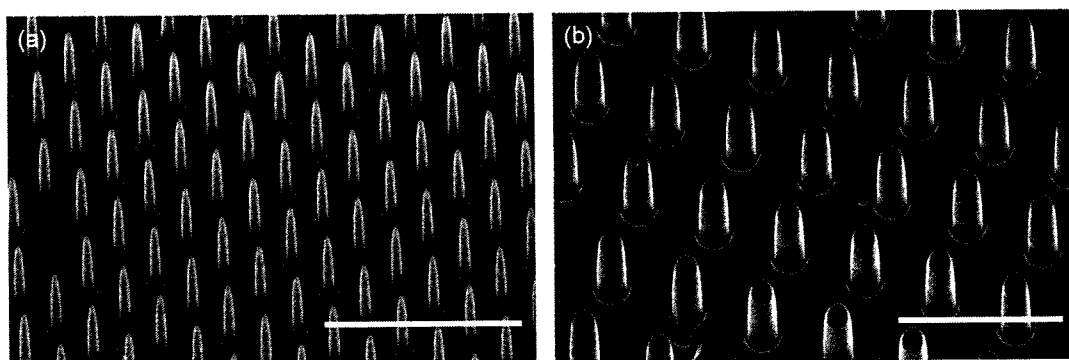


图 4-7 RIE-ICP 所刻蚀陡直性良好的金刚石纳米柱阵列, 高度为 1.5 μm 。直径分别为

(a)220 nm; (b)730 nm; 图中比例尺为 4 μm

对比两种刻蚀方案的实验结果可知, RIE-ICP 刻蚀方案具有更高的刻蚀速率, 同时能获得侧壁更陡直的纳米柱结构。而快速的纵向加工同时意味着快速的侧向刻蚀, 因此, 对于百纳米以下要求具有一定长度的极细纳米柱结构的加工, RIE-ICP 刻蚀难以实现, 需要在对金刚石刻蚀速率较慢的 RIE 系统中进行。在实际应用中可根据需要对两种刻蚀方案进行选择。

4.2.5 纳米柱内 NV 中心的光学与自旋特性

光学与自旋特性测量都在 532 nm 激光扫描共聚焦显微镜系统中进行。光学测量主要包括光子计数率与二阶自相关函数测量，自旋特性则主要测量其退相干时间。为了向柱结构内导入微波，实验通过 EBL 套刻工艺在纳米柱阵列周围制备了共面微波波导（CPW）结构，如图 4-8 所示。制备 CPW 过程包括：

- (1) 在已经刻蚀有纳米柱阵列的金刚石上制备套刻用标记；
- (2) 利用套刻标记在 EBL 系统中标定纳米柱阵列的位置；
- (3) 在样品表面旋涂 300 nm PMMA 光刻胶；
- (4) 套刻曝光 CPW 图案，所用剂量为 $1200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；
- (5) 显影出图形结构后，热蒸发沉积 5 nm 铬及 80 nm 金；
- (6) 溶脱剥离得到 CPW 结构。

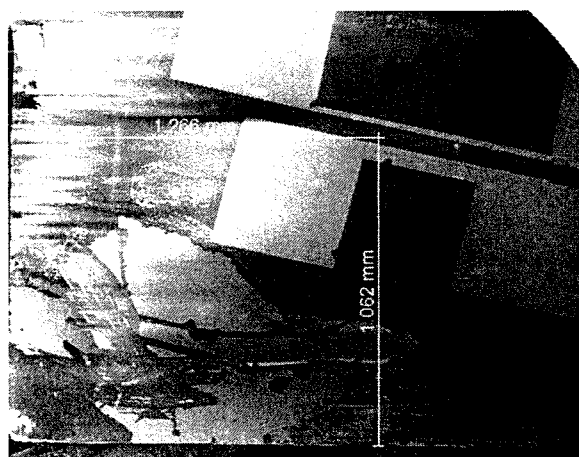


图 4-8 通过套刻工艺制备在金刚石纳米柱阵列周围的共面微波波导（CPW）结构

为了进一步研究温度对纳米柱中 NV 集群自旋特性的影响，实验中利用加热电源驱动陶瓷加热片对集群纳米柱样品进行温度可控的加热实验。实验装置如图 4-9 所示。首先将加热陶瓷片对准覆铜板方孔并固定，再用银胶在方孔内固定金刚石样品，通过超声压焊连接样品上的 CPW 天线与覆铜板。将加热陶瓷片接入电源与热电偶组成的控温电路后，将样品固定到激光扫描共聚焦系统光路中。

