

硼氢协同掺杂 Ib 型金刚石大单晶的高温高压合成与电学性能研究

李勇 李宗宝 宋谋胜 王应 贾晓鹏 马红安

Synthesis and electrical properties study of Ib type diamond single crystal co-doped with boron and hydrogen under HPHT conditions

Li Yong Li Zong-Bao Song Mou-Sheng Wang Ying Jia Xiao-Peng Ma Hong-An

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 118103 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.118103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压熔渗生长法制备金刚石聚晶中碳的转化机制研究

[Research on mechanism of carbon transformation in the preparation of polycrystalline diamond by melt infiltration and growth method under high pressures](#)

物理学报.2016, 65(6): 068101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068101>

高温高压下氮氢协同掺杂对 {100} 晶面生长宝石级金刚石的影响

[Effects of nitrogen and hydrogen co-doped on {100}-oriented single diamond under high temperature and high pressure](#)

物理学报.2015, 64(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.228101>

温度对 Ib 型和 IIa 型金刚石大单晶 (100) 表面特征的影响

[Effect of temperature on the \(100\) surface features of type Ib and type IIa large single crystal diamonds](#)

物理学报.2015, 64(19): 198103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198103>

添加 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 合成氢掺杂金刚石大单晶及其表征

[Crystal growth and characterization of hydrogen-doped single diamond with \$\text{Fe}\(\text{C}_5\text{H}_5\)_2\$ additive](#)

物理学报.2015, 64(12): 128101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128101>

高质量高取向 (100) 面金刚石膜的可控性生长

[Preparation of the high-quality highly \(100\) oriented diamond films with controllable growth](#)

物理学报.2015, 64(2): 028101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.028101>

硼氢协同掺杂Ib型金刚石大单晶的高温高压合成与电学性能研究*

李勇¹⁾³⁾ 李宗宝^{1)†} 宋谋胜¹⁾ 王应¹⁾ 贾晓鹏²⁾ 马红安²⁾

1)(铜仁学院物理与电子工程学院, 铜仁 554300)

2)(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

3)(铜仁市文化科技产业创新研究中心, 铜仁 554300)

(2016年2月17日收到; 2016年3月9日收到修改稿)

在压力6.0 GPa和温度1600 K条件下, 利用温度梯度法研究了(111)晶面硼氢协同掺杂Ib型金刚石的合成. 傅里叶红外光谱测试表明: 氢以 sp^3 杂化的形式存在于所合成的金刚石中, 其对应的红外特征吸收峰位分别位于 2850 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处. 此外, 霍尔效应测试结果表明: 所合成的硼氢协同掺杂金刚石具有p型半导体材料特性. 相对于硼掺杂金刚石而言, 由于氢的引入导致硼氢协同掺杂金刚石电导率显著提高. 为了揭示硼氢协同掺杂金刚石电导率提高的原因, 对不同体系进行了第一性原理理论计算, 计算结果表明其与实验结果符合. 该研究对金刚石在半导体领域的应用有重要的现实意义.

关键词: 金刚石, 协同掺杂, 高温高压, 电导率

PACS: 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.65.118103

1 引言

金刚石是一种集物理、化学、机械等诸多优异特性为一体的极限功能材料, 并且有着极其广泛的用途^[1-6]. 此前利用较多的是金刚石高硬度、高热导率和优异的光学性能. 然而, 由于金刚石自身的独特性能使得其可以用在高温、高压、强酸强碱、强辐射等极端恶劣的环境中, 这是传统半导体材料所不能替代的. 因此, 开拓金刚石的半导体性能是一项极其重要的任务.

通常情况下, 人工合成的金刚石内部含有单原子替代的氮杂质(C心氮)且表现为绝缘体(5.4 eV). 然而, 磷、硫、氮均不能作为金刚石良好的供体元素而赋予金刚石n型半导体特性, 原因在于这些杂质元素在金刚石中均处于深能级^[7,8], 这也是国际

范围内金刚石领域至今尚未攻克的一个难题. 硼原子由于最外层比碳原子少一个电子, 当硼掺入到金刚石中其可以产生一个浅能级以至于金刚石具有p型半导体性质, 甚至硼掺杂金刚石在一定温度下呈现出超导体特性(T_c 约2.3 K)^[9-11]. 然而, 高温高压条件下所合成的低浓度硼掺杂金刚石的电阻率非常高. 当对金刚石进行重硼掺杂时, 硼掺杂金刚石的电导率尽管会得到提升, 但是同时也会严重影响金刚石自身的机械、光学等特性^[12]. 因此, 通过单一元素掺杂的方法获得具有优异特性的金刚石半导体材料是极其困难的.

