arXiv:2305.05241v1 [physics.app-ph] 9 May 2023

探索从块体晶体剥离的六方氮化硼中生成硼空位的方法

T. Zabelotsky,[1,2] S. Singh,[3] G. Haim,[2,4] R. Malkinson,[1,2] S. Kadkhodazadeh,[5] I. P. Radko,[6] I. Aharonovich,[7,8] I. P. Steinberg · Steinberg ,[1,3] Kirstine Berg -Sørensen ,[9] A. Huck,[10] T. Taniguchi ,[11] K. Watanabe ,[12] 和 N . Bar-Gill[1,2,3]

[1] *The Center for Nanoscience and Nanotechnology,The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel*
[2] *Dept. of Applied Physics, Rachel and Selim School of Engineering, Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel*
[3] *The Racah Institute of Physics, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel*[4] *School of Physics, The University of Melbourne, Parkville, Victoria 3010, Australia*[5] *DTU Nanolab, Technical University of Denmark, Fysikvej, Kongens Lyngby 2800, Denmark*[6] *Department of Physics, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby 2800, Denmark*
[7] *School of Mathematical and Physical Sciences, University of Technology Sydney, Ultimo, New South Wales 2007, Australia*
[8] *ARC Centre of Excellence for Transformative Meta-Optical Systems (TMOS),Faculty of Science, University of Technology Sydney, Australia*[9] *Department of Health Technology, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby 2800 Denmark*[10] *Center for Macroscopic Quantum States (bigQ), Department of Physics, Technical University of Denmark, 2800 Kongens Lyngby, Denmark*[11] *International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan*[12] *Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan*

近年来，六方氮化硼（hBN）中的硼空位（VB^-）因其电子自旋性质而引起了广泛关注。由于六方氮化硼能够轻松集成到与各种其他二维材料形成界面的器件中，硼空位有望作为一种精密传感器，在与许多重要材料体系极近的距离处发挥作用。硼空位缺陷可以通过多种现有方法制备，具体采用哪种方法可能取决于最终应用。任何一种方法都应能够可重复地生成具有可控密度和预期图案的缺陷。然而，迄今为止，关于这些方法的详细研究仍然缺乏。本文研究了多种技术，包括聚焦离子束（FIB）、电子辐照和离子注入，用于从块体晶体中制备六方氮化硼薄片，并探讨了相关后处理方法，以研究如何根据薄片厚度和缺陷浓度制备VB^-。我们发现，薄片厚度在优化注入参数时发挥着重要作用，而细致的样品清洁对于获得最佳结果也至关重要。

I. 引言

六方氮化硼（hBN）是一种具有六方晶格的类石墨层状材料，其中硼原子和氮原子在每个六边形中交替排列。hBN 是一种宽带隙绝缘体，已成为堆叠范德华（vdW）异质结构中的重要组成部分[1]。hBN 最初被用于 vdW 异质结构，作为超平整且电学稳定的衬底 [2], , 以及完全封装石墨烯的一种手段 [3]。人们很快发现，超薄六方氮化硼薄片可用作隧穿势垒 [4], , 而六方氮化硼封装则可稳定空气敏感材料 [5]。由于 hBN 与石墨烯之间具有很强的黏附力，它使选择性撕裂与堆叠成为可能；这是组装扭转角可控器件的关键方法 [6]。

六方氮化硼中的缺陷已通过电子输运方法进行了研究，在这一过程中，它们被识别为纳米尺度的量子点，对附近样品的光谱和可压缩性具有敏感性 [7, 8]。研究人员还利用光学荧光对其进行了广泛研究。六方氮化硼中的色心，尤其是 VB^-s，是六方氮化硼晶格中稳定的自旋缺陷，具有与金刚石中广为人知的氮空位（NV^-）相似的特性 [9–12] ，并且具有相当的应用 [13]。

鉴于范德华材料中这类光学活性自旋缺陷的潜力，过去几年人们投入了大量精力，致力于对这些色心进行可控制备和表征 [14–16]。然而，目前仍缺乏系统研究，尚未探明 VB^- 的形成与方法（电子辐照与离子注入）、制备方案及薄片厚度之间的关系。

在本研究中，我们测试了在块体剥离六方氮化硼中生成 VB^-s 的不同方法，重点关注薄片制备以及薄片厚度对 VB^-s 产率的影响。我们详细介绍了薄片的制备方法、生成 VB 的方法，以及通过荧光光谱和自旋共振测量对薄片进行表征的方法。我们展示了通过聚焦离子束（FIB）进行 12千电子伏 离子注入，使用氮离子束和氧离子束成功生成 VB^-s。根据缺陷在 ~ 800nm 处的发射峰及其在零磁场下 3.47 GHz 的自旋共振特征，确认了这些缺陷 [17, 18]。我们观察到荧光随离子注量增加而增强，并发现存在厚度依赖性：在相同注量下，较厚薄片的荧光强度更高。我们进行了物质中离子射程（SRIM）模