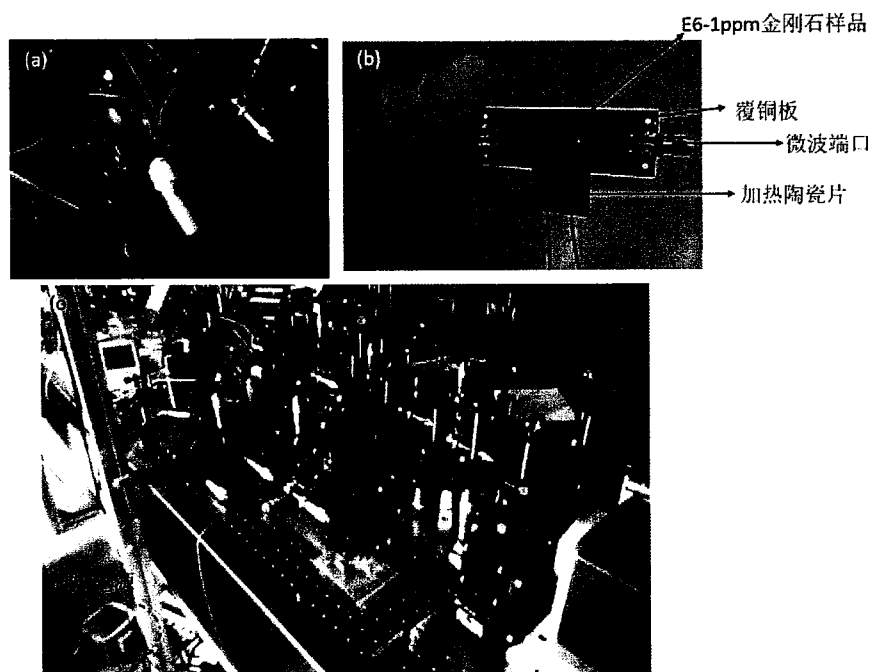


图 4-9 纳米柱中 NV 集群自旋退相干时间的变温测量装置。(a)位于激光扫描共聚焦显微系统中的样品；(b)加热陶瓷片与样品的固定；(c)位于光路中的样品与控温系统

金刚石纳米柱中 NV 中心自旋退相干时间的测量分三步进行。首先通过连续光磁共振谱测量得到系统在特定外磁场下的微波共振频率。设定微波信号源在这一频率并保持不变，向 NV 中心输入图 4-10(a)所示实验脉冲序列，并扫描微波脉冲的作用时间检测荧光信号的变化，可以得到图 4-10(b)所示的 Rabi 振荡信号。微波作用时间为 0 时，电子自旋处在 $m_s = 0$ 态上时，荧光最强；随着微波脉冲作用时间的增加，电子自旋逐渐被翻转到 $m_s = 1$ 态上，对应的荧光最弱；在其它的任意时刻，电子自旋处于 $m_s = 0$ 态和 $m_s = 1$ 的相干叠加态，荧光强度也介于最强和最弱之间。由此可以得到微波脉冲翻转 0 态与 1 态(即 π 脉冲)的持续时间，除了 0 态与 1 态的翻转，同时可以通过对应的微波脉冲持续时间来调制 NV 中心二能级量子态的相位。

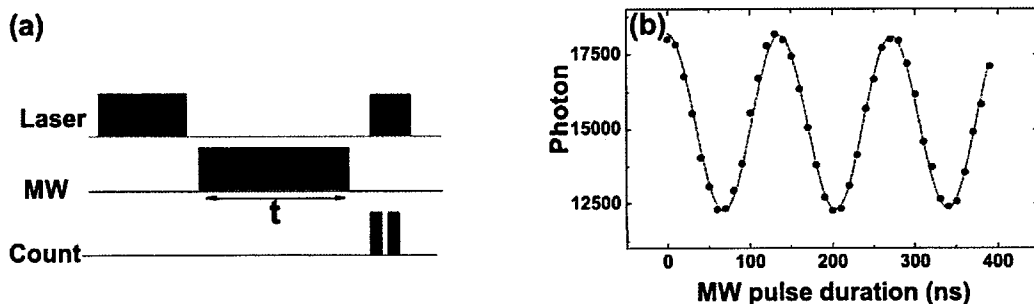


图 4-10 (a)Rabi 振荡实验脉冲序列; (b)NV 中心电子自旋的 Rabi 振荡

第三步, 通过 NV 中心电子自旋的自由弛豫衰减 (FID) 信号测量获取自旋的退相干时间。具体操作中, 首先用 532 nm 激光极化 NV 中心电子自旋到 $|0\rangle$ 态, 然后施加 $\pi/2$ 微波脉冲将电子自旋制备到 $1/\sqrt{2}(|0\rangle + |1\rangle)$ 态, 再关闭激光和微波, 让电子自由演化时间 t 。自由演化后再施加第二个 $\pi/2$ 微波脉冲, 将电子自旋态的相位信息转化为布居数信息, 并用 532 nm 激光脉冲读出, 即可得到图 4-11 所示的 FID 谱图。从 FID 谱图中, 可以拟合出电子自旋的退相干时间。