理论研究表明: 协同掺杂或许是一种有效提高宽禁带半导体材料电学性能的方法^[13]. 而且对氢在传统半导体中的复杂作用已经进行了大量的研究, 结果表明氢可以与半导体中的缺陷相互作用并能有效地调节其电输运性能^[14,15].

* 国家自然科学基金(批准号: 51172089)、贵州省教育厅自然科学基金重点项目(批准号: KY[2013]183)和贵州省科技厅联合基金项目(批准号: LH[2015]7232, LH[2015]7233)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zongbaoli1982@163.com

因此, 研究硼氢协同掺杂金刚石的高温高压合成与其电学性能具有重要意义. 本文研究了(111)晶向硼氢协同掺杂金刚石大单晶的高温高压合成, 霍尔效应(Hall effect)测试结果表明: 在合成体系中硼添加量一定的前提下, 硼氢协同掺杂金刚石的电导率相对于硼掺杂金刚石的电导率提高了近100倍. 为了从微观结构上揭示氢对金刚石电导率的影响机理, 本文借助第一性原理对其进行了理论计算, 理论计算结果和实验测试结果相符合.

2 实验与计算

金刚石结晶实验在国产六面顶(SPD-6×1200)上进行, 结晶组装如图1所示. 实验合成温度根据Pt6%Rh-Pt30%Rh热电偶测定的输入功率与温度之间的关系曲线进行标定; 合成压力根据铈、钽和铊的高压相变点所建立的油压与腔体内部压力的定标曲线进行标定. 金刚石合成实验选用纯度为99.9%高纯石墨作为碳源; 氢化锂(LiH)和单质硼(B)按照一定的比例(与 $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ 触媒的重量比)添加到合成体系中. 选用粒度约0.6 mm的金刚石作为晶种, 高质量的(111)面作为晶体生长面. 合成实验结束后, 将样品放到沸腾的王水中处理1 h, 以保证所合成的金刚石表面无残留杂质. 最后, 对洁净的金刚石样品进行傅里叶红外光谱(FTIR)测试和霍尔效应测试.

基于密度泛函理论方法, 采用平面波超软赝势方法, 所有的自旋体系均采用VASP软件进行计算.

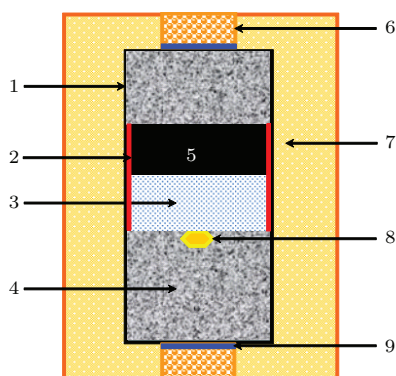


图1 (网刊彩色) 金刚石生长组装置示意图 1, 石墨管; 2, 绝缘管; 3, 触媒; 4, 陶瓷堵头和盖; 5, 碳源; 6, 导电钢圈; 7, 叶蜡石; 8, 晶种; 9, 铜片

Fig. 1. (color online) The schematic diagram of the cell for diamond growth: 1, Graphite heater; 2, insulation tube; 3, metal catalyst; 4, ceramic cylinder and cover; 5, carbon source; 6, conductive ring; 7, pyrophyllite; 8, seed crystal; 9, copper sheet.

计算中, 采用广义梯度近似Perdew-Burke-Ernzerhof方法处理电子间的交换关联能. 在倒格矢空间, 计算采用的平面波截断能为400 eV, Monkhorst-Pack特殊 K 点为 $4 \times 4 \times 4$. 在晶格中, 所有掺杂B/N和H原子均讨论了替位掺杂及晶隙掺杂形式. 为得到最佳掺杂位置, 采用形成能对不同掺杂进行了讨论, 其公式为

$$E_{\text{form}} = E(\text{doped}) - E(\text{pure}) - m \cdot \mu_{\text{N}} - n \cdot \mu_{\text{B}} + \nu \cdot \mu_{\text{C}},$$

其中, E 为体系总能量; μ 为原子能量; m , n 和 ν 为掺杂替位原子数.