拟，以更好地理解缺陷生成过程。我们的结果表明，实际上，样品中空位的生成位置比离子射程更深，这可能是离子沟道效应所致，而模拟未考虑这一效应。这使离子束与样品的相互作用深度增加，导致薄片的荧光呈现出显著的厚度依赖性，与观察结果一致。相比之下，我们尝试使用透射电子显微镜（TEM）中的电子束或电子光刻生成 VB^- ，但未能奏效。

II. 制备六方氮化硼薄片

制备六方氮化硼薄片最简单的方法之一，是从块体晶体中剥离（使用蓝胶带、Nitto），这与最初为石墨烯和二硫化钼（MoS_2） [1]开发的工艺类似。需要注意的是，出于我们的研究目的，剥离过程应在洁净环境中谨慎进行，因为该过程可能会将不需要的碳污染物引入薄片 [19], ，进而妨碍 VB^-s 的形成、在材料中引入其他缺陷，并降低 VB^- 自旋读出的信噪比（SNR）。

使用胶带剥离后，将薄片转移到带有一层薄层（ 285 nm）二氧化硅（SiO2）和金标记的硅（Si）衬底上。为清除剥离过程中引入的污染物，将样品置于成形气体（95% 氩和 5% 氢）中，在 375℃ 下加热 4 小时。我们对标记为 N1、N2、O1 和 O2 的薄片进行了这项清洁工艺（见下文表 I）。此外，另一份样品薄片 N3 使用开放式空气热板在 400℃ 下清洁了 15 分钟；该薄片的表征结果详见补充材料 [20]。

III. 缺陷生成

A. 聚焦离子束处理

本文的重点是离子注入 [14], ，并将其应用于薄片 N1、N2、N3、O1 和 O2，汇总见表 I。这种方法使我们获得了最高的 VB^- 产率，其原理是使用聚焦离子束（FIB，Helios 5 Hydra 双束等离子体聚焦离子束/扫描电子显微镜仪器），以12千电子伏的能量使用氮（N）和氧（O）离子元素。

分别使用氧离子束和氮离子束进行了剂量测试。在两种情况下，所用参数——离子束能量、束斑尺寸、驻留时间和束流——均保持不变，仅改变曝光重复次数，以获得不同剂量。只要束流注量保持不变，VB^-产率对这些参数的变化并不敏感。

薄片名称	薄片厚度 [nm]	FIB 注量 $[\frac{ion}{cm^2}]$	清洗方法	颜色在图中
N1	100 / 150	$6.25 \cdot 10^{14}$	成形气体	蓝色 / 橙色
N2	73	剂量测试	成形气体	黄色
N3	N.A.	剂量测试	热板	N.A.
O1	114	$1.8 \cdot 10^{13}$	成形气体	Red
O2	83	剂量测试	成形气体	绿色

表 I. 本文中讨论的不同薄片的聚焦离子束处理说明。

注量按以下方式计算：

$$Dose = \frac{I_{beam} t_{dwell} N_{repeats}}{q A_{beam}}, \qquad (1)$$

其中， I_{beam} 为束流电流， t_{dwell} 为驻留时间，$N_{repeats}$ 为重复次数， q 为电子电荷， A_{beam} 为束斑面积。

薄片 N1 和 O1 接受了均匀的聚焦离子束照射，剂量分别为 $6.25{\cdot}10^{14}\ cm^{-2}$ 和 $1.81{\cdot}10^{13}\ cm^{-2}$ ；薄片 N2、N3 和 O2 则在尺寸为 $3{\times}3\ \mu m^2$ 的方形区域阵列中进行了剂量测试。

我们注意到，进一步提高剂量（见补充材料 [20]）至 $\sim 10^{16}\ cm^{-2}$ 的范围，会对薄片造成可见损伤（光学观察表现为薄片颜色改变），尽管生成了 VB^-。进一步增加剂量至 $10^{17} - 10^{18}\ cm^{-2}$，可能会溅射掉若干层，却不会生成任何 VB^-，从而对薄片造成不必要的损伤。不过，我们注意到，在此情境下还应考虑其他因素，例如薄片厚度和束流能量。

B. 其他方法

除聚焦离子束外，我们还尝试使用标准商用（半导体行业）离子注入设备（Innovion Corp.）进行离子注入，以复现此前报道的结果 [16]。但我们的尝试未能成功：虽然测得了荧光，其特征却与 VB^-s 不符。我们认为测得的荧光来自其他缺陷。不过，我们注意到，在这一工艺中，薄片转移至 Si 衬底后（注入前）并未进行清洁。由于未清洁的薄片即使使用聚焦离子束也只能产生有限的缺陷，我们推断，注入前的样品清洁起着重要作用。

此外，我们研究了电子辐照而非离子注入，使用两种电子源进行辐照：电子束光刻（100keV，Elionix ELS-G100）和透射电子显微镜（80keV 和 300keV，Themis-Z）。用于这些电子辐照研究的六方氮化硼样品，采用了与聚焦离子束样品相同的样品制备方法。对于透射电子显微镜辐照，将薄片转移至透射电子显微镜

金网格（200目），带有碳膜（R 1.2/1.3），采用以下流程：首先，将六方氮化硼薄片转移到旋涂有聚乙烯醇（PVA）的硅衬底上；然后将TEM网格的碳膜面放置在硅衬底上；最后滴加一滴水以溶解PVA，从而使六方氮化硼薄片转移到网格上。