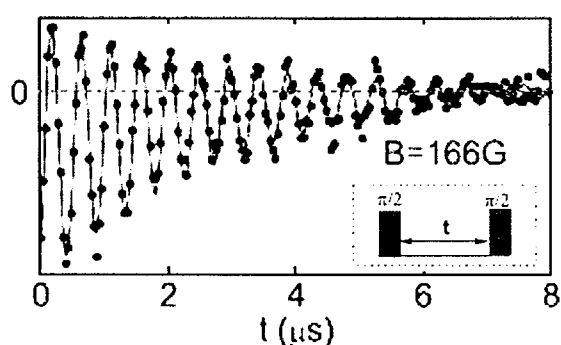


图 4-11 电子自旋的自由弛豫衰减 (FID) 谱图

4.3 金刚石纳米柱中 NV 中心的光学特性

4.3.1 单晶金刚石纳米柱内 NV 中心的光学特性

在有合适单点分布的 1 ppm 金刚石样品上制备高约 $1\ \mu\text{m}$, 直径在 150 nm 到 $1\ \mu\text{m}$ 之间变化的金刚石纳米柱结构阵列后 (如图 4-12 所示), 我们对样品进行了荧光扫描。从图 4-13(a) 可以看到在纳米柱阵列中, 有明显较亮的柱子存在。收集柱子发光作 PL 谱测量, 确定为 NV 中心发光, 再作二阶自相关函数测量, 确定为单个 NV 中心的单光子发射, 并且具有良好的单光子特性。实验对不同直径的柱子阵列进行了扫描, 并作了光子计数率统计。同一直径阵列中不同柱子光子计数率有很大浮动, 以 800 nm 直径的金刚石纳米柱为例, 测得最大光子计数率为 38 万每秒, 最小为 27 万每秒。整理各直径纳米柱中测得的最大光子计数率, 可得图 4-13(b) 所示的统计图, 最大值出现在直径 650 nm, 与之前报道的模拟所得最优直径 200 nm 有出入[163]。

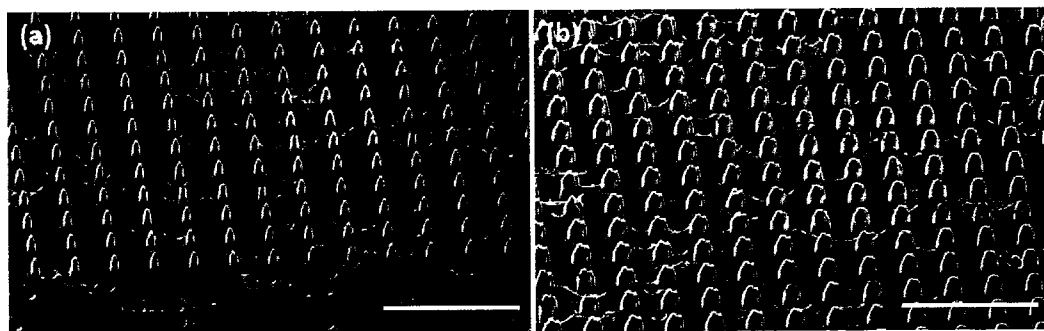


图 4-12 RIE 工艺在有单点分布 1 ppm 金刚石样品上制备的不同直径纳米柱结构。(a)

直径为 300 nm；(b)直径 650 nm，图中比例尺为 5 μm

从上述光学测量实验中，我们可以得到如下结论：

- (1) 金刚石纳米柱的制备能有效增强单个 NV 中心发光的收集效率，最高有 10 倍以上的增强效果；
- (2) 纳米柱的直径对单个 NV 中心发光收集效率的影响并不明显；
- (3) 由于块材在材料生长过程中形成的 NV 中心位置分布具有随机性，因而在加工纳米柱后，NV 中心在柱内的位置也有一定随机性，实际情况与文献中所作模拟的设定有差别，从而得到本文所给出的实验结果。

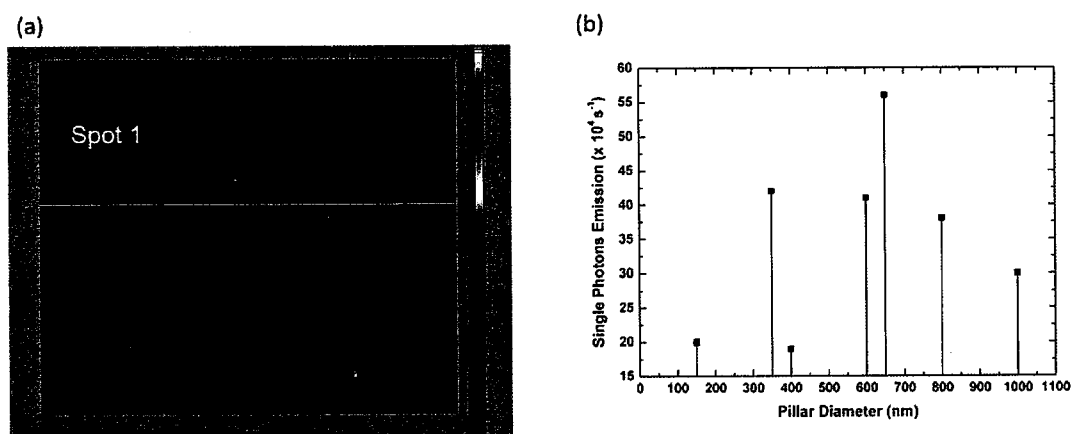


图 4-13 (a)金刚石纳米柱（直径 650 nm）阵列的荧光扫描图，其中亮度突出的柱子内有 NV 中心发光，如图中标注 Spot 1 所示；(b)不同直径内单个 NV 中心发光光子计数率统计（同一直径多根纳米柱测量结果中的最大值）