3 结果与讨论

金刚石合成实验是在固定的温度1600 K和压力6.0 GPa下进行的, 所合成的晶体如图2所示. 从图2中可以看到: 金刚石样品(a), (b)和(c)均是(111)为主晶面八面体形貌, 而(100)晶面非常小甚至已消失. 样品(a)呈现为典型的黄色, 其颜色是由于合成体系中难以避免的氮杂质进入金刚石造成的. 当合成体系中引入硼时, 所合成的金刚石颜色有所加深, 如图2(b)所示. 然而, 当合成体系中在硼添加量不变的前提下同时添加氢化锂, 所合成

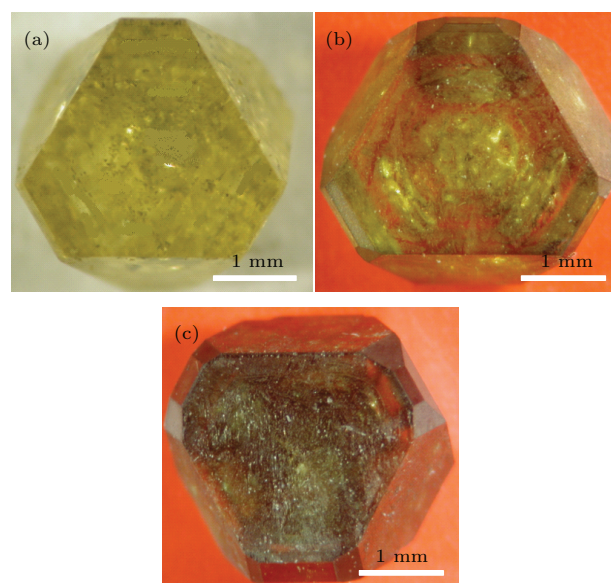


图2 (网刊彩色) $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -C体系中所合成金刚石的形貌 (a) 无添加剂; (b) 添加0.06 wt.% 硼粉; (c) 添加0.06 wt.% 硼粉和0.1 wt.% LiH粉

Fig. 2. (color online) The optical imaging of the diamond obtained from $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ -C system: (a) Without any additive; (b) with 0.06 wt.% B additive; (c) with 0.06 wt.% B and 0.1 wt.% LiH additives.

的金刚石颜色变得略微发黑, 如图 2(c) 所示. 从晶体生长机理角度讲, 金刚石在温度相对较高的生长环境中时 (111) 晶面生长速度较慢, 而 (100) 晶面生长较快. 随着晶体生长的进行, 晶体最终保留下来较大的 (111) 晶面, 而 (100) 晶面较小甚至消失. 当然, 金刚石在相对较低的温度环境中生长时, 结果与高温时相反.

众所周知, FTIR 是一种有效、无损伤的分析金刚石中杂质存在的手段 [16], 为了研究金刚石样品中氢与碳元素的化学键结构, 我们对样品 (b) 和 (c) 进行了 FTIR 测试, 结果如图 3 所示. 从图中可以看到, 谱线 (b) 和 (c) 中位于 1130 cm^{-1} 和 1344 cm^{-1} 两处都有峰出现, 这两个峰是典型 Ib 型金刚石中 C 心氮的吸收峰. 值得注意的是在谱线 (c) 中位于 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现了另外两个吸收峰, 这两个峰是分别由 sp^3 杂化的碳氢反拉伸振动 ($-\text{CH}_2$) 和碳氢拉伸振动 ($-\text{CH}_2-$) 引起的, 并且这两个吸收峰在谱线 (b) 中并没有发现, 这说明氢已进入到金刚石 (c) 中 [17–19]. 根据 FTIR 测试结果, 金刚石样品中的氮浓度可以按照下面公式计算 [20]:

$$\begin{aligned} & \text{Nitrogen concentration (ppm)} \\ &= \mu(1130\text{ cm}^{-1})/\mu(2120\text{ cm}^{-1}) \times 5.5 \times 25, \end{aligned}$$

其中 $\mu(1130\text{ cm}^{-1})$ 和 $\mu(2120\text{ cm}^{-1})$ 分别为 1130 cm^{-1} 处峰的吸收强度和 2120 cm^{-1} 处峰的斜率. 为了减小测量误差, 每个样品均测试 5 个点, 氮浓度为 5 个点处的计算平均值, 对应样品 (b) 和 (c) 的计算值分别为 330 ppm 和 230 ppm, 很显然这两个值均低于普通 Ib 型金刚石中的氮浓度 (约 400 ppm), 这可能是由于硼和氢均能抑制金刚石中氮的进入 [21]. 另外, 此前的研究工作表明, 锂元素未进入到金刚石中 [22].