在上述条件下进行电子辐照，并未成功产生 VB^-s。我们认为这是由于电子束能量不足。理论上，80 keV 和 100 keV 电子可传递给硼原子的最大能量分别约为 17.5 eV 和 22.2 eV [21, 22]。鉴于文献报道本征hBN中硼原子的位移阈值为 19.36 eV [23], , 因此不太可能使用 80 keV 电子在六方氮化硼薄片中产生 VB^-s。尽管 100 keV 电子传递的能量应足以产生 VB^-s，但此类过程的概率相对较低，可能需要非常高的电子束剂量 [23]。

IV. 样品表征

A. 光学光谱学

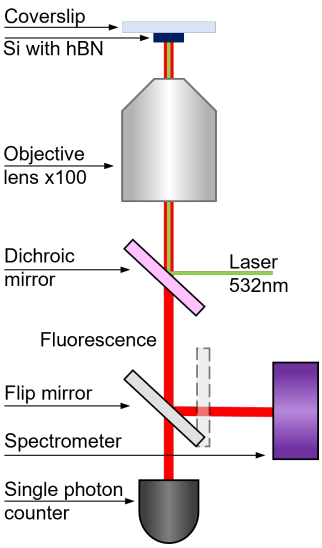

图 1. 用于光谱测量的共聚焦装置示意图。激发光采用 532纳米激光器，通过 Olympus 空气物镜 M Plan Apo 100x/0.95 入射。光致发光经二向色镜收集后，可导入单光子计数器（Perkin-Elmer SPCM，型号 AQRH-14）进行共焦扫描，或导入光谱仪（AndorSR500i）。

鉴于VB^- 缺陷 [17], 众所周知的光谱特征，光学光谱学是表征缺陷生成的一种高效且便捷的工具。

使用配备光谱仪（Andor SR500i）的自制共聚焦装置（图1）测量缺陷的发射光谱。

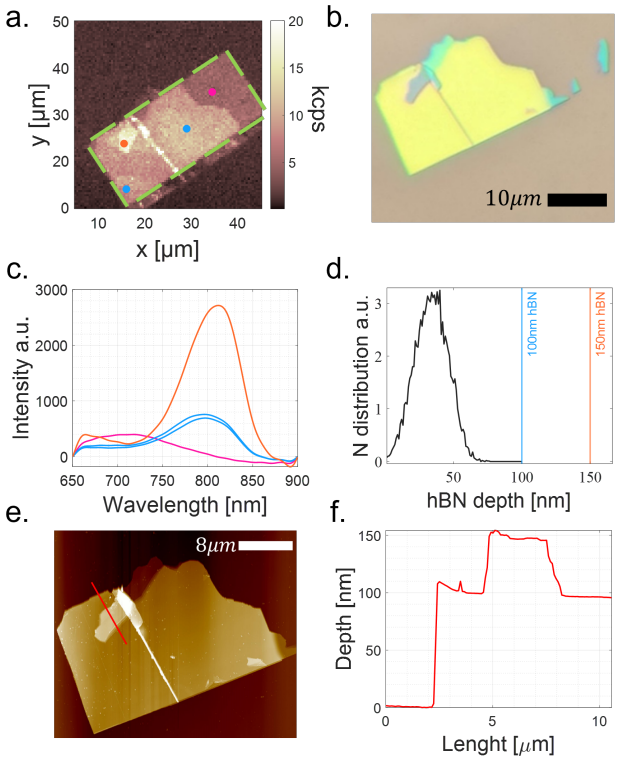

图2. N1薄片。（a）经氮FIB注入处理的薄片的共焦扫描（绿色虚线），点表示进行光谱测量的区域。（b）薄片的显微图像。（c）六方氮化硼两种厚度的光谱特征对比——150纳米（橙色）、100纳米（蓝色），以及作为参考的硅基底（粉色）。（d）SRIM模拟显示能量为12千电子伏时的氮离子深度分布，$\mu = 33.3\ nm$，$\sigma = 12.1\ nm$。（e-f）薄片的AFM扫描，显示相关区域的厚度。

对薄片N1 [施加了均匀注量的氮FIB处理，如图2(a)], 所示。该薄片由厚度不一的区域组成，厚度为 [100-150 nm，通过原子力显微镜（AFM）测得，见图2(e-f)]。聚焦离子束处理采用以下参数：

- 束斑尺寸$0.01\mu m^2$,
- 驻留时间 $1\mu s$,
- 电流为 $10pA$,
- 曝光重复次数为 1k。

这些参数对应的剂量为 $6.25{\cdot}10^{14}cm^{-2}$。光谱测量证实了薄片中 VB^-sin N1 [Figure 2(c)] 的形成。

图中所示的光谱测量数据经过三角滤波器平滑处理，以便于观察。此外，对光谱原始数据相关区域进行了高斯拟合，以估算 VB^-s 的信噪比。有关信噪比计算的更多详情，请参见补充材料 [20]）。