4.3.2 多晶金刚石纳米柱的光学特性

在(100)晶面取向金刚石多晶膜上通过 RIE 刻蚀制备纳米柱后，我们对纳米

柱进行了 PL 谱表征。图 4-14 (a) 是待测样品的光学显微镜照片, 带十字标的小方框圈出的区域是数据采集的范围, 包括(100)晶面内的纳米柱以及跨晶界的纳米柱。无结构晶粒位置、跨晶界纳米柱及晶面内纳米柱对应的 PL 谱线分别为图 4-14 (b) 中的黑色、蓝色和红色谱线。图中可以看到三条谱线具有相似的结构, 都有强的 572 nm 金刚石拉曼峰。不同的是单晶粒上纳米柱有较强的 674 nm 峰。对比不同单晶粒上纳米柱的 PL 谱线, 该峰都明显存在, 强度则有较大变化, 应该是某种杂质缺陷的发光。为了进行对比分析, 实验同样对在有 NV 集群分布的单晶样品上制备所得纳米柱进行了表征, 测得 PL 谱线如图 4-14 (c) 所示。其中绿色谱线在无结构区域测得, 浅紫色谱线则对应纳米柱结构。从该谱图我们可以看到, 柱结构对 PL 谱没有明显的改变, 在 575 nm 及 637 nm 波长处, 有对应 NV^0 和 NV^- 的辐射峰, 说明 NV 中心的这两种荷电状态同时存在于样品中。图 4-14(d) 中给出了多晶膜纳米柱 (红色谱线) 与单晶块材纳米柱 (浅紫色谱线) 的 PL 谱对比。多晶膜纳米柱谱线更为杂乱, 有较为明显的 575 nm NV^0 辐射峰, 而 637 nm NV^- 辐射峰则没有出现, 可知该样品中氮-空位中心缺陷仅以 NV^0 形式存在。谱线中还有许多辐射峰存在, 说明样品中有复杂的杂质缺陷成分。

4.4 金刚石纳米柱中 NV 集群的自旋特性

金刚石 NV 中心集群在混合量子计算、高空间分辨及高灵敏度的磁测量、温度测量等方面都有很好的应用[173-175]。良好的自旋特性是这些应用特别是混合量子计算与磁测量的基础, 测量灵敏度也与退相干时间的长短直接相关。在用 NV 集群进行传感探测时, 高的空间分辨率依赖于金刚石本身传感部分的大小, 还有一些情况, 比如对细胞内的微区探测, 是金刚石块材不适用的。纳米金刚石颗粒是一个普遍选择, 不过大多数商业供应的纳米金刚石颗粒中, NV 中心的自旋特性没有体材中好。人们同样在考虑对体材进行微纳加工, 首先, 从体材中取出微纳结构更具灵活性, 能适应更广泛的应用需求, 同时 NV 中心有可能保持体材中的自旋特性。然而关于微纳加工对 NV 中心自旋特性的影响方面的研究并不多, 基于 NV 集群的则更少。由此, 本节中我们首先加工了不同直径的金刚石纳米柱结构, 并进一步研究了柱内 NV 集群的自旋特性。