为了研究氢对硼掺杂金刚石电学性能的影响, 室温条件下对金刚石样品进行了霍尔效应测试, 测试结果如表 1 所列. 显然, 晶体 (a) 电阻率大于 $10^{15}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 即其为绝缘体, 然而晶体 (b) 和 (c) 都具有 p 型半导体材料特性. 此外, 可以观察到 (111) 晶向的晶体 (b) 和 (c) 样品二者之间的霍尔迁移率相差不大, 但是硼氢协同掺杂金刚石 (c) 的载流子浓度较硼掺杂金刚石 (b) 的载流子浓度提高了两个数量级且电阻率也下降了约 100 倍, 这说明卷入到金刚石中的氢对硼掺杂金刚石电输运性的调整起

了关键作用.

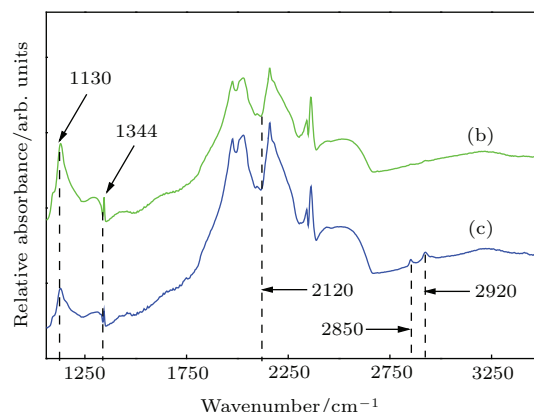


图 3 (网刊彩色) $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}\text{-C}$ 体系中所合成金刚石的红外吸收光谱 (b) 添加 0.06 wt.% 硼粉; (c) 添加 0.06 wt.% 硼粉和 0.1 wt.% LiH 粉

Fig. 3. (color online) FTIR measurements of the diamond obtained from $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}\text{-C}$ system (b) with 0.06 wt.% B additive and (c) with 0.06 wt.% B and 0.1 wt.% LiH additives.

表 1 金刚石样品室温条件下的电学性质, (a) 无添加剂, (b) 添加 0.06 wt.% 硼粉, (c) 添加 0.06 wt.% 硼粉和 0.1 wt.% LiH 粉

Table 1. The electrical properties of the samples measured at room temperature, (a) without any additive, (b) with 0.06 wt.% B additive and (c) with 0.06 wt.% B and 0.1 wt.% LiH additives.

样品	电阻率 $/\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$	载流子 浓度/ cm^{-3}	迁移率 $/\text{cm}^{-2}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	类型
(a)	$> 10^{15}$	—	—	—
(b)	4.04×10^7	1.21×10^6	1210	p
(c)	7.50×10^5	1.24×10^8	740	p

为了分析硼氢协同掺杂金刚石电导率显著提升的机理, 我们利用第一性原理分别计算了 B/N 在协同掺杂金刚石中不同位置时的形成能, 结果如表 2 所列, 从中可以看到硼氢协同掺杂合成金刚石为吸热反应. 由于 B 和 N 最近邻且在晶格间隙位置时具有最低的形成能 1.039 eV, 因此, BN@ 间隙是最佳位置. 在此基础上, 我们又计算了氢在金刚石中的位置, 计算结果表明: 作为最小原子的氢与碳原子的形成能为 -1.4973 eV , 而与 BN 结构中的 N 的结合能为 -1.5251 eV , 这预示着金刚石中可能存在氮氢键. 由于合成体系中 LiH 的添加量非常少, 可能导致进入到金刚石中氢的量也非常少, 进而导致氮氢键非常弱以至 FTIR 光谱中无明显的对应吸收峰出现.