在薄片较厚的区域（150 nm，信噪比 ~20）观察到了最强的光致发光信号和最佳信噪比，相比之下，较薄区域（100 nm，信噪比 ~9）的表现较弱 [见图 2(c)]。虽然硅衬底也有部分区域裸露出来，并呈现出一些光致发光（PL），但从光谱特征中可以看出，这显然与相关的六方氮化硼缺陷无关 [图 2(c)]。

图3(a)展示了使用氧对薄片O2进行的剂量测试实验。该薄片厚度为83 nm，参数如下：能量为12千电子伏，束斑尺寸为 $0.04\mu m^2$，驻留时间为 $1\ \mu s$ 和 $10\ \mu s$，电流为 $30\ pA$，并采用不同的重复次数。光致发光强度随剂量增加而增强；对于相同剂量，不同驻留时间对光致发光强度没有显著影响。

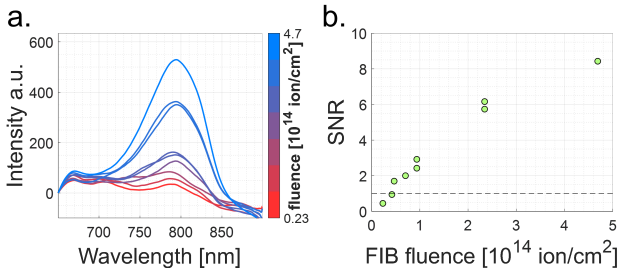

图3. 薄片O2。（a）氧聚焦离子束剂量测试（见色条）的光谱测量结果。（b）不同剂量下VBs光谱信号的信噪比；对于给定的83 nm厚度和注入能量（12千电子伏），信噪比随剂量增加而增大，并开始趋于饱和，但尚未得到证实。

B. 厚度依赖性

SRIM模拟 [图4(b)、图4(d)] 预测，在我们的参数条件下，离子最大穿透深度约为70 nm。因此，对于给定的离子束注量，使用12千电子伏能量时，厚度超过70 nm的薄片为何会表现出更强的光致发光和更高的信噪比，并非显而易见。因此，我们推测这一结果表明，主要是离子沟道效应或次级离子产生了VB^- 缺陷，而不是首次碰撞离子。类似的行为也曾在金刚石中的NV^-s中观察到 [24]，这凸显了SRIM在预测材料中产生的缺陷深度方面的局限性。

对于氮离子聚焦离子束，光致发光强度 [图4(a)] 以及计算信噪比均随薄片厚度而呈现明显差异 [图4(b)]。类似地，氧聚焦离子束注入后的光谱测量 [图4(c)]表明，在相近的聚焦离子束注量下，较厚的薄片O1具有更高的信噪比，约为4；而较薄的薄片O2的信噪比则低于0.5。

图 4 显示，对于较薄的薄片（83 nm），要使 O2 的光致发光强度达到在较厚薄片（114 nm）上测得的 O1 的相同光致发光强度，需要更高的剂量；该光致发光强度为 ~ 250 （采用任意但固定的强度单位）。从图 3(b) 可以看出，较薄薄片所需的注量要增加一个数量级。

以达到与较厚薄片相同的信噪比。

这些结果证实了这样一种观点：简单的SRIM射程模拟无法预测hBN中VB^-的深度，并且可能表明次级离子在产生这些缺陷方面发挥着不可忽视的作用。实际上，对于给定的hBN薄片，在特定束流能量下，若要实现特定的VB^- 浓度，就应根据薄片厚度对注入剂量进行校准，因为与较薄的薄片相比，较厚的薄片所需的离子剂量更低。