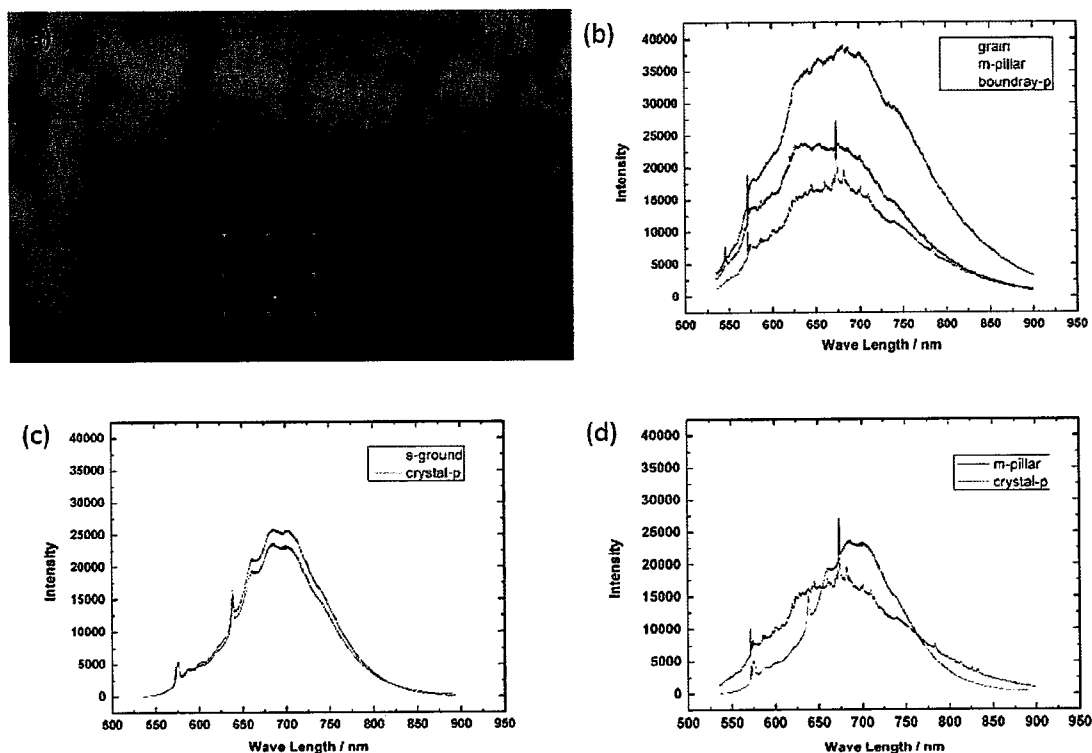


图 4-14 (a)多晶膜纳米柱样品光学显微镜照片；(b)多晶膜纳米柱样品 PL 谱图；(c)单晶 NV 集群样品 PL 谱图；(d)多晶膜纳米柱与单晶 NV 集群纳米柱的对比

另一方面，为了了解 NV 中心在温度变化下的性质变化，已有一些初步的文献报道。其中，D. M. Toyli 等人在纯度为 5 ppb 的单晶金刚石样品上对半径约 4 μm 半球 SIL 结构内的单个 NV 中心的研究表明，至少在 625 K 以下，其电子自旋退相干时间 (T_2^*) 不受温度影响[176]。而 NV 集群在高于常温下的自旋特性，特别是加工一定尺寸结构后，随温度的变化情况，仍未见相关报道。本节中，我们研究了不同直径纳米柱内的 NV 集群在室温以上的温度变化下的自旋特性。

实验首先在分布有 NV 集群的金刚石样品上通过 ICP-RIE 工艺制备了高 1.2 μm ，直径在 200 nm 到 1 μm 之间的纳米柱阵列，如图 4-15 中所示。为了获得更洁净的结构表面，柱子刻蚀后，将样品置于强酸混合液 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HClO}_4 = 1 : 1 : 1$ 体积比) 中沸腾煮蚀 20 小时，再用去离子水及异丙醇清洗，用氮气吹干。

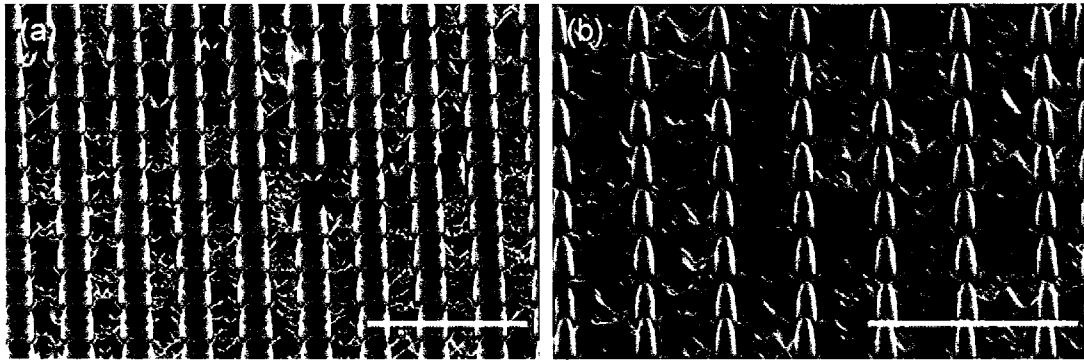


图 4-15 ICP-RIE 工艺在 1 ppm 集群样品上制备的纳米柱结构。(a)直径 1 μm ；(b)直径 500 nm，图中比例尺为 5 μm

4.4.1 金刚石纳米柱直径对 NV 集群电子自旋相干性的影响

在对纳米柱阵列套刻制备 CPW 天线后，按图 4-9 所示方案连接并固定样品，对样品进行荧光扫描并作自由弛豫衰减测量，图 4-16(a)是柱子阵列与套刻 CPW 天线的荧光扫描图，图中可以看到不同直径的柱子阵列。CPW 位置由于金属对入射激光的遮挡呈现黑色。图 4-16 (b)是单个阵列的扫描图，可以分辨单根纳米柱。图 4-16 (c)给出的是室温下，在无结构的平整区域（图 4-16 (b)中左下角黑色圆圈圈出位置）测得的 FID 谱图，黑色小方块是实测数据点，红色曲线为拟合谱线，图中显示，振荡信号在几个周期后衰减消失。从谱线拟合得到所测位置 NV 集群的相干时间为 $420 \pm 41 \text{ ns}$ 。