表2 不同掺杂形式下的形成能, BN表示B和N最近邻结构, B-N表示B和N非最近邻结构
 Table 2. The formation energies E_{form} of different doped diamond. BN represented that both B and N atoms were the closest, B-N represented that B and N atoms were not the adjacent in diamond structure.

E_{form}	B/N codoped			
	BN@C	B-N@C	BN@Vacancy	B-N@Vacancy
	3.696	5.297	1.039	2.344
E_{form}	H doped BN@Vacancy			
	H1	H2	H3	H4
	1.4359	-0.5077	-1.5251	-1.4973

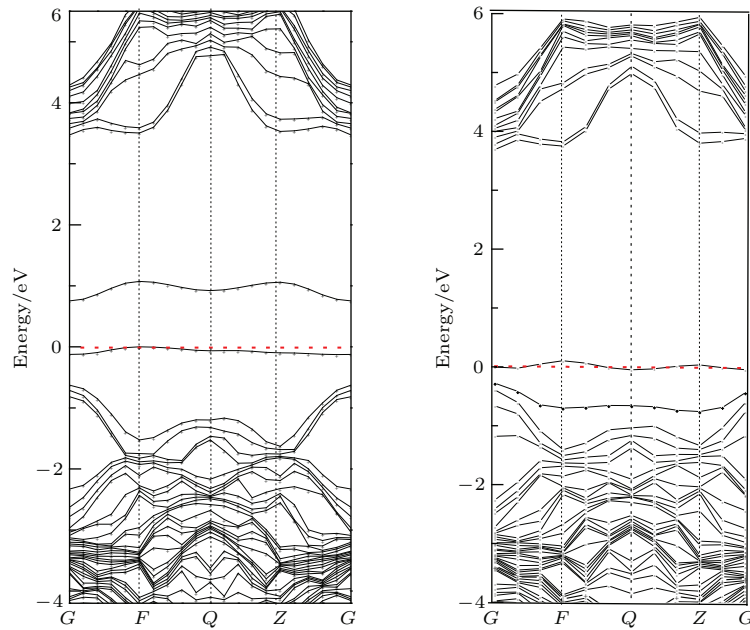


图4 金刚石能带结构 左侧的为硼与氮协同掺杂, 右侧的为硼、氢、氮协同掺杂

Fig. 4. The band structures of the diamond: The left is B and N co-doped while the right is B, N and H doped ones.

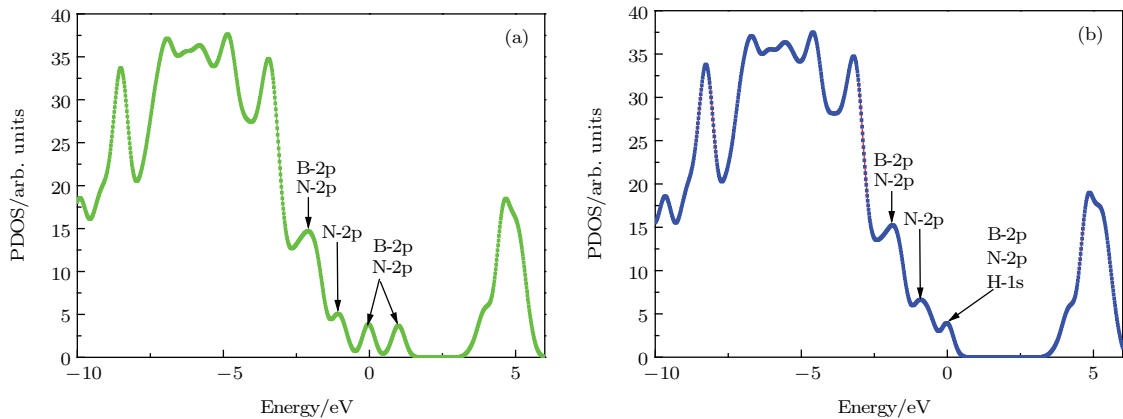


图5 金刚石态密度 (a) 为硼与氮协同掺杂; (b) 为硼、氢、氮协同掺杂

Fig. 5. The partial density of states of diamonds: (a) was B and N co-doped while (b) was B, N and H co-doped ones.