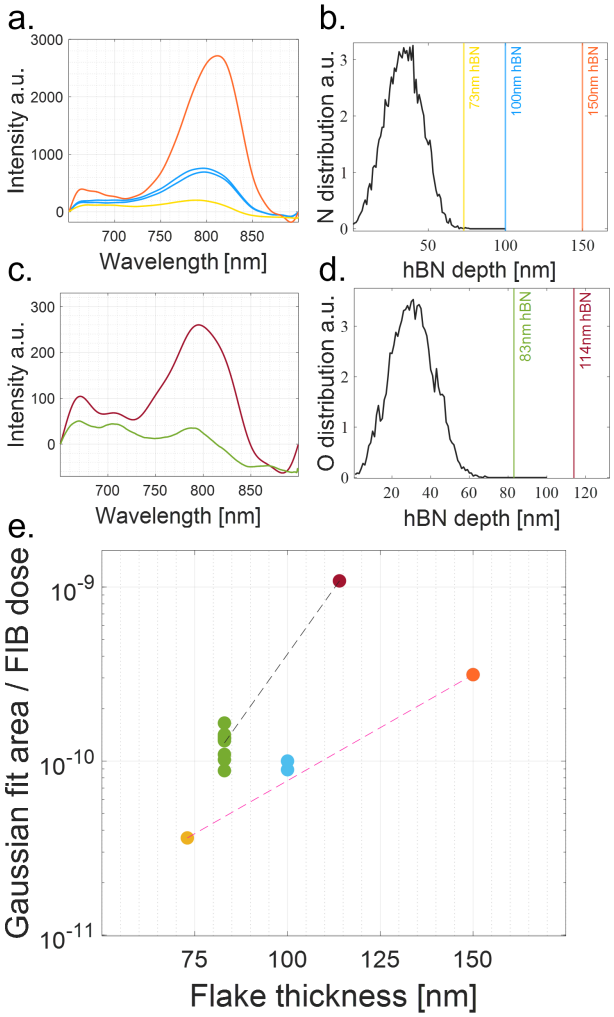

图4。N1薄片（蓝色和橙色）和薄片N2（黄色）、薄片O1（红色）及薄片O2（绿色）。(a) 相近剂量的氮离子聚焦离子束 $\sim 5{\cdot}10^{14} cm^{-2}$的光谱测量对比：薄片越厚，光致发光强度越高。(b) 氮离子在12千电子伏下的SRIM模拟，以及不同薄片厚度的对比。(c) 氧离子聚焦离子束处理后六方氮化硼薄片的光谱测量；在相近剂量$\sim 2{\cdot}10^{13} cm^{-2}$下，较厚的薄片O1的光致发光强度明显高于较薄的薄片O2。(d) 氧离子在能量为12千电子伏时对六方氮化硼的SRIM深度射程模拟，$\mu = 29.9\ nm$, $\sigma = 11.1\ nm$。(e) VB^-s的光谱信号对厚度的依赖关系（除以离子注量）；对于氮和氧这两种离子种类，较厚的薄片均显示出更强的信号（分别以粉色虚线和黑色虚线表示）。

C. 光学探测磁共振

VB⁻与NV⁻一样，是一种具有三重态基态的自旋为1的体系。其产生的零磁场劈裂为 ~3.47 GHz [17, 18]。因此，鉴于其光学响应，可以进行光学探测磁共振（ODMR）测量，以观测并表征VB⁻ 的自旋性质 [25]。

脉冲式光学探测磁共振序列由一个光泵浦脉冲组成，用于将自旋初始化到其 $m_s = 0$态；随后施加频率不断变化的微波（MW）脉冲，最后再施加一个光脉冲以读取自旋。在自旋共振微波频率下， $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 基态之间会发生自旋跃迁，从而抑制荧光。

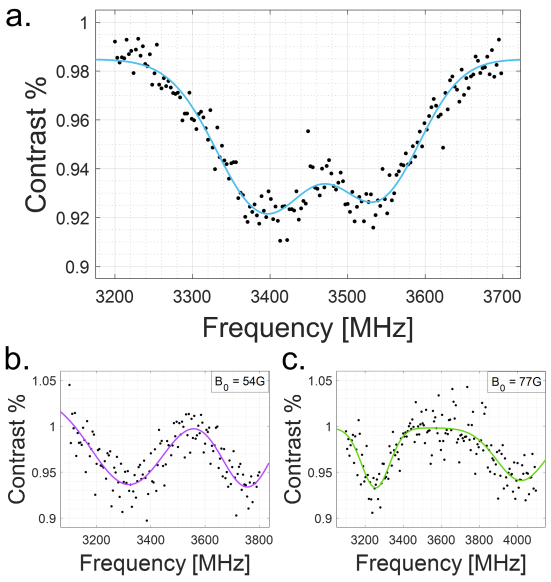

图5. N1薄片在偏置磁场下的光学探测磁共振测量结果，显示了 $m_s = \pm 1$的塞曼位移，这与自由电子预期的 $\gamma = 2.8\ \frac{MHz}{G}$ 一致。(a) 无偏置磁场。(b) 偏置磁场为54 G；(c) 偏置磁场为77 G。

为进行光学探测磁共振，我们使用了 Ω 形共面天线，确保薄片尽可能靠近导电环，以获得更高的有效微波功率（从而实现更强的驱动）。氮离子聚焦离子束注入薄片的零磁场光学探测磁共振测量结果如图 5(a) 所示。外加磁场为 54 高斯和 77 高斯时的光学探测磁共振结果如图 5(b、c) 所示，展示了 $m_s = \pm 1$ 基态自旋之间的线性塞曼分裂。

在氧离子聚焦离子束薄片上也取得了类似结果（见补充材料），不同薄片上的光学探测磁共振对比度随光致发光强度变化，这与不同的 VB⁻ 浓度有关。

V. 总结

总之，我们展示了利用氮和氧离子聚焦离子束注入，在六方氮化硼薄片中形成VB⁻ 缺陷的研究。二维材料中的原子缺陷领域正在迅速发展，在包括传感和光子学在内的各种量子技术中展现出明确的潜在应用前景。然而，目前仍缺乏对稳健制备目标缺陷的工艺和技术进行系统研究，而这正是本文的重点。我们的结果表明，12千电子伏的氧离子和氮离子均能在六方氮化硼薄片中高效形成VB⁻。我们发现，六方氮化硼薄片厚度对工艺成效和可实现的VB⁻ 密度起着关键作用；在给定束流能量下，较薄的薄片需要更高的剂量。此外，我们发现，注入前对薄片进行的清洁工艺非常重要。具体而言，加入成形气体加热步骤或进行简单的热板清洁，对于在六方氮化硼中成功形成VB⁻ 至关重要。