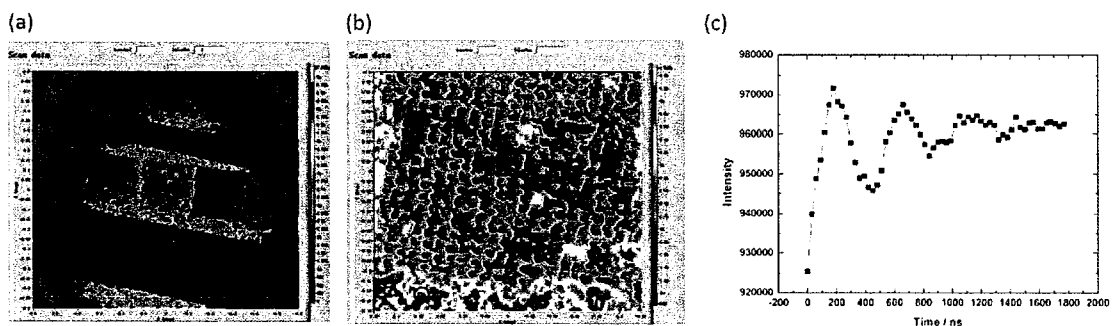


图 4-16 (a)不同直径纳米柱阵列与套刻 CPW 天线的荧光扫描图；(b)单一直径纳米柱阵列的荧光扫描图；(c) NV 集群电子自旋的自由弛豫衰减 (FID) 谱图，在室温 (18°C) 无纳米柱结构的平整区域测量所得，拟合出相干时间为 $420 \pm 41 \text{ ns}$

室温下，对准同一直径（如 860 nm）的多个纳米柱结构测量其中 NV 中心电

子自旋的相干时间 (T_2^*), 不同柱子由于柱内外具体环境的差异, 相干时间有一定浮动, 以 860 nm 直径柱子为例, T_2^* 在 500 ns 到 700 ns 之间变化 (见图 4-17(a))。实验对同一直径的多根纳米柱测量取平均值, 再统计不同直径纳米柱的测量结果进行, 如图 4-17(b) 所示, 纳米柱结构内 NV 集群的退相干时间随柱子直径的减小而减小。

在金刚石纳米柱的加工过程中, 反应离子轰击在近纳米柱表面引入的大量原子替代、空位等缺陷, 加上柱子表面存在的大量悬挂键等干扰源, 改变了纳米柱中近表面部分 NV 中心的局域电磁场环境, 对电子自旋形成干扰, 导致 NV 集群退相干时间变短。同时, 随着柱子直径减小, 近表面 NV 中心比例增大, 表面损伤等带来的外部干扰增强, NV 集群退相干时间随纳米柱直径减小呈下降趋势。

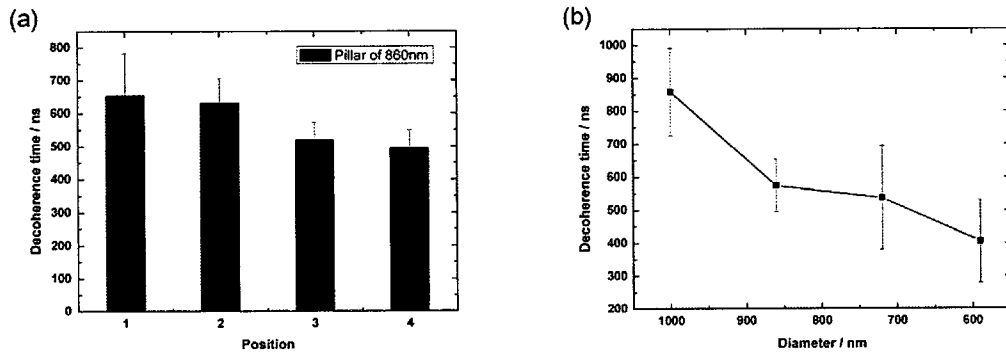


图 4-17 (a) 直径 860 nm 的四个金刚石纳米柱内, NV 集群的退相干时间分布; (b) 不同直径纳米柱中, NV 集群退相干时间平均值分布

4.4.2 温度对纳米柱中 NV 集群电子自旋相干性的影响

利用加热陶瓷片与电压源、热电偶构成的控温系统, 实验在不同温度下测量了纳米柱内 NV 集群的退相干时间。实验温度范围从室温到 460 K。在无结构平整区域, NV 集群电子自旋退相干时间在测试温度范围内没有明显变化。而在纳米柱内, 随温度升高, NV 中心电子自旋退相干时间减小, 并且, 柱子直径越小, 柱内 NV 中心对温度越敏感。实验结果如图 4-18(a) 所示。

在相干时间下降区间 (320K-420K), 计算退相干时间改变量 Δt 与温度变化量 ΔT 的比值, 可得相干时间随温度的变化率如图 4-18(b) 所示。从图中可知, 变化率随直径增大而减小, 也就是说, 直径越小的纳米柱, 对温度变化越敏感。