为讨论体系中H原子掺杂的协同作用, 计算了H协同B/N掺杂金刚石晶体的能带和态密度, 分别如图4和图5所示. 从图4可以看出, 在忽略杂质能级的情况下, 掺杂后金刚石晶体的能带均明显变窄, 且在禁带中均出现两条明显的杂质能级. 杂质能级的出现可以有效减小电子和空穴对的复合, 从而提高导电率. 对于H原子掺杂的影响, 通过对比图4左图和右图可以看出, 随着H原子的晶隙掺杂, 费米面发生明显上移, 从而使杂质能级与价带顶发生交叠, 在减小禁带宽度的同时利于电子的跃迁, 能够有效提高导电率. 与此同时, 通过对图5中H掺杂前后体系的态密度的对比可以看出: 体系禁带中的杂质能级主要源自于N/B-2p态的贡献, 且二者发生明显的交叠并在费米面附近发生劈裂; 由于H原子的协同效应, 2p态的劈裂现象消失, 并向低能级方向发生移动, 从而提高了价带顶.

4 结 论

在压力6.0 GPa、温度1600 K合成条件下, 于Fe₆₄Ni₃₆-C体系中通过添加硼粉和氢化锂粉成功合成了硼氢协同掺杂金刚石大单晶. 在合成的协同掺杂金刚石中, 氢以sp³杂化形式出现且对应的红外吸收光谱分别位于2850 cm⁻¹和2920 cm⁻¹处. 金刚石中的氮浓度随着硼和氢的进入而降低. 硼氢协同掺杂金刚石与硼掺杂金刚石的霍尔迁移率相差不大, 但是硼氢协同掺杂金刚石的载流子浓度和电导率比硼掺杂金刚石的载流子浓度和电导率提高了近100倍. 理论计算结果表明, 氢的引入改变了硼掺杂金刚石的能带结构和态密度.

参考文献

- [1] Li L, Xu B, Li M S 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 937
- [2] Li Y, Feng Y G, Jin H, Jia X P, Ma H A 2015 *J. Synthetic Crystal* **44** 2984 (in Chinese) [李勇, 冯云光, 金慧, 贾晓鹏, 马红安 2015 人工晶体学报 **44** 2984]
- [3] Fang C, Jia X P, Chen N, Zhou Z X, Li Y D, Li Y, Ma H A 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 128101 (in Chinese) [房超, 贾晓鹏, 陈宁, 周振翔, 李亚东, 李勇, 马红安 2015 物理学报 **64** 128101]
- [4] Li Y, Zhou Z X, Guan X M, Li S S, Wang Y, Jia X P, Ma H A 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 028101
- [5] Yan B M, Jia X P, Qin J M, Sun S S, Zhou Z X, Fang C, Ma H A 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048101 (in Chinese) [颜丙敏, 贾晓鹏, 秦杰明, 孙士帅, 周振翔, 房超, 马红安 2014 物理学报 **63** 048101]
- [6] Li Y, Jia X P, Song M S, Ma H A, Zhou Z X, Fang C, Wang F B, Chen N, Wang Y 2015 *Modern Phys. Lett. B* **29** 1550162
- [7] Kalish R, Reznik A, Uzan-Saguy C, Cytermann C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 757
- [8] Miyazaki T, Okushi H 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 323
- [9] Chrenko R M 1973 *Phys. Rev. B: Solid State* **7** 4560
- [10] Ma Y M, Tse John S, Cui T, Klug Dennis D, Zhang L J, Xie Y, Niu Y L, Zou G T 2005 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **72** 014306
- [11] Ekimov E A, Sidorov V A, Bauer E D, Mel'nik N N, Curro N J, Thompson J D, Stishov S M 2004 *Nature* **428** 542
- [12] Zhang J Q, Ma H A, Jiang Y P, Liang Z Z, Tian Y, Jia X 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 283
- [13] Katayama Yoshida H, Nishimatsu T, Yamamoto T, Orita N 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 890
- [14] Chevallier J, Theys B, Lussonand A, Grattapain C, Deneuve A, Geeraert E 1998 *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Phys.* **58** 7966
- [15] Lombardi E B, Mainwood A, Osuch K 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 490
- [16] Zou Y G, Liu B B, Yao M G, Hou Y Y, Wang L, Yu S D, Wang P, Cui T, Zou G T, Sundqvist B, Wang G R, Liu Y C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5172 (in Chinese) [邹永刚, 刘冰冰, 姚明光, 侯元元, 王霖, 于世丹, 王鹏, 崔田, 邹广田, Sundqvist B, 王国瑞, 刘益春 2007 物理学报 **56** 5172]
- [17] Coudberg P, Catherine Y 1987 *Thin Solid Films* **146** 93
- [18] Mcnamara K M, Williams B E, Gleason K K, Scruggs B E 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 2466
- [19] Field J E 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* vol. 36-41 (London: Academic) p81
- [20] Liang Z Z, Jia X P, Ma H A, Zang C Y, Zhu P W, Guan Q F, Kanda H 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1932
- [21] Ma L Q, Ma H A, Xiao H Y, Li S S, Li Y, Jia X P 2010 *Chin. Sci. Bull.* **55** 677
- [22] Li Y, Jia X P, Hu M H, Liu X B, Yan B M, Zhou Z X, Zhang Z F, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058101