我们还注意到，在某些情况下，可以通过与剥离无关、严格控制且洁净的方法制备薄片 [26, 27]。尽管如此，从块体晶体中剥离仍是一种广泛使用的技术，其优势在于能够获得高质量材料。因此，在实施之前，应仔细考量本文介绍的技术，尤其是清洁工艺。

VI. 致谢

N.B. 感谢欧盟地平线2020研究与创新计划通过资助协议第101070546号（MUQUABIS）和第828946号（PATHOS）提供支持；同时也感谢CIFAR、以色列科学技术部、创新局（项目编号70033）以及ISF（资助编号1380/21和3597/21）提供的部分支持。G.H. 感谢墨尔本研究奖学金的支持。I.A. 感谢澳大利亚研究理事会（CE200100010、FT220100053）以及海军研究全球办公室（N62909-22-1-2028）的经费支持。我们感谢丹麦高等教育与科学署提供经费支持，资助编号为9096-00023B。

[1] A. K. Geim 和 I. V. Grigorieva，《自然》**499**, 419 (2013). [2] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard 和 J. Hone，《自然·纳米技术》**5**, 722 (2010)。

[3] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi 和 A. K. Geim, 《纳米快报》**11**, 2396 (2011), pMID: 21574627, https://doi.org/10.1021/nl200758b. [4] F. Amet, J. R. Williams, A. G. F. Garcia, M. Yankowitz, K. Watanabe, T. Taniguchi 和 D. Goldhaber-Gordon, Phys. Rev. B **85**, 073405 (2012)。[5] Y. Cao, A. Mishchenko, G. L. Yu, E. Khestanova, A. P. Rooney, E. Prestat, A. V. Kretinin, P. Blake, M. B. Shalom, C. Woods, J. Chapman, G. Balakr- ishnan, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, B. A. Piot, M. Potemski, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim 和 R. V. Gorbachev, 《纳米快报》**15**, 4914 (2015), pMID: 26132110, https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00648. [6] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras 和 P. Jarillo-Herrero, 《自然》**556**, 43 (2018)。[7] I. Keren, T. Dvir, A. Zalic, A. Iluz, D. LeBoeuf, K. Watanabe, T. Taniguchi 和 H. Steinberg, 《自然·通讯》**11**, 3408 (2020)。[8] M. T. Greenaway, E. E. Vdovin, D. Ghazaryan, A. Misra, A. Mishchenko, Y. Cao, Z. Wang, J. R. Wallbank, M. Holwill, Y. Khanin, S. V. Morozov, K. Watan- abe, T. Taniguchi, O. Makarovsky, T. M. Fromhold, A. Patan`e, A. K. Geim, V. I. Fal'ko, K. S. Novoselov 和 L. Eaves, Communications Physics **1**, 94 (2018)。[9] G. T. Genov, Y. Ben-Shalom, F. Jelezko, A. Retzker 和 N. Bar-Gill, Phys. Rev. Res. **2**, 23 (2020)。[10] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth 和 M. D. Lukin, Nature Physics **4**, 810 (2008)。[11] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. N¨obauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko 和 J. Wrachtrup, Nature Physics **7**, 459 (2011)。[12] L. M. Pham, D. L. Sage, P. L. Stanwix, T. K. Yeung, D. Glenn, A. Trifonov, P. Cappellaro, P. R. Hemmer, M. D. Lukin, H. Park, A. Yacoby 和 R. L. Walsworth, New Journal of Physics **13**, 045021 (2011)。[13] S. Castelletto 和 A. Boretti, Advanced Photonics **3**, 054001 2021( )。[14] M. Kianinia, S. White, J. E. Fr¨och, C. Bradac 和 I. Aharonovich, ACS Photonics **7**, 2147 (2020), https://doi.org/10.1021/acsphotonics.0c00614. [15] F. F. Murzakhanov, B. V. Yavkin, G. V. Mamin, S. B. Orlinskii, I. E. Mumdzhi, I. N. Gracheva, B. F. Gab- basov, A. N. Smirnov, V. Y. Davydov 和 V. A. Solta- mov, Nanomaterials **11**, 10.3390/nano11061373 (2021)。[16] N.-J. Guo, W. Liu, Z.-P. Li, Y.-Z. Yang, S. Yu, Y. Meng, Z.-A. Wang, X.-D. Zeng, F.-F. Yan, Q. Li, J.-F. Wang, J.-S. Xu, Y.-T. Wang, J.-S. Tang, C.- F. Li 和 G.-C. Guo, ACS Omega **7**, 1733 (2022), https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04564. [17] A. Gottscholl, M. Kianinia, V. Soltamov, S. Orlin- skii, G. Mamin, C. Bradac, C. Kasper, K. Krambrock, A. Sperlich, M. Toth, I. Aharonovich 和 V. Dyakonov, Nature Materials **19**, 540 (2020)。[18] V. Iv´ady, G. Barcza, G. Thiering, S. Li, H. Hamdi, J.- P. Chou, ¨O. Legeza 和 A. Gali, npj Computational Materials **6**, 41 (2020)。