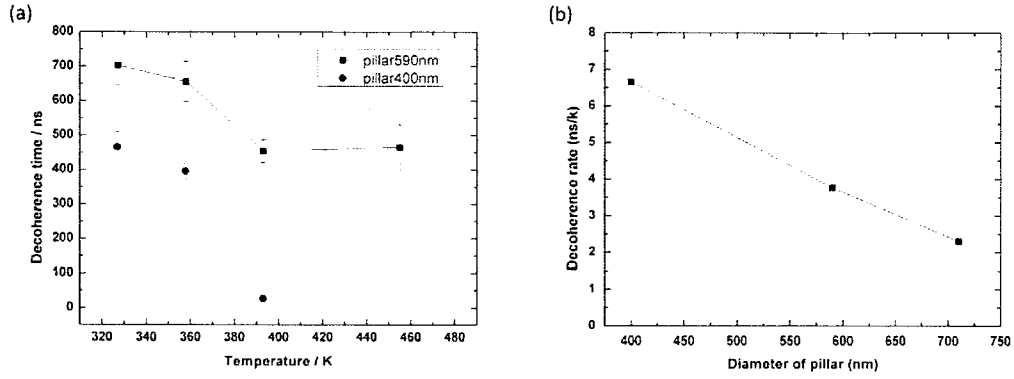


图 4-18 (a)不同直径纳米柱内 NV 集群电子退自旋相干时间随温度升高的变化情况，黑色数据点来自直径 590 nm 的纳米柱，红色数据点来自直径 400 nm 的纳米柱；(b)不同直径纳米柱内 NV 集群电子自旋退相干时间随温度的变化率

我们可以从以下几方面来理解温度对 NV 中心自旋特性的影响：

(1) 金刚石中 NV 中心电子自旋退相干时间主要由局域电磁场环境变化决定。

(2) 声子服从波色-爱因斯坦统计，在温度 T 下达到平衡时，能量为 $\hbar\omega_j(\vec{q})$ 的平均声子数为： $\bar{n}_j(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(\vec{q})/k_B T} - 1}$ ，声子密度随温度升高而增大，同时，电子-声子相互作用增强。

(3) 晶体中的缺陷在形成后并非静止不动，通过空位实现迁移是一种常见的缺陷扩散方式。其中，扩散系数表达式为： $D = \frac{\bar{L}^2}{6\tau}$ ，其中 $\tau = \vartheta_0 e^{-\Delta\mu/k_B T}$ 。

(4) 纳米柱的近表面区域缺陷浓度高，并且随着温度升高扩散增强。

(5) 晶体存在一定程度的热膨胀效应。

实验中，无结构平整区域内的 NV 中心在 460 K 以下对温度不敏感，可见在该温度范围的体金刚石内，电子-声子相互作用不强，同时缺陷没有明显的迁移现象。而在纳米柱内，柱形结构通过某种方式增强了电子-声子间的相互作用。同时，由于近表面区域的高浓度缺陷，随着温度升高，扩散现象增强，导致纳米柱中 NV 集群电子自旋相干性质随温度升高而下降。纳米柱直径的减小则放大了这种效应。

4.5 本章小结

本章首先通过 EBL 曝光负性光刻胶 HSQ，制备硅氧化物掩膜或曝光 PMMA

沉积金属 Cr 作为掩膜,然后用掺有少量 CHF_3 的 O_2 作为工艺气体在 RIE 系统中刻蚀金刚石纳米柱结构。基于 RIE 刻蚀纳米柱的实验结果,在 RIE-ICP 系统中,利用 EBL 曝光 HSQ 制备的硅氧化物作为掩膜,选择纯 O_2 作为刻蚀气体,制备了侧壁陡直的金纳米柱结构。

在有单点分布的 1 ppm 金刚石样品上,用 HSQ 掩膜结合 RIE 刻蚀方案制备了不同直径的纳米柱阵列。光子计数率测量表明,柱结构能有效增强单个 NV 中心发光的收集利用效率,最大增强有 10 倍以上。柱中单个 NV 中心的辐射光子计数率对直径依赖不明显,与文献中模拟得到 200 nm 为最优直径不同,实验测得最大光子计数率在 650 nm 出现。柱结构形貌与模拟设定的差异及纳米柱中 NV 中心分布位置的随机性导致了实验结果与模拟值偏差的出现。

另外在分布有 NV 集群的 1 ppm 金刚石样品上采用 ICP-RIE 方案制备了直径不同的纳米柱阵列并对柱内 NV 集群电子自旋相干特性随温度的变化进行了研究。实验表明,室温下, NV 集群退相干时间随着纳米柱直径的减小而减小。而在同一直径下, NV 集群的退相干时间则随温度升高减小,并且,柱直径越小,退相干时间随温度减小的速率越快,即,小直径纳米柱中 NV 集群对温度更敏感。从电子-声子相互作用及纳米柱近表面缺陷迁移等角度能理解该实验结果。对多晶金刚石膜上纳米柱的 PL 谱表征显示,样品杂质缺陷复杂,对 NV 中心发光影响严重,在进行进一步的研究前,需要通过优化样品的生长条件,提高样品的纯度,改进样品的质量。