Synthesis and electrical properties study of Ib type diamond single crystal co-doped with boron and hydrogen under HPHT conditions*

Li Yong¹⁾³⁾ Li Zong-Bao^{1)†} Song Mou-Sheng¹⁾ Wang Ying¹⁾
Jia Xiao-Peng²⁾ Ma Hong-An²⁾

1) (Physical and Applied Engineering Department, Tongren University, Tongren 554300, China)

2) (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

3) (Institute of Cultural and Technological Industry Innovation of Tongren, Tongren 554300, China)

(Received 17 February 2016; revised manuscript received 9 March 2016)

Abstract

Diamond is well known for its excellent properties, such as its hardness, high thermal conductivity, high electron and hole mobility, high breakdown field strength and large band gap (5.4 eV), which has been extensively used in many fields. However, its application in semiconductor area needs to be further understood, because it is irreplaceable by conventional semiconductor materials, especially in the extreme working conditions. In order to obtain diamond semiconductor with excellent electrical performances, diamond crystals co-doped with boron (B) and hydrogen (H) are synthesized in an FeNi-C system by temperature gradient growth at pressure 6.0 GPa and temperature 1600 K. Fourier infrared spectra measurements displayed that H is the formation of sp^3 CH₂-antisymmetric and sp^3 -CH₂-symmetric vibrations in the obtained diamond. Furthermore, the corresponding absorption peaks of H element are located at 2920 cm⁻¹ and 2850 cm⁻¹, respectively. Hall effects measurements demonstrated that the co-doped diamond exhibited that p-type material semiconductor performance, and the conductivity of the co-doped diamond is significantly enhanced comparing to compared with the conductivity of the B-doping diamond. The results indicated that the Hall mobility mobilities is nearly equivalent between B-doped and co-doped diamond crystals are nearly equivalent, while the concentrations of the carriers and conductivity of the co-doped diamonds are higher than those of the B-doped diamond crystals. It is also noticed that the nitrogen concentration of the co-doped diamond decreases obviously, when the H and B are introduced into the diamond structure. Additionally, the change of the conductivity is investigated by first-principles calculation. In the B-doping diamond, two impurity levels are located in the forbidden band with small gaps. These impurity states above the Fermi level can trap the photo-excited electrons, while those below Fermi level can trap the photo-excited vacancies, improving the transfer of the photo-excited carriers to the reactive sites. With the H co-doped diamond, the two impurity states moved to the valance band maximum and merged into each other, which extends the valance band and improves the charge transfer efficiency. From the perspective of energy band, for the co-doped of B and N atoms co-doped diamond, the impurity states are contributed by N/B-2p states while the overlap and splitting of N/B-2p in the band gap appeared. For the H co-doped diamond, the splitting of the N/B-2p states vanishes and shifts to the lower energy level, which was due to the fact that the excess charge transferred from N to H. The calculation results above are in qualitatively agreement with experimental results. We hope that this investigation would be meaningful for the application of diamond in semiconductor field.

Keywords: diamond, co-doped, high pressure and high temperature, conductivity

PACS: 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.65.118103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172089), Natural Science Foundation of Guizhou Province Education Department, China (Grant No. KY[2013]183) and the Natural Science Foundation of Guizhou Province Science and Technology Agency, China (Grant Nos. LH[2015]7232, LH[2015]7233).

† Corresponding author. E-mail: zongbaoli1982@163.com