[19] Y. Huang, Y.-H. Pan, R. Yang, L.-H. Bao, L. Meng, H.- L. Luo, Y.-Q. Cai, G.-D. Liu, W.-J. Zhao, Z. Zhou, L.-M. Wu, Z.-L. Zhu, M. Huang, L.-W. Liu, L. Liu, P. Cheng, K.-H. Wu, S.-B. Tian, C.-Z. Gu, Y.-G. Shi, Y.-F. Guo, Z. G. Cheng, J.-P. Hu, L. Zhao, G.-H. Yang, E. Sutter, P. Sutter, Y.-L. Wang, W. Ji, X.-J. Zhou, and H.-J. Gao, 《自然·通讯》**11**, 2453 (2020). [20] S. Material, [21] R. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope; 3rd ed* 2011 (施普林格,). [22] R. Egerton, P. Li, and M. Malac, 《微米》**35**, 399 (2004). [23] J. Kotakoski, C. H. Jin, O. Lehtinen, K. Suenaga, and A. V. Krasheninnikov, Phys. Rev. B **82**, 113404 (2010). [24] D. M. Toyli, C. D. Weis, G. D. Fuchs, T. Schenkel, and D. D. Awschalom, 《纳米快报》**10**, 3168 (2010), pMID: 20698632, https://doi.org/10.1021/nl102066q. [25] S. Baber, R. N. E. Malein, P. Khatri, P. S. Keat- ley, S. Guo, F. Withers, A. J. Ramsay, and I. J. Lux- moore, 《纳米快报》**22**, 461 (2022), pMID: 34958574, https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04366. [26] M. Gao, J. Meng, Y. Chen, S. Ye, Y. Wang, C. Ding, Y. Li, Z. Yin, X. Zeng, J. You, P. Jin, and X. Zhang, J. Mater. Chem. C **7**, 14999 (2019). [27] M. Jana and R. N. Singh, Interna- tional Materials Reviews **63**, 162 (2018), https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1322833.

VII. 附录A-热板

如稿件中所述，部分样品使用简易热板进行清洁，温度设为 $400°C$，持续 15 分钟。

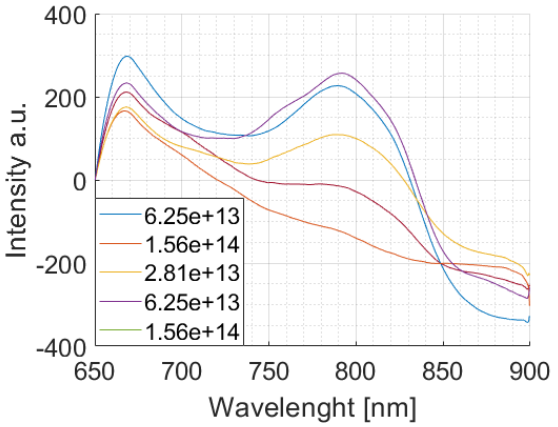

图 6. 薄片 N3 剂量测试，改变通量，范围为$10^{13} \sim 10^{14} cm^{-2}$

图 6 中聚焦离子束照射区域的光谱特征表明，薄片 N3 中形成了 VB^{-}s。热板清洁工艺未能去除薄片中的所有污染物，因此在波长低于 $700\ nm$ 时仍可观察到一些荧光，这与经过成形气体退火的薄片类似。我们推测污染物可能是在扫描电子显微镜成像过程中引入的，但尚未对此进行充分测试。

VIII. 附录 B - 数据平滑与信噪比

为清晰显示光谱测量结果，我们按照以下方式使用三角滤波器对原始数据进行了平滑处理：

$$S(\lambda) = \frac{\sum_{-\lfloor \frac{w}{2} \rfloor}^{\lfloor \frac{w}{2} \rfloor} (\lceil \frac{w}{2} \rceil - |m|) Y(\lambda + m \cdot \Delta\lambda)}{w + 2 \cdot \sum(w - j)} \quad (2)$$

其中，$S(\lambda)$ 为平滑处理后的信号，$\Delta\lambda$ 为波长增量，$Y(\lambda)$ 为原始信号，w 为滤波器的平滑尺寸。随后，为了估算信噪比（SNR），根据以下公式对光谱测量的原始数据进行拟合，并从拟合结果中提取高斯形状（如图 7 所示）：

$$fit = A \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) + m \cdot x + C \quad (3)$$

排除低于 $650\ nm$ 的数据点，因为在数据采集过程中使用了该波长的低通滤波器。

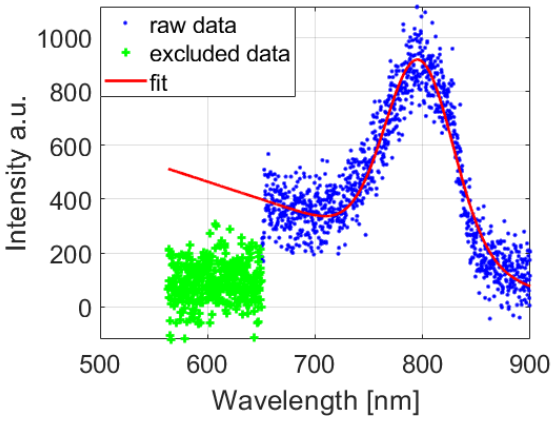

图7. N1薄片的光谱测量，以及对以下模型的拟合：$A \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda-\mu)^2}{2\cdot\sigma^2}\right) + m \cdot x + C$ ———