第五章 总结

金刚石氮-空位 (NV) 中心是量子信息技术研究最有前景的物理平台之一, 同时在磁场、温度等多种物理场的高分辨率、高灵敏度探测中展现出良好的应用前景。金刚石微纳加工是提高 NV 中心单光子收集效率、构建量子计算可扩展平台及实现高灵敏度物理场测量的必备手段。围绕金刚石微纳结构的加工与 NV 中心特性研究, 本文主要做了如下工作:

在第一章中, 我们调研了金刚石 NV 中心的结构、特性与研究现状, 介绍了基于 NV 中心应用的金刚石光学器件加工的进展情况, 提出了加工半球固态浸没透镜 (SIL) 结构与纳米柱结构, 探讨加工过程对器件性能的影响, 并进一步研究微纳结构加工对器件中 NV 中心特性影响的论文目标。

在第二章中, 我们基于利用环形图案逐步刻蚀半球结构的思路, 分别开发了聚焦离子束 (FIB) 环心错开圆环叠加手动调节刻蚀, 聚焦离子束位图图组叠加自动刻蚀, 以及反应离子束掩膜半径自动收缩大面积刻蚀三种半球制备技术。首先, 在聚焦离子束手动调节刻蚀半球技术中, 我们用环心错开圆环叠加刻蚀方案制备了金刚石半球 SIL 结构, 实现了 NV 中心辐射单光子收集利用效率 10 倍的提高, 同时完好地保持了 NV 中心电子自旋相干特性。其次, 为了提高加工效率, 简化加工过程, 我们发展了位图图组叠加刻蚀方案, 加工效率提高一倍以上, 同时所加工半球 SIL 结构形貌更接近理想半球, 表面更为光滑。在进一步提高 NV 中心定位准确度的基础上, 有希望进一步提高光子收集利用效率。最后, 为了实现半球结构的大批量制备, 我们结合电子束曝光 (EBL) 与反应离子刻蚀 (RIE) 工艺, 在工艺气体中利用少量三氟甲烷 (CHF_3) 对硅氧化物掩膜进行缓慢的侧向刻蚀, 使得结构在整个刻蚀过程中不断向上收缩, 最终获得凸球或半球结构。半球结构的大面积制备为 NV 中心在构建量子计算可扩展平台等后续应用上做好了铺垫。

在第三章中, 我们分别用湿法腐蚀和干法刻蚀方法去除 FIB 加工引入金刚石结构表面的污染与损伤, 并用拉曼光谱对照分析了去除效果。在 FIB 对金刚石进行刻蚀加工的过程中, 结构表面的污染与损伤不可避免, 并且严重影响器件的光学功能。我们采用拉曼光谱结构表面进行表征, 发现污染损伤层主要是非晶碳及

一定量的镓氧化物。为了去除结构表面的污染损伤层,我们尝试了干法刻蚀与湿法煮蚀清洁方案。实验表明,干法刻蚀依赖于结构自身形貌,对于有较缓坡度的结构有良好的清洁效果。高氯酸、浓硫酸、浓硝酸按 1:1:1 体积比混合后煮沸腐蚀结构表面的湿法煮蚀清洁方案依赖于结构周边形貌,当刻蚀加工结构周边开口较大时,结构表面污染能被有效去除。为了进一步提高湿法煮蚀清洁方案的有效性,我们在酸煮过程中加入了氢氟酸处理步骤,利用氢氟酸与混合酸交替煮蚀的方法得到了光学洁净的器件表面,该方案对样品结构没有明显依赖。

第四章中,我们在不同的金刚石样品上制备了金刚石纳米柱结构并对柱中 NV 中心的光学与电子自旋相干特性进行了研究。为了进一步研究微纳结构的加工对 NV 中心特性的调控与影响,我们通过 EBL 曝光结合干法刻蚀制备了不同直径的金刚石纳米柱阵列。在有单点分布的 1 ppm 金刚石样品上,柱结构实现了对 NV 中心发光收集利用效率 10 倍以上的增强,其增强效果与直径没有明显相关性,我们认为这是由于 NV 中心在纳米柱中的位置具有一定随机性所致。在分布有 NV 集群的 1 ppm 金刚石样品上,我们对直径不同的纳米柱内 NV 集群电子自旋相干特性随直径及温度的变化进行了研究。实验表明,室温下, NV 集群电子自旋退相干时间随着纳米柱直径的减小而减小。而在同一直径下, NV 集群电子自旋的退相干时间则随温度升高而呈非线性减小,并且,直径越小,纳米柱中 NV 集群对温度变化越敏感。另一方面,多晶金刚石膜纳米柱的光致发光 (PL) 谱表征结果显示,实验所用自行生长的多晶膜样品杂质缺陷复杂,对 NV 中心发光影响严重,在进行进一步研究前,需要提高样品纯度。

综上所述,本文通过 FIB 及 RIE 刻蚀两种加工手段成功制备了金刚石 SIL 半球结构及其阵列,通过干法刻蚀加工了不同直径的金刚石纳米柱阵列。对 FIB 加工引入的结构表面污染损伤层的表征与去除研究为金刚石光学器件的有效应用提供了保障。金刚石纳米柱结构的制备及柱内 NV 中心特性的研究结果则为 NV 中心的进一步研究应用做出了铺垫。