最后，对于信噪比的计算，高斯函数曲线下的面积与拟合均方根误差（σ_{RMSE}）之间的比值，如下所示：

$$SNR = \frac{A \cdot \int \exp\left(-\frac{(\lambda-\mu)^2}{2\cdot\sigma^2}\right) d\lambda}{\sigma_{RMSE}^2} \quad (4)$$

IX. 附录C - 电子辐照

曾有少数尝试使用不同能量的电子辐照来制造 VB^-s，采用了两种不同技术：电子束（100 keV）和透射电子显微镜（300 keV），如图 8 和图 9 所示。正如光谱测量结果（图 8.c 和 9.c）所示，无论是否进行退火处理，这些尝试都未能成功。

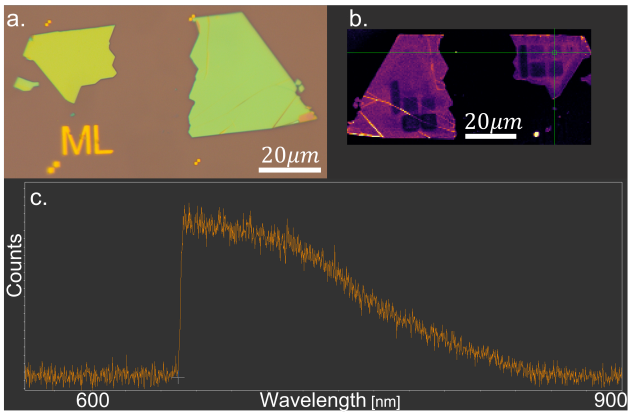

图8。两片经过电子束剂量测试的薄片，剂量范围为 $10^{17} cm^{-2}$ 至 $10^{19} cm^{-2}$，能量为100 keV。（a）薄片的显微镜图像；（b）辐照后薄片荧光的共焦扫描；（c）薄片上暴露区域的光谱波长。

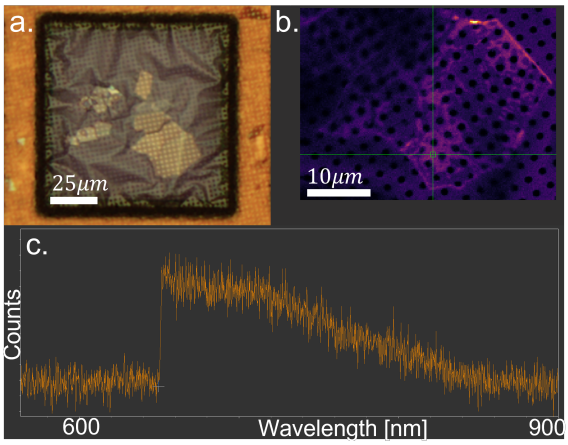

图9。在300 keV下进行了从 $10^{19} cm^{-2}$ 到 $10^{22} cm^{-2}$ 的透射电子显微镜剂量测试的两片薄片。(a) 薄片的显微镜图像 (b) 辐照后薄片荧光的共焦扫描。(c) 薄片暴露区域的光谱波长。

X. 附录D——离子注入

曾尝试使用商用（半导体行业）离子注入设备（Innovion Corp.）通过离子注入创建 VB^-s。正如图 10.b 所示，该尝试未成功，但还需注意，在这种情况下，薄片在离子处理前未得到适当清洁。

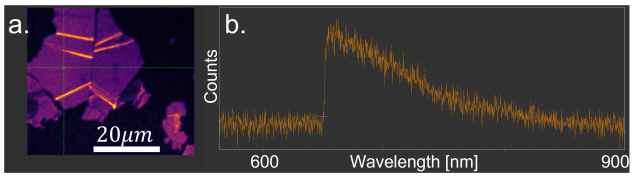

图10. 两片经过均匀注量离子束 $10^{14}cm^{-2}$ 照射（能量为40千电子伏）的薄片。(a) 共焦扫描。(b) 对薄片进行光谱测量

第十一. 附录E- 光学探测磁共振

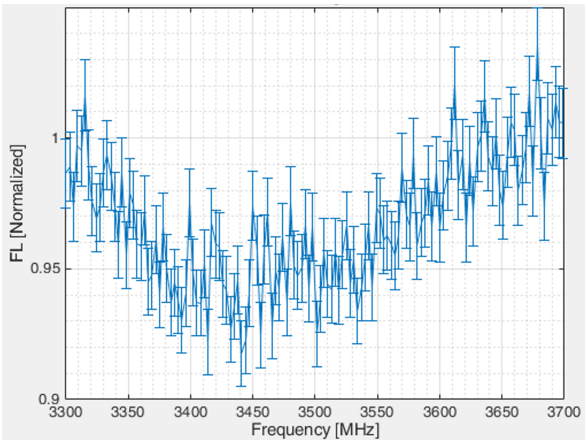

图11. 薄片O1，无偏置磁场下的光学探测磁共振测量